

บทที่ 5

การรวมกฎข้อที่ 1 และข้อที่ 2 ทางอุณหพลศาสตร์

(The Combination of first and second law of Thermodynamics)

5.1 ความสัมพันธ์ทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics relations)

จากกฎข้อที่ 1 ทางอุณหพลศาสตร์

$$dQ = du + dw$$

และจากกฎข้อที่ 2 ทางอุณหพลศาสตร์สำหรับกระบวนการผันกลับ

$$dQ = Tds$$

ถ้ารวมกฎทั้ง 2 ข้อด้วยกัน จะได้

$$du = Tds - pdv \quad \text{----- (5.1)}$$

สมการ (5.1) นับเป็นสมการเบื้องต้นของอุณหพลศาสตร์

การพิจารณาความสัมพันธ์ทางอุณหพลศาสตร์สามารถพิจารณาได้จากตัวแปรต่างๆ ของสภาวะ คือ P, V, T ในเทอมที่เป็นอิสระเป็นคู่ๆ P-V, T-P และ P-T และ ds นอกจากนี้ยังมีอนุพันธ์ย่อยในเทอม β , κ และ C_P

ถ้า T และ V เป็นตัวแปรอิสระ

$$\text{ให้ } U = U(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{----- (5.2)}$$

จากสมการ (5.1) จะได้

$$ds = \frac{1}{T} (dU + PdV) \quad \text{----- (5.3)}$$

แทนค่า dU จากสมการ (5.2) ลงในสมการ (5.3) จะได้

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \right] dV \quad \text{----- (5.4)}$$

$$\text{ถ้าให้ } S = S(T, V)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{----- (5.5)}$$

เนื่องจาก dT และ dV เป็นอิสระ ดังนั้นสัมประสิทธิ์ของ dT และ dV ในสมการ (5.4) และ (5.5) จึงเท่ากัน จะได้

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{-----(5.6)}$$

และ

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \quad \text{-----(5.7)}$$

แต่จากสมการของแมกซ์เวล (Maxwell equation) ที่จะกล่าวในหัวข้อ 5.3 มีว่า

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

ดังนั้นสมการ (5.7) จะเป็น

$$\frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{-----(5.8)}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

จากสมการ (1.25) และ (1.30) จะได้

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\beta}{\kappa} - P \quad \text{-----(5.9)}$$

สมการ (5.9) เป็นรูปมาตรฐานสำหรับก๊าซอุดมคติและก๊าซวานเดอวาลส์

จากสมการ (2.40) ของบทที่ 2 สำหรับกระบวนการที่มีความดันคงที่

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

ดังนั้นจากสมการ (5.8) จะได้

$$C_P - C_V = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \text{-----(5.10)}$$

แต่ $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$

และจากสมการ (1.24) ของบทที่ 1 ที่ว่า

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

ดังนั้นสมการ (5.10) จะเป็น

$$C_P - C_V = T \cdot \frac{\beta}{\kappa} \cdot \beta V = \frac{T\beta^2 V}{\kappa} \text{-----(5.11)}$$

จากสมการ (5.11) จะเห็นว่าค่าของ T, V และ κ เป็นบวกเสมอ ในขณะที่ β อาจจะมีค่าเป็นบวกหรือลบหรืออาจเป็นศูนย์ก็ได้

จากสมการ (5.6) และ (2.24) จะได้

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \cdot C_V \text{-----(5.12)}$$

จากสมการ (5.7) และ (5.8) จะได้

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\beta}{\kappa} \text{-----(5.13)}$$

แทนค่าสมการ (5.12) และ (5.13) ลงใน (5.5) จะได้

$$dS = \frac{C_V}{T} \cdot dT + \frac{\beta}{\kappa} \cdot dV \quad \text{----- (5.14)}$$

หรือ

$$TdS = C_V \cdot dT + \frac{\beta T}{\kappa} \cdot dV \quad \text{----- (5.15)}$$

สำหรับตัวแปรอิสระอีก 2 คู่คือ T และ P กับ P และ V ก็สามารถหาได้แบบเดียวกันซึ่งจะได้ผลดังนี้

$$TdS = C_P dT - \beta V dP \quad \text{----- (5.16)}$$

และ

$$TdS = \frac{\kappa C_V}{\beta} \cdot dP + \frac{C_P}{\beta V} \cdot dV$$

สมการ (5.15) และ (5.16) เรียกว่า สมการ TdS ซึ่งสามารถคำนวณหาความร้อน (TdS) ของสารใดๆ ที่มีเนื้อเดียวกันสอดเข้าไปในกระบวนการผันกลับ

