

มหาวิทยาลัยรามคำแหง
การบรรยายสรุป

PH 314

THERMAL PHYSICS

ฟิสิกส์อุณหภูมิ

แผ่นที่ 1

บรรยายโดย
รศ. อัจฉรา พันธุ์อ่ำใจ

การบรรยายสรุปครั้งที่ 1

แผ่นที่ 2

PH 314

ฟิสิกส์อุณหภูมิ

THERMAL PHYSICS

เนื้อหารายละเอียดในวิชาตามหลักสูตร

อุณหพลศาสตร์แผนเดิม

กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์หรือเทอร์โมไดนามิกส์

กฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์หรือเทอร์โมไดนามิกส์

เอนโทรปี

ศักยภาพอุณหพลศาสตร์หรือเทอร์โมไดนามิกส์

การเปลี่ยนสถานะ

อุณหพลศาสตร์เชิงสถิติ

ทฤษฎีจลน์สำหรับกําช

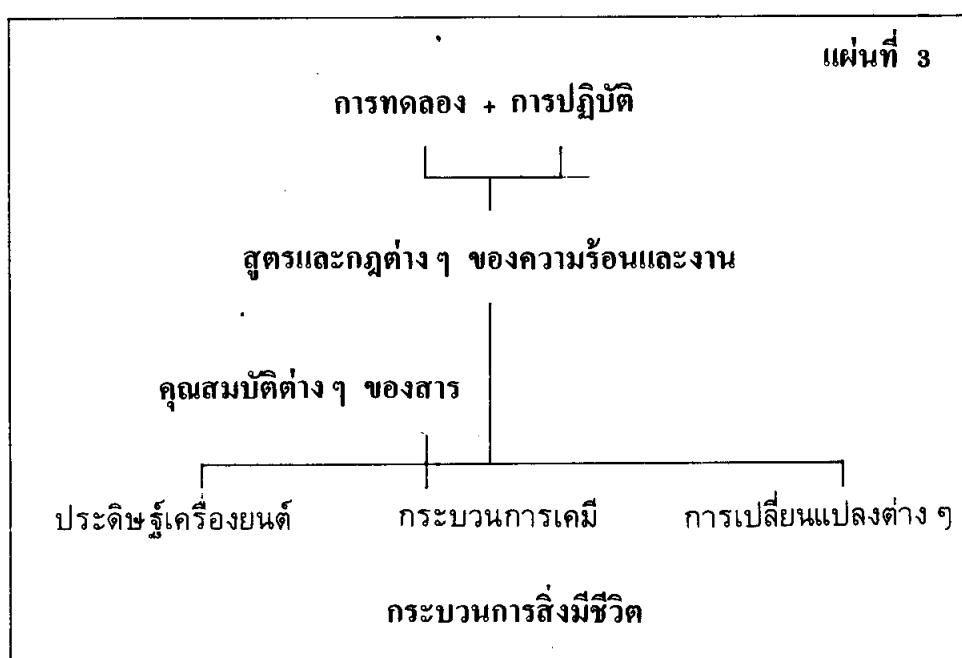
การกระจายแบบโบส-ไอน์สไตน์

การกระจายแบบเฟร์เม่-ดิแรก

การกระจายแบบแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์

พังก์ชันพาร์กิชัน

ເກອຮົມໄດ້ນາມິກສົ່ງແພນແດນ



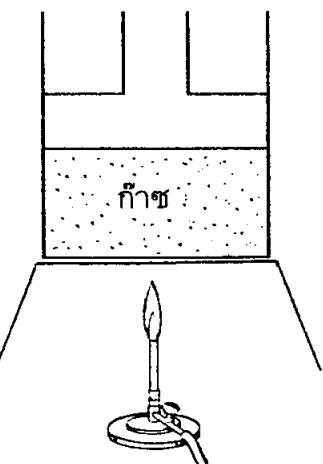
ศัพท์บัญญัติ

ระบบ (system)

