

บทที่ 2

กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ (The first law of Thermodynamics)

2.1 กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ (The first law of Thermodynamics)

ในระหว่างปี ค.ศ.1840-1849 J.P.Joule ได้สร้างอุปกรณ์ขึ้นเพื่อทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างงานทางกลศาสตร์กับพลังงานความร้อนทั้งนี้เพราะมีความเชื่อว่าพลังงานสามารถเปลี่ยนจากพลังงานรูปหนึ่งไปเป็นพลังงานอีกรูปหนึ่งได้และอาศัยกฎการทรงพลังงาน (the principle of conservation of energy) และ joule ได้ค้นพบว่า ถ้า w เป็นงานทางกลศาสตร์ที่กระทำกับระบบทางอุณหพลศาสตร์จะมีปริมาณความร้อน Q เกิดขึ้น และถ้างานอยู่ในหน่วยของจูล ความร้อนอยู่ในหน่วยคาลอรี จะได้ความสัมพันธ์ที่ว่า

$$w = 4.186 Q \text{ คาลอรี}$$

หรือ

$$w = 778 Q \text{ ฟุต-ปอนด์}$$

หรืออาจเขียนเป็นสูตรทั่วไปได้ดังนี้

$$w = JQ \text{ -----(2.1)}$$

เมื่อ w คือ งานทางกลศาสตร์ที่ระบบทำได้หรืองานที่กระทำกับระบบ J คือ สมมูลกลความร้อนของจูลน์ และ Q คือ ปริมาณความร้อน

แต่ในทางปฏิบัติเมื่อมีความร้อนไหลเข้าสู่ระบบแล้ว ความร้อนทั้งหมดนั้นไม่ได้เปลี่ยนไปเป็นงานทั้งหมดเสมอไป ส่วนหนึ่งของความร้อนจะไปเพิ่มพลังงานภายในของระบบให้สูงขึ้น ส่วนที่เหลือของความร้อนจะเปลี่ยนรูปเป็นงานที่ระบบทำได้

ถ้าให้ dq เป็นปริมาณความร้อนน้อยๆ ที่ไหลเข้าสู่ระบบ

dw เป็นปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนไปเป็นงานปริมาณน้อยๆ

du เป็นพลังงานภายในของระบบ (ของโมเลกุลของสารตัวกลาง) ที่เพิ่มขึ้นเป็นปริมาณน้อยๆ

ทั้งสามปริมาณมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$dQ = du + dw \quad \text{-----}(2.2)$$

สมการ (2.2) นี้เป็นสมการที่แสดงถึงกฎการทรงพลังงานนั่นเอง และอยู่ในรูปของดิฟเฟอเรนเชียล (Differentials) ของปริมาณต่างๆ ดังกล่าว และสมการ (2.2) นี้เรียกว่า กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ ซึ่งกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ก็เป็นไปตามกฎการทรงพลังงาน นอกจากนี้กฎข้อที่หนึ่งยังสามารถเขียนได้หลายแบบ เช่น

$$Q = u_2 - u_1 + w \quad \text{-----}(2.3)$$

หรือ

$$\Delta Q = \Delta u + w \quad \text{-----}(2.4)$$

เมื่อ Q หรือ ΔQ คือปริมาณความร้อนที่ไหลเข้าหรือออกจากระบบ

$u_2 - u_1$ หรือ Δu คือพลังงานภายในของระบบที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

w หรือ Δw คืองานที่ระบบทำได้หรืองานที่กระทำกับระบบ

เมื่อระบบหนึ่งเป็นกระบวนการวัฏจักรแบบผันกลับคือ ระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะจากสภาวะเริ่มต้น (ค่า P, V และ T ค่าหนึ่ง) ไปอยู่ที่สภาวะต่างๆ จนในที่สุดกลับมาสู่สภาวะเดิม (โดยเฉพาะอุณหภูมิ T จะเท่าเดิม) จากทฤษฎีจลน์ของสสาร (Kinetic energy of matter) กล่าวว่าพลังงานภายในของสสารทุกสถานะจะขึ้นโดยตรงกับอุณหภูมิของสสารนั้น นั่นคือพลังงานภายในของสสารจะสูงขึ้นถ้าอุณหภูมิของสสารสูงขึ้น และในทางกลับกันถ้าอุณหภูมิของสสารลดลงแล้วพลังงานภายในก็จะลดลงด้วย ดังนั้นในการเกิดกระบวนการผันกลับ (ครบรอบ) จะได้ว่า

$$\oint du = 0 \quad \text{-----}(2.5)$$

เครื่องหมาย \oint แสดงว่าเป็นการอินทิเกรตรอบทางเดินนั้นเองและจากสมการ (2.2) จะได้

$$\oint dQ = \oint du + \oint dw$$

ในการที่เกิดกระบวนการผันกลับครบรอบจะได้ว่า

$$\oint dQ = \oint dw \quad \text{-----}(2.6)$$

เมื่อพิจารณาตามกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์แล้วจะพบว่าเราไม่สามารถสร้างเครื่องยนต์ที่ทำงานแบบครบรอบซึ่งแต่ละรอบให้ได้มากกว่าปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทเข้าไป เราเรียกเครื่องยนต์ชนิดนี้ว่า เครื่องยนต์เคลื่อนที่แบบไม่มีหยุดชนิดที่หนึ่ง (perpetual motion machine of the first kind)