5.2 เอนโทรปีของก๊าซอุดมคติ (Entropy of an ideal gas)

จากสมการ TdS ทั้ง 3 สมการของสมการ (5.15) และ (5.16) โดยมี C_P และ C_V เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ และจาก $\beta = \frac{1}{T}$ และ $\kappa = \frac{1}{P}$ เราจะได้

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad \text{----- (5.17)}$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad \text{----- (5.18)}$$

$$dS = C_V \cdot \frac{dP}{P} + \frac{dV}{C_P \cdot V} \quad \text{----- (5.19)}$$

จากสมการ (5.17)

$$\int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V}$$

จากสมการ (5.18)

$$\int_1^2 ds = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} - \int_{P_1}^{P_2} R \frac{dP}{P}$$

จากสมการ (5.19)

$$\int_1^2 ds = \int_{P_1}^{P_2} C_V \frac{dP}{P} + \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V}$$

ถ้าพิจารณาว่าค่า C_P และ C_V เป็นค่าคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิ T_1 ถึง T_2 และความกดดัน P_1 ถึง P_2 และปริมาตร V_1 ถึง V_2 ดังนั้นค่าเอนโทรปีจำเพาะของก๊าซอุดมคติจะมีค่าดังต่อไปนี้

$$S_2 = S_1 + C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

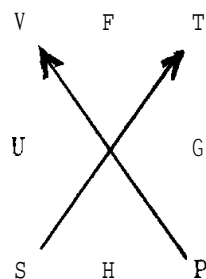
$$S_2 = S_1 + C_P \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

หรือ

$$S_2 = S_1 + C_V \ln \frac{P_2}{P_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

5.3 สมการของแมกซ์เวล (Maxwell equation)

James Clerk Maxwell ได้แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ในทางอุณหพลศาสตร์เพื่อให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในทางฟิสิกส์และเคมีได้



รูปที่ 5.1

เมื่อ V = ปริมาตร (volume), u = พลังงานภายใน (internal energy) , S = เอนโทรปี (entropy), H = เอนทาลปี (enthalpy), P = ความกดดัน (pressure). G = ฟังก์ชันกิบส์ (Gibbs function), T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature). F = ฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์ (Helmholtz function)

จากไดอะแกรมของแมกซ์เวลล์จะหาความสัมพันธ์ไดดังนี้

$$F = U - ST \quad \text{-----(5.20)}$$

ฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์ อาจเรียกว่า Helaholtz potential หรือ Helmholtz free energy

$$G = H - ST \quad \text{-----(5.21)}$$

ฟังก์ชันกิบส์ อาจเรียกว่า gibbs potential หรือ gibbs free energy

$$H = U + PV \quad \text{-----(5.22)}$$

ทั้ง H , F และ G รวมเรียกว่า Thermodynamics potential

ถ้าพิจารณาสภาวะที่สมดุลย์ของระบบจากสภาวะหนึ่งไปยังอีกสภาวะหนึ่ง จะได้

1. การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์

จากสมการ (5.20)

$$F = U - ST$$

$$dF = dU - SdT - Tds$$

$$\therefore dF = -SdT - PdV \quad \text{-----(5.23)}$$

จากสมการ (5.23) จะเห็นว่า การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์จะมีอยู่ 2 เงื่อนไข

ดังนี้

เงื่อนไขที่ 1 สำหรับกระบวนการผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่ ($T = 0$)

ดังนั้น

$$dF = -PdV$$

$$\text{หรือ} \quad F_1 - F_2 = \int_1^2 PdV \quad \text{-----(5.24)}$$

นั่นคือ การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันเอนทัลปีระหว่างกระบวนการผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่จะเท่ากับงานที่ทำได้กับระบบ

เงื่อนไขที่ 2 สำหรับกระบวนการผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่ ($T=0$) และปริมาตรคงที่ ($V=0$)