แผ่นที่ 4

ระบบ = “ส่วนใด ๆ ของสิ่งที่จะศึกษา ซึ่งมีขอบเขตแน่นอน”

ตัวอย่าง ก๊าซเป็นระบบ

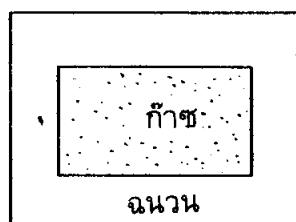


ต้องการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของก๊าซ
เริ่มต้น

ความดัน $P_i = ?$ ปริมาตร $V_i = ?$ อุณหภูมิ $T_i = ?$
สุดท้าย

ความดัน $P_f = ?$ ปริมาตร $V_f = ?$ อุณหภูมิ $T_f = ?$

ตัวอย่าง ระบบอิสระ

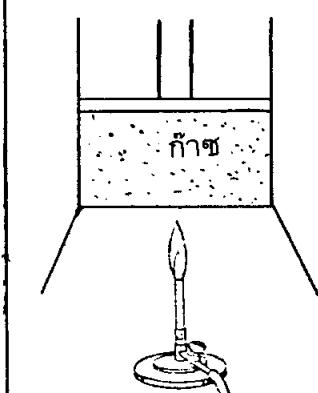


ก๊าซบรรจุภายในภาชนะขนาดที่แข็งแรง
ไม่มีความร้อนถ่ายเทเข้า - ออก
ไม่มีงานกลเกิดขึ้น ∴ ปริมาตรไม่เปลี่ยน

สิ่งแวดล้อม (SURROUNDINGS)

แผ่นที่ 5

สิ่งแวดล้อม = “ส่วนที่อยู่นอกขอบเขตของระบบ”
ตัวอย่าง สิ่งแวดล้อม



เมื่อก๊าซเป็นระบบที่จะศึกษาเท่านั้น
ส่วนประกอบอื่น ๆ จึงเป็น สิ่งแวดล้อม

สภาพ (STATE)

แผ่นที่ 5 (ต่อ)

สภาพ = “ขณะที่ระบบมีค่าทางเทอร์โมไกนาเมิร์กส์ที่แน่นอน”

เช่น สภาวะเริ่มต้น : ความดัน = P_i ปริมาตร = V_i อุณหภูมิ = T_i

สภาวะสุดท้าย : ความดัน = P_f ปริมาตร = V_f อุณหภูมิ = T_f

สถานะ (PHASE)

สถานะ = “สารมีเนื้อเดียวกันอย่างสม่ำเสมอ”

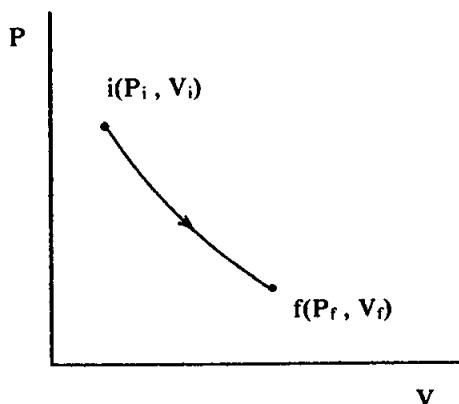
เช่น สถานะของแข็ง สถานะของเหลว และสถานะก๊าซ

กระบวนการ (PROCESS)

แผ่นที่ 6

กระบวนการ = “การเปลี่ยนแปลงสภาพของระบบ”

ตัวอย่าง กระบวนการของก๊าซอุดมคติ
(แสดงด้วยกราฟ)