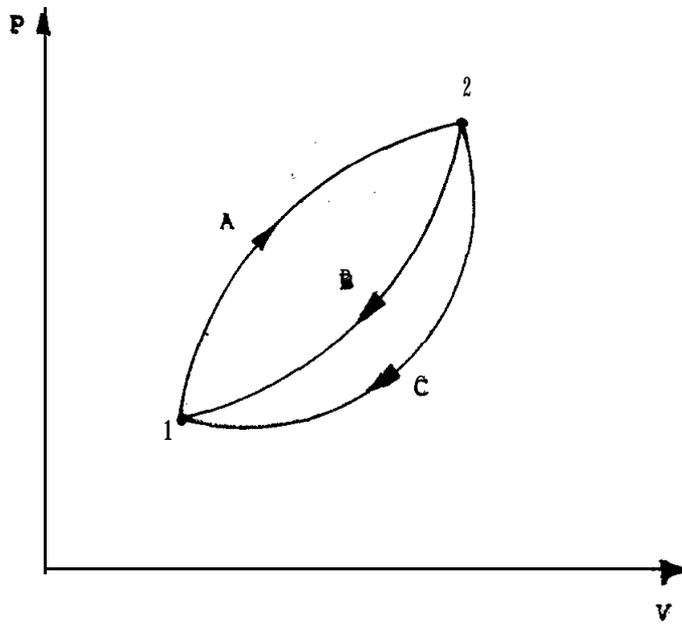
2.2 กฎข้อที่หนึ่งกับการเปลี่ยนสถานะของระบบปิด (The first law of thermodynamics for a change in state of a closed system)

กฎเกณฑ์ต่างๆทางอุณหพลศาสตร์ที่จะพิจารณาต่อไปนั้นนอกจากจะใช้กับกระบวนการย้อนกลับได้ (reversible process) แล้ว ยังใช้กับระบบที่เรียกว่าระบบปิดเท่านั้น และการเกิดกระบวนการครบรอบกับระบบปิดอันหนึ่งสามารถเขียนสมการตามกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ได้ดังนี้

$$\oint dQ = \oint dw$$

แต่ถ้าจะพิจารณากระบวนการครบรอบโดยการพิจารณาด้วยวิธีอื่นๆ ก็สามารถพิจารณาได้ตามรูปที่ 2.1 ดังต่อไปนี้

รูปที่ 2.1



พิจารณากระบวนการครบรอบของระบบปิดที่เปลี่ยนสถานะจากสถานะ 1 ไปยังสถานะ 2 โดยผ่านทางเดิน A (path A) แล้วกลับจากสถานะ 2 มาถึงสถานะ 1 ตามทางเดิน B (path B) ตามรูปที่ 2.1 จากกฎข้อที่หนึ่งจะได้ว่า

$$\oint dQ = \oint dw$$

ถ้าพิจารณาจนครบรอบ และพิจารณาตามทางเดินต่างๆ จะได้ดังนี้

$$\int_{1A}^{2A} dQ + \int_{2B}^{1B} dQ = \int_{1A}^{2A} dw + \int_{2B}^{1B} dw \quad \text{-----}(2.7)$$

สถานะ 1A, 2A คือสถานะ 1 ไปยังสถานะ 2 ตามทางเดิน A (path A)

สถานะ 2B, 1B คือสถานะ 2 กลับมาถึงสถานะ 1 ตามทางเดิน B (path B)

ลำดับต่อไปถ้าพิจารณากระบวนการครบรอบอีกอันหนึ่งตามรูปที่ 2.1 คือระบบเริ่มเปลี่ยนจากสถานะ 1 ไปยังสถานะ 2 ตามทางเดิน A แล้วเปลี่ยนสถานะกลับจากสถานะ 2 มาถึงสถานะ 1 ตามทางเดิน c (path c) จะได้ว่า

$$\int_{1A}^{2A} dQ + \int_{2C}^{1C} dQ = \int_{1A}^{2A} dw + \int_{2C}^{1C} dw \quad \text{-----}(2.8)$$

จากสมการ (2.7) ลบด้วยสมการ (2.8) จะได้

$$\int_{2B}^{1B} dQ - \int_{2C}^{1C} dQ = \int_{2B}^{1B} dw - \int_{2C}^{1C} dw$$