จะได้

$$dF = 0$$

ดังนั้น $F = \text{คงที่}$

2. การเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันกิบส์

จากสมการ (5.21) จะได้

$$dG = dH - SdT - Tds$$

$$dG = -SdT + vdp \quad \text{----- (5.25)}$$

ในกระบวนการผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่ ($T = 0$) และความกดดันคงที่ ($P = 0$) จะได้

$$dQ = 0$$

ดังนั้น $G = \text{คงที่}$

3. การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี

จากสมการ (5.22) จะได้

$$dH = du + p dv + v dp$$

$$dH = Tds + v dp \quad \text{----- (5.26)}$$

จากสมการ (5.26) ในกระบวนการผันกลับที่มีความกดดันคงที่ ($P = 0$) จะได้

$$dH = dQ$$

ซึ่งก็คือปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทให้กับระบบนั่นเอง

สมการของแมกซ์เวลล์สามารถใช้ในการหาอนุพันธ์ต่างๆ สำหรับตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ได้

ดังนี้

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \text{----- (5.27)}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \text{----- (5.28)}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad \text{----- (5.29)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{----- (5.30)}$$

จากสมการ (5.26) ถ้าเอนโทรปี S เป็นฟังก์ชันของ T และ P

$$S = S(T, P)$$

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

นำ dS ที่ได้ไปแทนค่าในสมการ (5.26)

$$dH = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \right] + V dP$$

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \right] dP$$

จากสมการ (2.26) และ (5.27) จะได้

$$dH = C_P dT + \left[T \left\{ - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right\} + V \right] dP$$

และจากสมการสภาวะ PV = RT

$$\text{ดังนั้น} \quad dH = C_P dT \quad \text{----- (5.31)}$$

การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีจะได้

$$H_2 - H_1 = C_P (T_2 - T_1) \quad \text{----- (5.32)}$$

ซึ่งก็เหมือนกับสมการ (2.31) ก็เคยกล่าวมาแล้วนั่นเอง

พิจารณาสมการ (5.25) $dq = -SdT + VdP$ จะเห็นว่าค่าฟังก์ชันกิบส์เป็นฟังก์ชันของ T และ P เท่านั้น และฟังก์ชันกิบส์นับเป็นสิ่งสำคัญสุดในวิชาเคมีเนื่องจากปฏิกิริยาเคมีจะมีได้ต้องเกิดที่ อุณหภูมิและความกดดันคงที่ และสิ่งนี้ก็มีประโยชน์ในทางวิศวกรรมด้วย

เรามีความต้องการที่จะทราบว่าสำหรับกระบวนการที่เกิดขึ้นนอกจากงานที่อยู่ในรูป PdV แล้ว ยังมีอยู่ในรูปอื่นได้อีก ตัวอย่างเช่น เมื่อให้ประจุกับ Voltaic cell จะมีงานทางไฟฟ้าเกิดขึ้นและมีก๊าซ เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาและได้งานในรูปของ pdv

ถ้าเราให้ dA เป็นงานรูปอื่นที่ไม่ใช่ pdv จะได้ว่า

$$dw = dA + pdv \quad \text{-----} (5.33)$$

$$dA = dw - pdv$$

จากสมการ (5.25) และ (5.33) จะหา dA ได้ดังนี้

$$dA = -dG - SdT + vdp \quad \text{-----} (5.34)$$

ถ้าอุณหภูมิคงที่ สมการ (5.23) จะได้งานดังนี้

$$dW_T = -dF_T \quad \text{-----} (5.35)$$

หรือ
$$W_T = -\Delta F_T = F_1 - F_2 \quad \text{-----} (5.36)$$

และจากสมการ (5.34) ถ้าอุณหภูมิและความกดดันคงที่ จะได้

$$dA_{T,P} = -dG$$

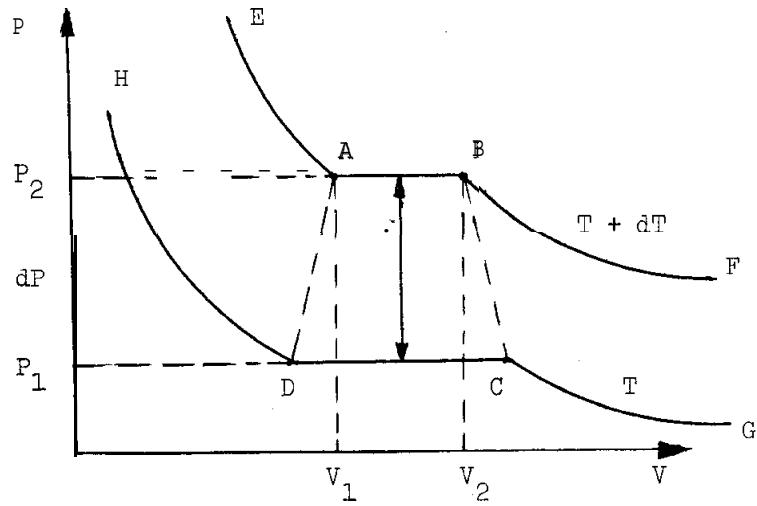
นั่นคือ งานเมื่ออุณหภูมิและความกดดันคงที่ จะได้