ตามกฎของก๊าซ

$$PV = nRT$$

หรือ

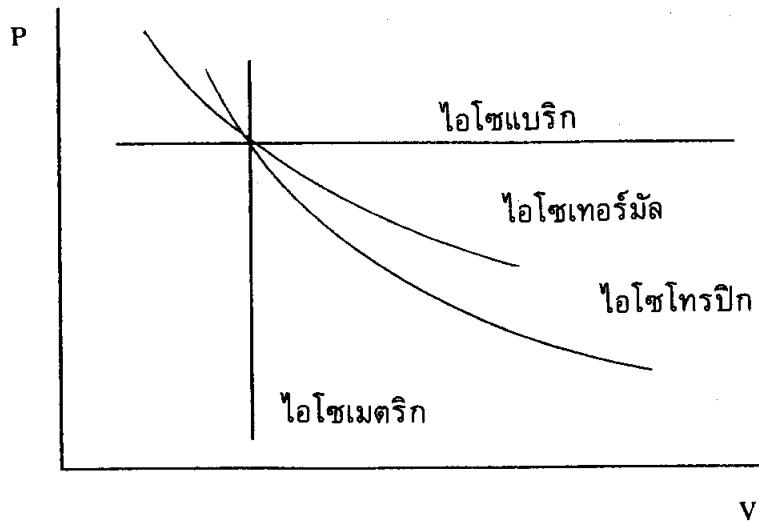
$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$$

ตัวอย่าง กระบวนการที่สำคัญ

แผ่นที่ 7

1. ไอโซบาริก (isobaric) = P คงที่
2. ไอโซเมต릭 (isometric) = V คงที่
3. ไอโซเทอร์มัล (isothermal) = T คงที่
4. ไอเซนโทรปิก (isentropic) = S คงที่

สำหรับก้าชอุดมคติ (แสดงด้วยกราฟ)



กระบวนการผันกลับได้ (REVERSIBLE PROCESS)

แผ่นที่ 8

ลักษณะ

- ระบบเปลี่ยนสภาวะไปอย่างสมดุลตลอดเวลา
- ทราบค่าต่าง ๆ ของระบบตลอดกระบวนการ
- สามารถเขียนกราฟแสดงกระบวนการได้

ในการปฏิบัติ

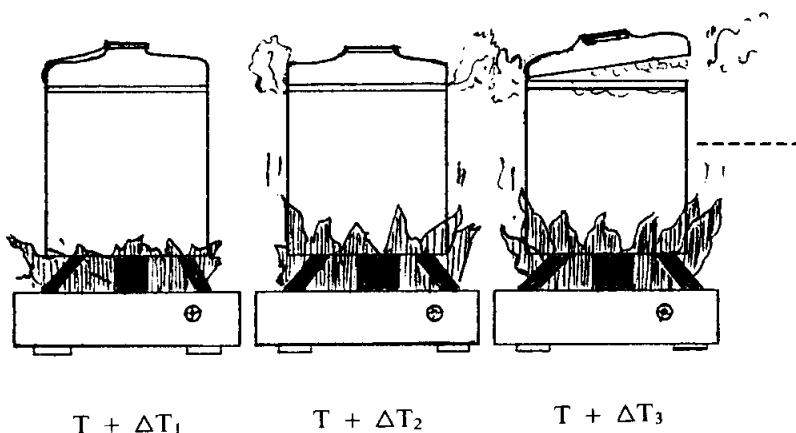
- กระบวนการเป็นไปอย่างช้า ๆ
- สามารถควบคุมให้ไปสู่จุดที่ต้องการได้

ลักษณะสำคัญ

- ไม่อาจเกิดขึ้นได้เองโดยธรรมชาติ

ตัวอย่าง กระบวนการผันกลับได้

ต้มน้ำร้อนด้วยเตาที่ปรับอุณหภูมิได้ทีละน้อย



กระบวนการผันกลับไม่ได้ (IRREVERSIBLE PROCESS)

แผ่นที่ ๙

ลักษณะ

- ระบบเปลี่ยนสภาพไปแต่ไม่สมดุลตลอดเวลา
- ไม่ทราบค่าต่าง ๆ ของระบบระหว่างกระบวนการ
- ไม่สามารถเขียนเส้นทางของกระบวนการด้วยกราฟ

ในทางปฏิบัติ

- กระบวนการเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว
- ไม่สามารถควบคุมให้ไปสู่จุดที่ต้องการได้