หรือ

$$\int_{2B}^{1B} (dQ - dw) = \int_{2c}^{1C} (dQ - dw) \quad \text{----- (2.9)}$$

ในที่นี้ B และ C เป็นทางเดิน (paths) ที่แสดงการเกิดกระบวนการใดๆ ของระบบระหว่างสภาวะ 1 กับสภาวะ 2 ดังนั้นอาจสรุปได้ว่า ปริมาณ $(dQ-dw)$ จะมีค่าเท่ากันเสมอไม่ว่าระบบจะเกิดกระบวนการใดๆ ก็ได้ระหว่างสภาวะ 1 กับสภาวะ 2 และจะเห็นว่าปริมาณ $(dQ - dw)$ นี้จะไม่ขึ้นกับชนิดของกระบวนการและทางเดิน แต่จะขึ้นอยู่กับสภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้าย

ถ้ากำหนดให้

$$dE = dQ - dw \quad \text{----- (2.10)}$$

จากเหตุผลดังกล่าวจะได้ว่า

$$\int_1^2 dE = \text{คงที่} \quad \text{----- (2.11)}$$

ซึ่งจะเท่ากันทุกทางเดินระหว่างสภาวะ 1 กับสภาวะ 2

จากสมการ (2.11) นี้ $E (E = \int dE)$ เป็นฟังก์ชันของตำแหน่ง และถือว่า dE เป็นเอกซัทกัดิฟเฟอเรนเชียล (exact differential) ต่างไปจาก dw และ dQ ซึ่งเป็นอินเอกซัทกัดิฟเฟอเรนเชียล (inexact differential)

จากสมการ (2.10)

$$dE = dQ - dw$$

ดังนั้น

$$dQ = dE + dw \quad \text{----- (2.12)}$$

ถ้าอินทิเกรตสมการ (12) จะได้

$${}_1Q_2 = (E_2 - E_1) + {}_1W_2 \quad \text{-----}(2.13)$$

${}_1Q_2$ และ ${}_1W_2$ ต้องเขียนให้อยู่ในรูปดังกล่าวจะเขียนเป็น $Q_2 - Q_1$ และ $w_2 - w_1$ ไม่ได้ เนื่องจากทั้ง Q และ w นั้นขึ้นอยู่กับทางเดิน (paths) หรือชนิดของกระบวนการระหว่างสภาวะ 1 และสมการ 2 ไม่เหมือนกับ E

${}_1Q_2$ คือปริมาณความร้อนที่ระบบกับสิ่งแวดล้อมแลกเปลี่ยนซึ่งกันและกัน

${}_1W_2$ คืองานที่ระบบทำได้หรือสิ่งแวดล้อมกระทำกับระบบ

E_2 คือพลังงานทั้งหมด (Total energy) ของระบบเมื่ออยู่ที่สภาวะ 2

E_1 คือพลังงานทั้งหมดของระบบเมื่ออยู่ที่สภาวะ 1

พลังงานทั้งหมด E นี้โดยทั่วไปก็หมายถึงพลังงานจลน์ของโมเลกุลของสารตัวกลาง ซึ่งตามทฤษฎีจลน์ของสารนั้นโมเลกุลของสารทุกสถานะจะเคลื่อนไหวอยู่ตลอดเวลา นอกจากนั้นก็มีพลังงานศักย์อื่นเนื่องมาจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล พลังงานสองส่วนนี้โดยทั่วไปก็รวมเรียกว่า พลังงานภายในของระบบ นอกจากนี้ถ้าระบบไม่ใช่ระบบปิด (closed system) ก็อาจจะมีพลังงานอื่นเนื่องจากมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นด้วย เช่น

$$E = U + \text{พลังงานรูปอื่น ๆ} \quad \text{-----}(2.14)$$

ถ้าระบบเป็นระบบปิด พลังงานรูปอื่น ๆ ก็จะไม่สำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความสำคัญทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics coordinates) ของระบบ แต่การเปลี่ยนแปลงค่าความสำคัญทางอุณหพลศาสตร์ของระบบนั้น ค่าพลังงานภายใน (internal energy) จะเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้น

$$dE = dU \quad \text{-----}(2.15)$$

จากสมการ (2.12) จะได้ว่า

$$dQ = dU + dw \quad \text{-----}(2.16)$$

ซึ่งเป็นไปตามกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์นั่นเอง

2.3 ความจุความร้อน (Heat Capacity)