$$A_{T,P} = -\Delta G_{T,P} = (G_1 - G_2)_{T,P} \quad \text{-----} (5.37)$$

ดังนั้นงานในรูปอื่นที่นอกเหนือจาก pdv แล้ว เมื่ออุณหภูมิและความกดดันคงที่จะเท่ากับฟังก์ชันกิบส์ที่ลดลง

5.4 สมการของคลอเซียส-คลาเปyron (Clausius-clapeyron equation)

สมการนี้มีประโยชน์อย่างยิ่งในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความกดดันต่างๆ กับอุณหภูมิ ของระบบหนึ่งที่อยู่ภายใต้ 2 สภาวะที่สมดุลกัน เช่น กรณีของสารที่เป็นน้ำอยู่ในสถานะที่เป็นของเหลว และไอ ความกดดัน P และอุณหภูมิ T



รูปที่ 5.2 กราฟแสดงการทำงานกระบวนการครบรอบแบบคาร์โนต์

พิจารณาจากรูปเส้นกราฟ FBAE เป็นเส้นกราฟอุณหภูมิคงที่ $T + dT$ และ GCDH เป็นเส้นกราฟที่อุณหภูมิคงที่ T ในช่วง FB และ GC เป็นช่วงของสารตัวกลางที่เป็นไอที่ไม่อิ่มตัว เมื่อออกแรงกดดันที่อุณหภูมิทั้งสองค่า (T และ $T + dT$) ความกดดันจะเพิ่มขึ้น เส้นกราฟค่อนข้างจะเป็นไปตามกฎของบอยล์ เมื่อถึงจุด C และ B ไอลจะเริ่มกลั่นตัวเป็นของเหลวและถ้ายังคงกดต่อไปความกดดันจะไม่เพิ่มขึ้น ตอนนี้อยู่ร่วมกับของเหลวที่สมดุล (ทั้งอุณหภูมิและความกดดันคงที่) เป็นไออิ่มตัว เมื่อปริมาณลดลงความกดดันของไออิ่มตัวจะไม่เปลี่ยนแปลงตามปริมาตรที่ลดลง แต่เมื่อปริมาตรลดลงเรื่อยๆ ไออิ่มตัวจะค่อยๆ กลั่นตัวเป็นของเหลวมากขึ้น และในช่วง AE และ DH จะแทนของเหลวเพียงอย่างเดียว คือเมื่อออกกำลังถึงจุด D และ A ไออิ่มตัวก็จะกลั่นตัวเป็นของเหลวทั้งหมด

เมื่อลากเชื่อม AD และ BC แล้ว ABCD ก็จะกระบวนการครบรอบได้และยังใช้ทฤษฎีของคาร์โนต์มาบรรยายได้ สมมติว่า สารตัวกลางที่สถานะ A มีปริมาตรเป็น V_1 อยู่ที่อุณหภูมิ $T + dT$ ถ้าสารตัวกลางได้รับความร้อนของเหลวจะค่อยๆ กลายเป็นไออิ่มตัวเพิ่มขึ้น ปริมาตรจะค่อยๆ ขยายตัวเพิ่มขึ้น แต่ความกดดันยังคงที่อยู่ที่จนถึง B ของเหลวจะกลายเป็นไอทั้งหมด และมีปริมาตรเป็น V_2 ถ้าสมมติว่าที่ A นั้นมีของเหลวอยู่หนึ่งกรัม ให้ปริมาณความร้อนที่ระบบดูดกลืนเข้าไปเพื่อทำให้ของเหลวกลายเป็นไอทั้งหมดคือ Q_1 ดังนั้นจะได้ $Q_1 = L + dL$ ถ้า $L + dL$ คือ ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของของเหลวที่อุณหภูมิ $T + dT$ (คล้ายกับว่า ถ้าของเหลวหนึ่งกรัมที่อุณหภูมิ T จะกลายเป็นไอไปทั้งหมดต้องใช้