ลักษณะสำคัญ

- เป็นกระบวนการทางธรรมชาติ

ตัวอย่าง กระบวนการผันกลับไม่ได้
ก้าชพังกระจายอย่างอิสระ

ผนัง



เริ่มต้น

ดำเนินเดิมของผนังที่รื้อไป



สุดท้าย

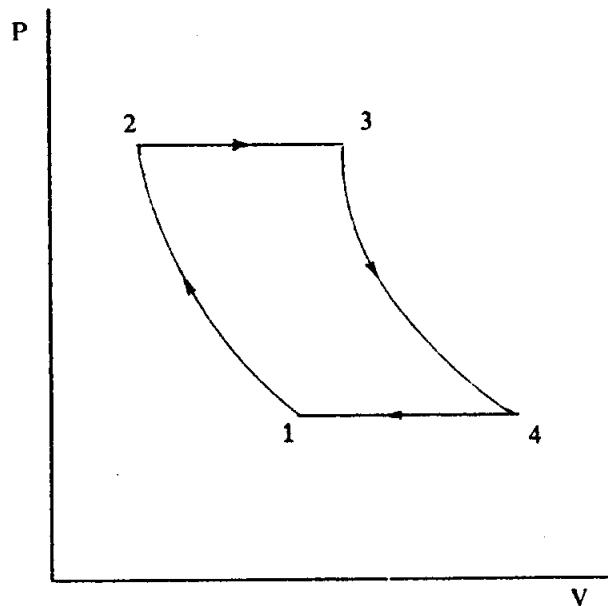
วัฏจักร (CYCLE)

แผ่นที่ 10

วัฏจักร = “ระบบเปลี่ยนแปลงกลับไปสู่สภาวะเริ่มต้นอีก”

ตัวอย่าง วัฏจักรไอน้ำ (แสดงด้วยกราฟ)

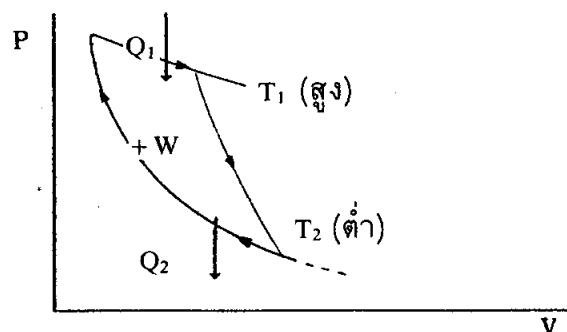
- 1 - 2 การอัดแน่นและเดียบติกผันกลับໄด้
- 2 - 3 การแตกเปลี่ยนความร้อน - ความดันคงที่
- 3 - 4 การขยายตัวแน่นและเดียบติกผันกลับໄด้
- 4 - 1 การแตกเปลี่ยนความร้อน - ความดันคงที่



ตัวอย่าง

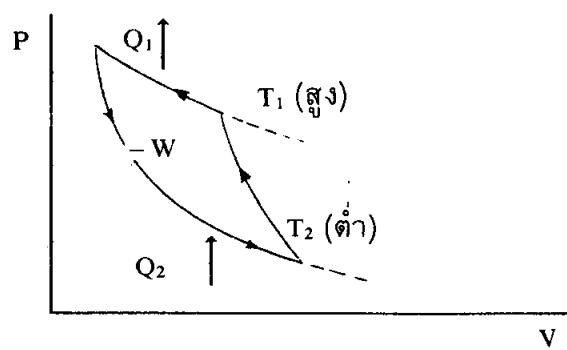
แผนที่ 11

วัฏจักรชนิดผันกลับได้ (แสดงด้วยกราฟ)