พิจารณาระบบทางแมโครสโคปซึ่งสถานะของระบบกำหนดด้วยอุณหภูมิสัมบูรณ์ T และมีตัวแปรทางแมโครสโคปคือ y หรือ y นี้ อาจจะเป็นค่าของปริมาตรหรือความกดดันของระบบสมมติว่าเริ่มต้นระบบมีอุณหภูมิสัมบูรณ์เป็น T_1 ถ้ามีการเพิ่มปริมาณความร้อนจำนวนน้อยๆ dQ ให้แก่ระบบโดยที่ปริมาตรของตัวแปร y มีค่าคงที่ จะทำให้อุณหภูมิของระบบเปลี่ยนแปลงไปด้วยสมมติว่าเป็น T_2 ค่าความจุความร้อนเฉลี่ยของระบบจึงเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\bar{C} = C = \frac{dQ}{T_2 - T_1} = \frac{dQ}{dT} \quad \text{----- (2.17)}$$

เมื่อ C เป็นความจุความร้อนของระบบ

สำหรับสถานะทางแมโครสโคปของระบบที่ขึ้นอยู่กับค่า T และตัวแปร y จะเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังต่อไปนี้

$$C_y = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad \text{----- (2.18)}$$

ค่าความจุความร้อนของระบบขึ้นอยู่กับค่า T และ y ที่ถูกกำหนดตามสถานะทางแมโครสโคป ซึ่งก็หมายถึงว่า

$$C_y = C_y(T, y)$$

จำนวนปริมาณความร้อน dQ ที่ไปเพิ่มให้แก่ระบบและทำให้ระบบมีอุณหภูมิสัมบูรณ์เปลี่ยนไป dT นั้น จะไปเฉลี่ยให้แก่อนุภาคของระบบนั้นๆ

ค่าความจุความร้อนในระบบเอสไอ มีหน่วยเป็น จูลต่อองศาเซลวิน

2.4 ความร้อนจำเพาะของก๊าซอุดมคติ (Specific heat of an ideal gas)

ความจุความร้อนของระบบมีความสอดคล้องกับค่าความร้อนจำเพาะของระบบ ความจุความร้อนต่อหนึ่งโมล (mole) หรือความร้อนจำเพาะต่อหนึ่งโมล กำหนดดังนี้

$$c_y = \frac{1}{\nu} C_y = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad \text{----- (2.19)}$$

หรือความร้อนจำเพาะต่อหนึ่งกรัม กำหนดดังนี้

$$c_y = \frac{1}{m} C_y = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad \text{----- (2.20)}$$

ถ้าพิจารณาระบบที่อยู่ในองค์ประกอบภายนอกทั่วไป (external parameter) ที่มีปริมาตรคงที่ และจากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

$$dQ = du + dw$$

และ $dw = pdv$

ดังนั้น $dQ = du$ (เมื่อ V คงที่)

และจะได้ว่า $C_x = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_x \quad \text{----- (2.21)}$

เมื่อ x เป็นองค์ประกอบภายนอก (external parameter) ที่สมมติให้คงที่

ความร้อนจำเพาะของวัตถุใดๆ ถูกนิยามว่าหมายถึงปริมาณความร้อนที่ทำให้วัตถุมวล 1 หน่วย มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศา และในกรณีของก๊าซ ความร้อนจำเพาะของก๊าซจึงมี 2 ชนิดคือ

1. ความร้อนจำเพาะของก๊าซเมื่อปริมาตรคงที่ (Specific heat of gas at constant volume) ใช้ตัวย่อ C_V

2. ความร้อนจำเพาะของก๊าซเมื่อความดันคงที่ (Specific heat of gas at constant pressure) ใช้ตัวย่อ C_P

ความสัมพันธ์ของ C_P และ C_V สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\frac{C_P}{C_V} = \text{Constant} = \gamma \quad \text{----- (2.22)}$$

ทั้ง C_P และ C_V มีหน่วยเป็น แคลอรีต่อกรัม องศาเซลวิน

การพิจารณาเพื่อหาค่า C_P และ C_V

จากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

$$dQ = du + dw$$

หรือ

$$dQ = du + pdv$$

ความร้อนจำเพาะเมื่อปริมาตรคงที่คือ C_V และ $dv = 0$ และจากความสัมพันธ์ของ

สมการ (2.21) ดังนั้นจะได้

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V \quad \text{----- (2.23)}$$

หรือ

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{----- (2.24)}$$

การหาค่าความร้อนจำเพาะเมื่อความดันคงที่คือ C_P และ $dP = 0$ เรานิยามคุณสมบัติ
เอนทัลปี (enthalpy) ใช้ตัวย่อว่า H หรือเราอาจจะพิจารณาค่าของเอนทัลปีจากความสัมพันธ์ของสมการแมกซ์เวลล์ (Maxwell's relation) ได้เช่นเดียวกัน
(สมการแมกซ์เวลล์จะกล่าวอย่างละเอียดอีกครั้งในบทที่ 5)

$$H = u + pv \quad \text{----- (2.25)}$$

$$dH = du + pdv + vdp$$

เมื่อ p คงที่ จะได้

$$dH_P = du_P + pdv_P$$

$$(dH)_P = (dQ)_P$$

และจากสมการ (2.21) จะได้

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P \quad \text{----- (2.26)}$$