ความร้อน $Q = L$ แต่ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอีก dT ต้องให้ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอเพิ่มขึ้นอีก dL นั่นคือ ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของของเหลวนั้นจะมีค่าไม่คงที่ถ้าอุณหภูมิไม่คงที่)

ถ้าที่จุด B ความกดดันของไอเกิดลดต่ำลงไป dp ไอจะขยายตัวแบบความร้อนคงที่และอุณหภูมิจะลดลงจนถึง C อุณหภูมิของไอลดต่ำลงเป็น T เมื่ออุณหภูมิของไอลดลงก็จะเริ่มกลั่นตัวเป็นของเหลว (เหมือนกับการเกิดน้ำค้าง) ปริมาตรจะค่อยๆ ลดลงเมื่อไอกลั่นตัวเป็นของเหลวมากขึ้น จนกระทั่งไอกลั่นตัวหมดที่อุณหภูมิคงที่ T และมาอยู่ที่สภาวะ D การเกิดกระบวนการจาก C ถึง D สารตัวกลางจะคายความร้อนออก Q_2 โดยมีอุณหภูมิคงที่ที่ T และ Q_2 จะเท่ากับ L ($Q_2 = L$) เมื่อ L คือความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอที่อุณหภูมิ T และถ้าระบบมีความกดดันเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย สารตัวกลางก็จะไปอยู่ที่สภาวะ A ที่จุดเริ่มต้นโดยไม่มีความร้อนไหลเข้าหรือออกจากระบบ และถือเป็นการเกิดกระบวนการที่มีความร้อนคงที่และนับเป็นการครบรอบ (Cycle) ABCDA ถ้าใช้หลักของกระบวนการครบรอบแบบคาร์โนต์จะได้ว่า

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad \text{----- (5.38)}$$

แต่จากกระบวนการดังที่กล่าวมาแล้ว

$$Q_1 = L + dL \text{ และ } Q_2 = L \quad \text{----- (5.39)}$$

$$T_1 = T + dT \text{ และ } T_2 = T \quad \text{----- (5.40)}$$

ดังนั้น $Q_1 - Q_2 = dL \quad \text{----- (5.41)}$

และ $T_1 - T_2 = dT \quad \text{----- (5.42)}$

นำค่าสมการ (5.39), (5.40), (5.41) และ (5.42) แทนลงในสมการ (5.38) จะได้

$$\frac{dL}{L} = \frac{dT}{T} \quad \text{----- (5.43)}$$

ความการเกิดกระบวนการครบรอบของคาร์โนต์จะได้ว่า

$$W = Q_1 - Q_2 = \text{(งานที่ระบบทำได้ในหนึ่งรอบ)}$$

$$dW = \text{พื้นที่ที่ล้อมรอบด้วยกระบวนการ ABCD}$$

และจากสมการ (5.41) ดังนั้น

$$dL = \text{พื้นที่ล้อมรอบด้วยกระบวนการ ABCD}$$

$$dL = dp(V_2 - V_1) \quad \text{----- (5.44)}$$

จากสมการ (5.43) และ (5.44) จะได้

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp(V_2 - V_1)}{L}$$

หรือ

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \quad \text{----- (5.45)}$$

สมการ (5.45) เรียกว่า สมการของคลอเซียส-คลาเพรียน (Clausius-Clapeyron equation)

จากสมการของคลอเซียส-คลาเพรียน $\frac{dP}{dT}$ หมายความว่า เป็นอัตราการเพิ่มความกดดันต่อหนึ่งหน่วยอุณหภูมิ ซึ่งขึ้นอยู่กับ $\Delta V = V_2 - V_1$ ซึ่งถ้า ΔV มีค่าเป็นบวก ($V_2 > V_1$) จะได้ว่า $\frac{dP}{dT}$ เป็นค่าบวก แสดงว่าเมื่อจุดเดือด (T) ของของเหลวแปรโดยตรงกับความกดดัน และความกดดันเพิ่มจะทำให้จุดเดือดของของเหลวสูงขึ้นด้วย และถ้า ΔV มีค่าเป็นลบ ($V_2 < V_1$) จะได้ว่า $\frac{dP}{dT}$ เป็นค่าลบ แสดงว่าจุดหลอมเหลว (T) ของน้ำแข็งจะแปรโดยตรงกับความกดดันและค่าความกดดันเพิ่มจะทำให้จุดหลอมเหลวนี้อุณหภูมิต่ำลง