วัฏจักรการ์โนต์
(เครื่องยนต์ความร้อนการ์โนต์)

$$\text{ทำงานกล. } W = Q_1 - Q_2$$



วัฏจักรทวนการ์โนต์
(เครื่องทำความเย็นการ์โนต์)

$$\text{ลดความร้อน, } Q_2 = Q_1 - W$$

ทดสอบ 1

แผ่นที่ 12

จงเลือกข้อ ถูก - ผิด

1. ก้าชในกระบวนการอภิสูบและลูกสูบจำนวนความร้อน ถือว่า ก้าชเป็นระบบอิสระ ตอบ ถูก (เพราะ ไม่มีความร้อนถ่ายเทและถ้าลูกสูบไม่เลื่อนที่)
2. เมื่อลูกสูบในข้อ 1. เลื่อนออกไปซ้าย ๆ จะเกิดกระบวนการไอโซเทอร์มัล ตอบ ผิด (เพราะ เป็นแบบแอดดิยแบติก)
3. กระบวนการที่เริ่มต้นและจบลงที่สมภาวะเดิมจะเป็นชนิดผันกลับได้ ตอบ ผิด (เรียกว่า วัฏจักร)

การบรรยายสรุปครั้งที่ 2

PH 314

THERMAL PHYSICS

แผ่นที่ 13

กฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไคนาซิกส์

“พลังงานความร้อนอาจเปลี่ยนเป็นพลังงานกล หรือ พลังงานกลอาจเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อน แต่ พลังงานที่เปลี่ยนไปทั้งหมดหรือรวมกันมีค่าคงที่”

อธิบาย

เหตุ \Rightarrow พลังงานความร้อน $Q = \text{พลังงานกล } W$

ผล \Rightarrow พลังงานที่เปลี่ยนไป $Q - W = U_2 - U_1 = \text{คงที่}$

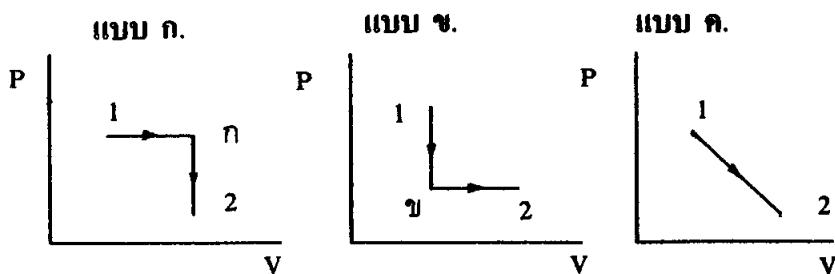
เมื่อ $U_2 = \text{พลังงานภายในของระบบที่สภาวะ 2}$

$U_1 = \text{พลังงานภายในของระบบที่สภาวะ 1}$

ความหมาย พลังงานไม่สูญหายไปไหนแต่เปลี่ยนรูปไปได้ตามหลักการคงตัวของพลังงาน (โดยอาศัยพลังงานภายใน)

พิสูจน์ $U_2 - U_1 = \text{คงที่}$ (ไม่ขึ้นกับชนิดของการบวนการ)

วิธีพิสูจน์ โดยการเปรียบเทียบจากการบวนการต่าง ๆ



จะได้ว่า $(U_2 - U_1)$ แบบ ก. $= (U_2 - U_1)$ แบบ ข. $= (U_2 - U_1)$ แบบ ค.

กรณีเฉพาะ $T_1 = T_2 = T$ จะได้ว่า $U_2 - U_1 = 0$

นั่นคือ เมื่อ T คงที่ จะได้ U คงที่ด้วย

แสดงว่า $U = U(T)$ (ดูผนวก 4)

สรุป
กฎข้อที่หนึ่งเป็นพังก์ชันของพลังงานภายใน

แผ่นที่ 14

$$dU = d'Q - d'W$$

โดย U เป็นพังก์ชันขึ้นกับสภาวะ ; dU เป็นอนุพันธ์ที่แน่นอน

Q ขึ้นกับชนิดของกระบวนการ ; $d'Q$ ไม่เป็นอนุพันธ์ที่แน่นอน

W ขึ้นกับชนิดของกระบวนการ ; $d'W$ ไม่เป็นอนุพันธ์ที่แน่นอน

ทดสอบ 2

กฎข้อที่หนึ่งเป็นพังก์ชันของอะไร ?