หรือ

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

และค่าจำเพาะจะเขียนว่า เอนทาลปีจำเพาะนั้นคือ

$$C_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \text{-----}(2.27)$$

พิจารณาสมการสถานะ $pv = RT$ ถ้าคิดเฟอเรนทิเอลจะได้

$$pdv + vdp = RdT$$

เมื่อ p คงที่จะได้

$$pdv_P = RdT_P$$

แต่จากสมการ (1.13) $dw = pdv$ ดังนั้นเมื่อ p คงที่จะได้

$$(dw)_P = P(dv)_P = R(dT)_P \text{-----}(2.28)$$

นำสมการ (2.24), (2.26) และ (2.28) แทนลงในกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

$$dQ = du + dw$$

จะได้ดังนี้

$$C_P(dT) = C_V(dT) + R(dT)$$

$$C_P = C_V + R$$

หรือ

$$R = C_P - C_V \text{-----}(2.29)$$

สำหรับก๊าซอุดมคติจะได้ว่า C_P มากกว่า C_V เสมอ

เราอาจหาความร้อนจำเพาะของก๊าซอุดมคติได้อีกวิธีโดยใช้สมการสถานะของก๊าซอุดมคติ และใช้ค่าจำเพาะของเอนทาลปี (enthalpy) ดังต่อไปนี้

จากสมการ (2.24)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\text{หรือ } \Delta u = u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$u_2 - u_1 = C_V(T_2 - T_1)$$

ดังนั้น

$$du = C_V dT \text{-----}(2.30)$$

ในทำนองเดียวกันจากสมการ (2.27) การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีจะเป็นดังนี้

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

$$dh = C_P dT \quad \text{----- (2.31)}$$

จากสมการ (2.31) ลบด้วยสมการ (2.30) จะได้

$$dh - du = (C_P - C_V) dT \quad \text{----- (2.32)}$$

แต่จาก $h = \Pi t pv$ และ $pv = RT$ ดังนั้นจะได้

$$RdT = dh - du = (C_P - C_V) dT$$

$$R = C_P - C_V \quad \text{----- (2.33)}$$

ซึ่งเหมือนกับสมการ (2.29)

สำหรับก๊าซอุดมคติทั่วไป ค่าความร้อนจำเพาะของก๊าซมีอีกแบบหนึ่งที่เรียกว่า ค่าความร้อนจำเพาะแบบโมลลัล (Molar specific heat of gas) ซึ่งมีทั้งแบบปริมาตรคงที่และความกดดันคงที่ และเขียนได้ดังนี้

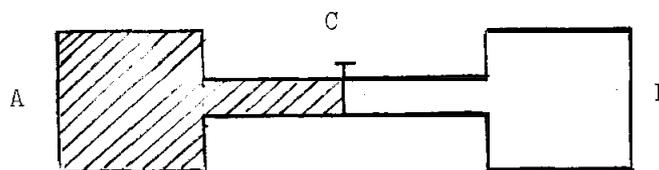
C_P เรียกว่า Molar specific heat of gas at constant pressure

C_V เรียกว่า Molar specific heat of gas at constant volume

และ Molar specific heat of gas (C_P, C_V) มีหน่วยเป็น คาลอรีต่อโมล องศาเซลเซียส

2.5 พลังงานภายในของก๊าซจริง (internal energy of real gas)

ในปี ค.ศ. 1843 J.P Joule ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับการขยายตัวของก๊าซซึ่งขยายเข้าไปในหลอดสุญญากาศ ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการทดลองของ Joule

พิจารณาอุปกรณ์การทดลองของ Joule ประกอบด้วยก๊าซที่บรรจุอยู่ในหลอด A ซึ่งต่ออยู่กับหลอดสุญญากาศ B โดยมีลิ้นเปิด-ปิด C ในระบบอยู่ในสมดุลย์ความร้อนโดยเปิดลิ้น C ให้ก๊าซในหลอด A ไหลเข้าไปในหลอด B จนกระทั่งความกดดันในหลอด A และหลอด B เท่ากัน และจะพบว่าอุณหภูมิไม่เปลี่ยนแปลงเลขในระหว่างกระบวนการนี้หรือภายหลังกระบวนการนี้ และเนื่องจากไม่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ Joule จึงสรุปได้ว่าไม่มีการถ่ายเทความร้อนไปสู่ก๊าซ และพบว่าไม่มีงานเกิดขึ้นจากกระบวนการนี้เลย