ตัวอย่างที่ 1 จงคำนวณว่าจุดหลอมเหลวของน้ำแข็งจะเพิ่มขึ้นเท่าไร ถ้าความกดดันของผิวของน้ำแข็งเพิ่มจากปกติ 1 บรรยากาศ เมื่อกำหนดให้ความร้อนแฝงของการหลอมเหลวของน้ำแข็งเป็น 80 แคลอรีต่อ น้ำแข็ง 1 กรัม และให้น้ำแข็งที่ 0°C จำนวน 1 กรัม มีปริมาตร 1.091 ลบ.ซม. และน้ำที่ 0°C มี ปริมาตร 1.000 ลบ.ซม.

วิธีทำ จากโจทย์จะได้

$$L = 80 \text{ แคลอรีต่อกรัม} = 80 \times 4.186 \times 10^7 \text{ เอ็กส์คอกรัม}$$

$$T = 273^\circ\text{K}$$

$$dp = 1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^6 \text{ วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร}$$

$$V_1 = 1.091 \text{ ลบ.ซม. (น้ำแข็ง)}$$

$$V_2 = 1.000 \text{ ลบ.ซม. (น้ำ)}$$

จากสมการ (5.45)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \quad \text{and} \quad dT = \frac{dp \cdot T(V_2 - V_1)}{L}$$

$$\therefore dT = \frac{1.013 \times 10^6 \times 273 \cdot (-0.091)}{80 \times 4.186 \times 10^7} = -0.0074^\circ \text{K}$$

นั่นคือ จุดหลอมเหลวของน้ำแข็งจะลดต่ำลง (เป็นลบ) 0.0074°K ซึ่งมีค่าน้อยมาก

บทสรุปและคำจำกัดความที่ควรรู้

1. TdS – Equation (สมการ TdS) - เป็นสมการที่สามารถใช้คำนวณหาปริมาณความร้อนของสารใด ๆ ที่มีเนื้อเดียวกัน และสามารถดูเข้าไปในกระบวนการผันกลับได้
2. Maxwell equation (สมการของแมกซ์เวลล์) - เป็นสมการที่แสดงถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรต่าง ๆ ในทางอุณหพลศาสตร์ เพื่อให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในทางฟิสิกส์และทางเคมีได้
3. The helmholtz function change (การเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันเฮมโฮลท์) - มี 2 เงื่อนไขดังนี้
 - เมื่ออุณหภูมิคงที่ ($T = 0$) การเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันเฮมโฮลท์จะมีค่าเท่ากับงานที่ทำให้กับระบบ
 - เมื่ออุณหภูมิคงที่ ($T = 0$) และปริมาตรคงที่ ($V = 0$) การเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันเฮมโฮลท์จะมีค่าเป็นศูนย์ และฟังก์ชันเฮมโฮลท์จะมีค่าคงที่
4. The change of enthalpy (การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี) - มีความสัมพันธ์ดังนี้
$$dH = C_p dT \text{ หรือ } H_2 - H_1 = C_p(T_2 - T_1)$$
5. งานของระบบนอกเหนือไปจาก $dW = pdv$ แล้ว เมื่ออุณหภูมิและความกดดันคงที่จะมีค่าเท่ากับฟังก์ชันกิบส์ที่ลดลง
6. Clausius – Clapeyron equation (สมการของคลอเซียส-คลาเพรอน) - เป็นสมการที่อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความกดดันต่าง ๆ กับอุณหภูมิของระบบหนึ่งที่อยู่ภายใต้ 2 สภาวะที่สมดุลย์กัน

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

แบบฝึกหัดตอนที่ 5

1. จงคำนวณหา $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$ สำหรับก๊าซอุดมคติ ซึ่งมีสมการของสภาวะเป็น
$$PV = RT + BP$$