ตอบ พลังงานภายใน U (เพราะ U เป็นพังก์ชันที่ขึ้นกับสภาวะ สามารถหาค่า $U_2 - U_1$ ได้ โดยไม่คำนึงถึงชนิดของกระบวนการ)

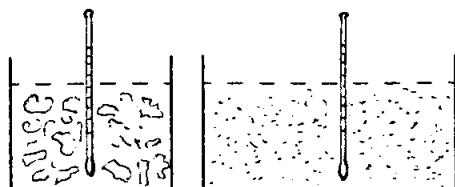
กฎข้อที่หนึ่งมีความหมายอย่างไร ?

ตอบ พลังงานไม่สูญหายไปไหน แต่เปลี่ยนรูปได้
(ตามหลักการคงตัวของพลังงาน)

พนวก 1 กฏข้อศูนย์ของเทอร์โมไไดนาไมกส์

แผ่นที่ 15

“เมื่อระบบ 2 ระบบ มีระดับอุณหภูมิเท่ากับระบบที่สาม ระบบทั้งสองนั้นมีอุณหภูมิเท่ากัน”



ระบบที่ 1

ระบบที่ 2

เทอร์โมมิเตอร์เป็นระบบที่สาม

ความหมาย = หลักของการใช้เทอร์โมมิเตอร์เทียบอุณหภูมิของวัตถุต่าง ๆ

พนวก 2 ความหมายของโมล

“โมล หรือ กรัม - โมเลกุล คือ ตัวเลขเป็นกรัมเท่ากับน้ำหนักโมเลกุลของสาร”

ตัวอย่าง 1 โมลของ O_2

$$O_2 \text{ มีน้ำหนักโมเลกุล} = 32 \text{ กรัม}$$

ตั้งนั้น 1 โมลของ O_2 = 32 กรัม

ตัวอย่าง การหาจำนวนโมล

$$\text{ก๊าซในไตรเจน} 560 \text{ กรัม มีกี่โมล}$$

วิธีทำ จำนวนโมล = มวลของสาร ÷ น้ำหนักโมเลกุล

$$\text{ก๊าซในไตรเจน} \text{ มีน้ำหนักโมเลกุล} = 28$$

$$560 \text{ กรัมของ } N_2 \quad 560 \div 28 = 20 \text{ โมล}$$

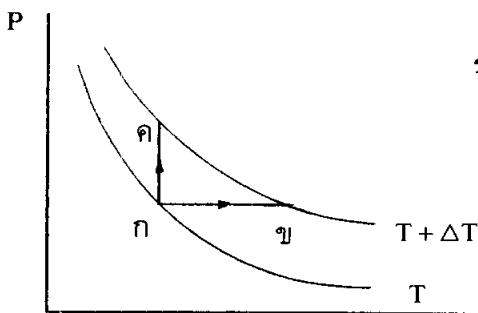
ผนวก ๓ ความจุความร้อนของก๊าซอุ่มคติ

แผ่นที่ ๑๖

$$C_p - C_v = R$$

เมื่อ $R = \text{ค่าคงที่ของก๊าซทั่วไป} = 8.3 \times 10^3 \text{ จูล/โมล}\cdot\text{องศา}$

พิสูจน์ $C_p - C_v = R$



วิธีพิสูจน์ ด้วยการเทียบกระบวนการไอโซ
แปริกร (ก - ข) กับกระบวนการ
ไอโซเมตริก (ก - ก) โดยระบบมี
อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ΔT เช่นกัน

$$\text{ดังนั้น } \left(\frac{dU}{dT}\right)_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_p$$

กระบวนการ ก-ข : $\left(\frac{dU}{dT}\right)_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p + \left(p \frac{dv}{dT}\right)_p = nc_p + \left(P \frac{dv}{dT}\right)_p$