ดังนั้นในการขยายตัวอย่างอิสระของก๊าซจะพบว่า ไม่มีงานเกิดขึ้นและไม่มีการถ่ายเทความร้อนของระบบ และอุณหภูมิก็คงที่ด้วย นั่นก็คือ

$$W = 0 \text{ และ } Q = 0$$

จากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ จึงสรุปได้ว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน แสดงว่าพลังงานภายในของก๊าซคงที่

$$U = Q - W = 0$$

จากการทดลองของ Joule พบว่าอุณหภูมิของก๊าซคงที่ ดังนั้นพลังงานภายในของก๊าซเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิอย่างเดียว ซึ่งเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$u = f(V, T)$$

$$du = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad \text{----- (2.34)}$$

หรือ

$$u = f(T, P)$$

$$du = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dp \quad \text{----- (2.35)}$$

จากสมการ (2.34) และ (2.35) จะเห็นว่า พลังงานภายใน (u) ต่างก็เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ T และถ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแล้วจะได้ $dT = 0$ ดังนั้นการขยายตัวอิสระ $du = 0$ ด้วย นั่นคือ

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

และ

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$

ดังนั้นในการขยายตัวอิสระของก๊าซ พลังงานภายใน (u) ของก๊าซจะไม่ขึ้นอยู่กับ P และ V เลข แต่จะขึ้นอยู่กับ T หรือเป็นฟังก์ชันของ T เท่านั้น

2.6 สมการพลังงาน (energy equation)

สภาวะของระบบขึ้นอยู่กับตัวแปรต่างๆ ของระบบ เช่น ความกดดัน P , ปริมาตร V และ อุณหภูมิ T ของสารตัวกลาง สมการพลังงานของระบบถือเป็นความสัมพันธ์ของพลังงานภายใน (u) กับ เทอมของตัวแปรของสภาวะโดยกำหนดให้ตัวแปรสองตัวใดๆ เป็นตัวอิสระ (independent Variables) ส่วนตัวแปรอีกตัวหนึ่งก็จะเป็นตัวแปรตาม เช่น สมมติว่าระบบที่เราากำลังพิจารณาเป็นระบบ ของก๊าซชนิดหนึ่งเราสามารถศึกษาพลังงานภายใน (u) เมื่อเป็นฟังก์ชันของตัวแปรต่างๆ ได้ดังนี้

1. เมื่อพลังงานภายใน (u) เป็นฟังก์ชันของ T และ V

$$u = f(T, V)$$

ดังนั้นจะได้
$$du = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{----- (2.36)}$$

จาก $dw = pdv$ และ $dq = da + dw$ จะได้

$$dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV \quad \text{----- (2.37)}$$

สมการ (2.37) เป็นสมการทั่วไปของสารที่เป็กระบวนการผันกลับ (Reversible process) นำไปประยุกต์กับกระบวนการต่างๆ ของระบบในสภาวะต่างๆ ได้ดังต่อไปนี้

1.1 สำหรับกระบวนการที่มีปริมาตรคงที่ (isometric or isochoric process)

เมื่อปริมาตรคงที่ $dv = 0$ และจากสมการ (2.24) จะได้

$$dq = C_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV \quad \text{----- (2.38)}$$

1.2 สำหรับกระบวนการที่มีความกดดันคงที่ (isobaric process)

เมื่อความกดดันคงที่ $dp = 0$ และจากสมการ (2.26) ดังนั้นสมการ (2.38)

จะเป็น

$$C_P dT_P = C_V dT_P + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV_P \quad \text{----- (2.39)}$$

$$C_P = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

หรือจะได้

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{----- (2.40)}$$

1.3 สำหรับกระบวนการที่มีอุณหภูมิคงที่ (isothermal process)

เมื่ออุณหภูมิคงที่ $dT = 0$ ดังนั้นสมการ (2.38) จะกลายเป็น

$$dQ_T = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV_T$$

หรือจะได้

$$dQ_T = PdV_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV_T \quad \text{----- (2.41)}$$

1.4 สำหรับกระบวนการที่มีความร้อนคงที่ (Adiabatic process)

เมื่อความร้อนคงที่ $dQ = 0$ แสดงว่าไม่มีความร้อนไหลเข้าหรือออกจากระบบเลย
จากสมการ (2.37)

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

จะได้ว่า

$$0 = C_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

$$C_V dT = - \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad \text{----- (2.42)}$$

เมื่อความร้อนคงที่ ค่าความร้อนที่คงที่ค่าหนึ่งซึ่งเรียกว่า เอนโทรปี (entropy) ดังนั้นสมการ (2.42) จะกลายเป็น

$$C_V dT_S = - \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV_S$$

ถ้าหาความสัมพันธ์ข้างบนด้วย dV_S จะเขียนได้ดังนี้

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \quad \text{----- (2.43)}$$

ความสัมพันธ์ต่างๆ ที่หามาได้ ถ้าเขียนให้อยู่ในเทอมของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวตาม
 บาศก์ β จะได้ดังนี้

$$\text{จากนิยาม} \quad \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\beta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