เมื่อ B เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิเท่านั้น
2. ก๊าซอุดมคติอะตอมเดี่ยว (Monatomic ideal gas) มีค่า $C_V = \frac{3}{2} R$ ถูกอัดแบบอุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิ 300°K จากความกดดัน 1 atm ไปถึง 10 atm . จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของก๊าซ
3. กำหนดให้ความร้อนแฝงในการกลายเป็นไอน้ำมีค่าเท่ากับ 2257×10^7 แลจูลต่อกรัม และปริมาตรต่อกรัม ในสภาวะของน้ำและไอน้ำที่ $T = 373.15\text{ K}$, $P = 1\text{ atm}$. มีค่าเท่ากับ $1.043\text{ ลบ.ซม.ต่อกรัม}$ และ $1673\text{ ลบ.ซม.ต่อกรัม}$ ตามลำดับ จงหาว่าน้ำจะเดือดที่อุณหภูมิเท่าใด บนยอดเขาที่มีความกดดัน 3.6×10^5 ไคน์ต่อตารางเซนติเมตร
4. จงคำนวณหาจุดเดือดของน้ำจะเพิ่มจาก 100°C ไปเท่าไรถ้าความกดดันบนผิวของน้ำเพิ่มจากเดิม 1 atm . เมื่อให้ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของน้ำเป็น 540 แคลอรี/กรัม ถ้าน้ำ 1 ลบ.ซม. กลายเป็นไอจะมีปริมาตร 1677 ลบ.ซม.
5. จงคำนวณหาว่าจุดหลอมเหลวของแนพทาลีน (naphthalene) จะเปลี่ยนแปลงไปเท่าไร ถ้าความกดดันบนผิวเพิ่มขึ้นจากเดิม 1 บรรยากาศ เมื่อจุดหลอมเหลวของแนพทาลีนคือ 80°C ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว 4563 แคลอรี/โมล และปริมาตรของแนพทาลีนจะเพิ่มขึ้นจากเป็นของแข็งเมื่อหลอมเหลวแล้วคือ 18.7 ลบ.ซม./โมล
6. จงคำนวณหาจุดเดือดของเบนซินซึ่งมีความดันบนผิว 80 ซม. ของระดับปรอทเมื่อจุดเดือดธรรมดาของเบนซินคือ 80°C ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของเบนซินคือ 380 จูลต่อกรัม ความหนาแน่นของไอเบนซินที่จุดเดือดคือ 4 กรัมต่อลิตร และขณะที่เป็นของเหลวที่จุดเดือดมีความหนาแน่น $0.9\text{ กรัมต่อ ลบ.ซม.}$
7. จงคำนวณหาว่าจุดหลอมเหลวของน้ำแข็งจะเปลี่ยนแปลงไปเท่าไร ถ้าหากบนผิวของน้ำแข็งมีความกดดัน 100 atm . เมื่อความหนาแน่นของน้ำแข็งคือ $0.917\text{ กรัมต่อ ลบ.ซม.}$ และความร้อนแฝงของการหลอมเหลวของน้ำแข็งคือ 336 จูลต่อกรัม

8. เมื่อตะกั่วหลอมเหลวที่ความกดดัน 1 atm. อุณหภูมิ 600°K ความหนาแน่นจะลดลงจาก 11.01 ไปเป็น 10.65 กรัมต่อ ลบ.ซม. ความร้อนแฝงในการหลอมเหลวของตะกั่วคือ 24.5 จูลต่อกรัม ถ้าความกดดันบนผิวของตะกั่วเป็น 100 atm. จุดหลอมเหลวของตะกั่วจะเป็นเท่าไร
9. จงคำนวณว่าน้ำจะเดือดที่อุณหภูมิ 120°C โดยมีความกดดันบนผิวของน้ำเท่าไร ถ้าน้ำมีมวล 1 กรัม เปลี่ยนไปเป็นไอน้ำ โดยมีปริมาตรเปลี่ยนไป 1676 ลบ.ซม. และความร้อนแฝงของการระเหยของน้ำคือ 540 แคลอรีต่อกรัม
-

เฉลยคำตอบแบบฝึกหัดบทที่ 5

1. 0
 2. $- 1.92 \times 10^5$ จูลต่อองศา
 3. ประมาณ 82°C
 4. 27.92°C
 5. 80.03488°C
 6. 81.233°C
 7. 99.2674°C
 8. 0.7539°C d a 600.7530°K
 9. 0.725 ah. หรือ 1.725 atm.
-