จากสมการ (2.40)

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

จะได้

$$P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{C_P - C_V}{\beta V}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{C_P - C_V}{\beta V} - P \quad \text{----- (2.44)}$$

ถ้าระบบเป็นก๊าซอุดมคติจะได้ว่า $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ สมการ (2.44) จะกลายเป็น

$$\frac{C_P - C_V}{\beta V} = P \quad \text{----- (2.45)}$$

จากสมการ (2.43) และ (2.44)

$$\begin{aligned} C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \\ &= - \left[P + \frac{C_P - C_V}{\beta V} - P \right] \end{aligned}$$

$$= \frac{C_V - C_P}{\beta V}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{C_V - C_P}{\beta V C_V} \quad \text{----- (2.46)}$$

สมการ (2.46) ใช้เมื่อระบบเกิดกระบวนการความร้อนคงที่ (Adiabatic process) เท่านั้น

2. เมื่อพลังงานภายในเป็นฟังก์ชันของ T และ P

$$U = f(T, P)$$

ดังนั้นจะได้

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP$$

และถ้า v เป็นฟังก์ชันของ T และ P

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

และจากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์จะได้

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP \quad \text{----- (2.47)}$$

ถ้าพิจารณาสมการ (2.47) ด้วยกระบวนการต่างๆ คือ ความกดดันคงที่ ปริมาตรคงที่ อุณหภูมิคงที่ และความร้อนคงที่ พร้อมทั้งใช้นิยามของสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามยาว β และการอัดตัว κ จะได้ผลดังต่อไปนี้

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P\beta V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = PV\kappa - \frac{\kappa}{\beta} (C_P - C_V)$$

$$dQ_T = \frac{\kappa}{\beta} (C_V - C_P) dP_T$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\kappa (C_P - C_V)}{\beta C_P}$$

๓. เมื่อพลังงานภายในเป็นฟังก์ชันของ P และ V

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \frac{\kappa C_V}{\beta}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{\beta V} - P$$

$$dQ_T = \frac{C_V \kappa}{\beta} dP_T + \frac{C_P}{\beta V} dV_T$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{C_P}{\kappa V C_V}$$

เราจะได้ partial derivative ของพลังงานภายใน u ซึ่งวัดได้จากการทดลองในรูป C_V , C_P , β และ κ กับตัวแปรของสภาวะ P และ V พร้อมทั้งได้สมการ dQ_T 3 แบบ และสมการ คีฟเฟอเรนเชียลของกระบวนการเมื่อความร้อนคงที่ 3 แบบ

บทสรุปและคำจำกัดความที่ควรรู้

1. The first law of Thermodynamics (กฎข้อที่ 1 ทางอุณหพลศาสตร์) กำหนดดังนี้

$$dQ = dU \pm dW \quad (\text{งาน } dW \text{ มีทั้ง } + \text{ และ } -)$$

2. Perpetual motion machine of the first kind (เครื่องยนต์เคลื่อนที่แบบไม่มีหยุดชนิดที่หนึ่ง)
- เป็นเครื่องยนต์ที่ทำงานแบบครบรอบ ซึ่งแต่ละรอบสามารถทำงานได้มากกว่าความร้อนที่ถ่ายเทเข้าไป

3. Heat Capacity (ความจุความร้อน) - ความสามารถของวัตถุในการรับความร้อนไว้ได้มากหรือน้อย หรือหมายถึงอัตราส่วนของความร้อนที่ถ่ายเทเข้าสู่ระบบกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

$$\bar{C} = \frac{dQ}{dT}$$

4. Specific heat of gas (ความร้อนจำเพาะของก๊าซ) - ปริมาณความร้อนที่ทำให้ก๊าซมวล 1 หน่วย มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศา ความร้อนจำเพาะของก๊าซมี 2 ชนิดดังนี้

- ความร้อนจำเพาะของก๊าซเมื่อปริมาตรคงที่ (C_v)
- ความร้อนจำเพาะของก๊าซเมื่อความกดดันคงที่ (C_p)

$$C_p - C_v = R \quad (\text{เมื่อ } R \text{ เป็นค่าคงที่ของก๊าซสากล})$$

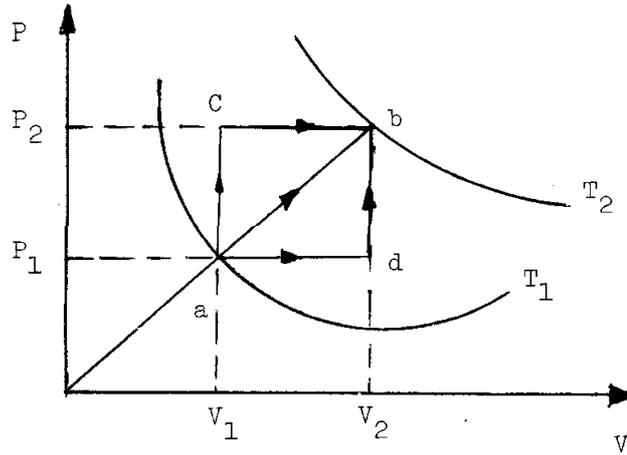
$$\text{และ} \quad \frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

5. Enthalpy (เอนทาลปี) - ปริมาณความร้อนของสารที่ความกดดันคงที่

$$H = U + PV \quad (\text{เมื่อ } H \text{ เป็น Enthalpy})$$

แบบฝึกหัดที่ 2

- ถ้าพลังงานของก๊าซสามารถเขียนได้ในลักษณะ สัมการจากการทดลองได้ดังนี้ $u = aT - bp$
เมื่อ a และ b เป็นค่าคงที่ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามบาศก์และการอัดตัวคือ $\frac{1}{T}$ และ $\frac{1}{P}$ ตามลำดับ จงหาค่า C_V ในเทอมของ a, b, p และ T
- ก๊าซอุดมคติซึ่ง $C_V = \frac{5R}{2}$ เปลี่ยนแปลงจากจุด a ไปสู่จุด b ตามภาพในเส้นทาง acb, adb และ ab ถ้าให้ $P_2 = 2P_1, V_2 = 2V_1$



- จงคำนวณหาความร้อนที่ไหลเข้าสู่ระบบในทั้งสามเส้นทาง
 - คำนวณหาความร้อนจำเพาะโมลลในเทอมของ R ตามเส้นทาง ab
- อากาศ 1 โมลที่ STP ถูกอัดแบบย้อนกลับได้อุณหภูมิคงที่ จนมีปริมาตรครึ่งหนึ่งของปริมาตรเดิมจากนั้นขยายตัวผันกลับที่มีความร้อนคงที่จนความดันมีค่าเท่าเดิม จงคำนวณหาสิ่งต่อไปนี้
 - งานสุทธิที่กระทำโดยก๊าซ
 - ความร้อนสุทธิที่ไหลเข้าสู่ระบบ
 - การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน
 - อุณหภูมิสุดท้าย

4. ยางรถมอเตอร์ไซด์คันหนึ่งบรรจุอากาศที่ความกดดัน 2 atm (บรรยากาศ) อุณหภูมิ 27°C ถ้ายางรถเกิดระเบิดขึ้นในขณะที่วิ่งอยู่ จงหาอุณหภูมิสุดท้ายของอากาศภายในยางรถถ้าถือว่าอากาศภายในยางรถเป็นก๊าซอุดมคติ (ความกดดันยังต่ำ) และกำหนดให้ γ ของอากาศมีค่าเท่ากับ 1.4
5. อากาศปริมาณหนึ่งมีอุณหภูมิ 27°C ถูกกดดันอย่างทันทีทันใดเหลือปริมาตรเป็น $\frac{1}{3}$ ของปริมาตรเดิม จงหาว่าอุณหภูมิของอากาศจะเปลี่ยนแปลงไปอย่างไร เท่าไรถ้ากำหนดให้ γ ของอากาศเท่ากับ 1.4
6. อากาศปริมาณหนึ่งมีอุณหภูมิ 27°C มีความกดดันเท่ากับบรรยากาศธรรมดา ถูกกดอย่างกระทันหันทำให้ปริมาตรลดลงเป็น $\frac{1}{2}$ ของปริมาตรเดิม ให้ $\gamma = 1.4$ จงหา
- ความกดดันสุดท้ายของอากาศ
 - อุณหภูมิสุดท้ายของอากาศ
7. ก๊าซอุดมคติชนิดหนึ่งถือเป็นชนิดหนึ่งโมเลกุลมีหนึ่งอะตอม ($\gamma = \frac{5}{3}$) ปริมาณ 1 กรัม-โมล อุณหภูมิ 27°C ถูกกดอย่างกระทันหันจากมีความกดดัน 1 atm จนมีความกดดัน 50 atm จงคำนวณหาอุณหภูมิสุดท้าย

เฉลยคำตอบแบบฝึกหัดบทที่ 2

1. $C_V = a - (bp/T)$
 2. ก) $\frac{19RT_1}{2}$, $\frac{17RT_1}{2}$, $\frac{18RT_1}{2}$
ข) $C = 3R$
 - 3) ก) $-5.5 \times 10^5 \text{ J}$
ข) $-15.6 \times 10^5 \text{ J}$
ค) $-10.3 \times 10^5 \text{ J}$
ง) 223°K
 - 4) 246.9°K หรือ -26.1°C
 - 5) 465.5°K หรือ 192.5°C
 - 6) 2.636 atm , 395.9-K หรือ 122.9°C
 - 7) 1436°K หรือ 1163°C
-