กระบวนการ ก-ก : $\left(\frac{dU}{dT}\right)_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v + 0 = nc_v$

$$\Rightarrow nc_p = nc_v + \left(P \frac{dv}{dT}\right)_p$$

สำหรับก๊าซอุ่มคติ : $PV = nRT$ และ $PdV + VdP = nRdT$

$$\Rightarrow C_p - C_v = R$$

สรุป $C_p > C_v$

คำถาม เหตุใด $C_p > C_v$

แผ่นที่ 17

ตอบ

$$\text{กระบวนการ ก-ช: } \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU}{dT}\right)_p + \left(P \frac{dV}{dT}\right)_p = nC_p$$

$$\text{กระบวนการ ก-ค: } \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v + 0 = nC_v$$

$$\text{โดยที่ } \left(\frac{dU}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v \quad \text{ตามพิสูจน์ข้างต้น}$$

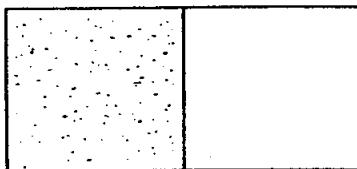
แสดงว่า ในกรณี $P = \text{คงที่}$ ต้องเพิ่มความร้อนเพื่อให้เกิดงาน PdV ขึ้นด้วย

$$\text{ดังนั้น } \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p > \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v$$

$$\text{นั่นคือ } C_p > C_v$$

ผนวก 4 $U = U(T)$ เท่านั้น

พิสูจน์ โดยพิจารณาการฟุ้งกระจายอย่างอิสระของก๊าซ



เริ่มต้น



สุดท้าย

ฟุ้งกระจายอย่างอิสระ: $dW = 0$

ภายในภาชนะทั้งหมดคงที่: $dQ = 0$

$$\Rightarrow dU = dQ - dW = 0$$

$$\text{ถ้า } U = U(T, V)$$

โดยที่ dU เป็นอนุพันธ์ที่แน่นอน

$$\text{ดังนั้น } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0$$

ถ้า $T = \text{คงที่}$ หรือ $dT = 0$ ด้วย

$$\text{ดังนั้น } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ แสดงว่า } U \neq U(V)$$

ถ้า $U = U(T, P)$ โดยที่ dU เป็นอนุพันธ์ที่ແນ່ນອນ

$$\text{ดังนั้น } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP = 0$$

ถ้า $T = \text{คงที่}$ หรือ $dT = 0$ ด้วย

$$\text{ดังนั้น } \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0 \text{ ซึ่งแสดงว่า } U \neq U(P)$$

เมื่อ $U \neq U(P, V)$ ดังนั้น $U = U(T)$ เท่านั้น

การบรรยายสรุปครั้งที่ 3

PH 314

THERMAL PHYSICS

งานแอดีบัติก (adiabatic work)

$$-W_{\text{adiabatic}} = U_f - U_i$$

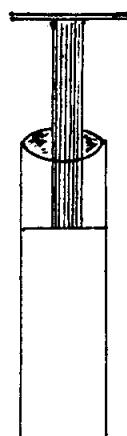
การเกิด - โดยขอบเขตของระบบเปลี่ยน เกิดงานในรูปพลังงานกล
หรือพลังงานในรูปอื่น แต่ไม่มีการถ่ายเทความร้อน

ลักษณะเฉพาะ 1. ไม่ขึ้นกับชนิดของกระบวนการ (เช่นเดียวกับ U)

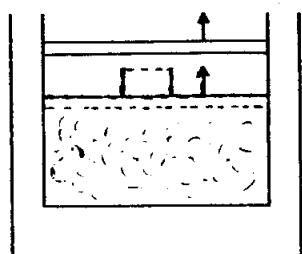
2. นับเป็นกฎข้อหนึ่งด้วย

ประโยชน์ - ระบบที่ทำงานแอดีบัติกจะเย็นลง
แต่ถ้าได้รับงานนี้จะร้อนขึ้น

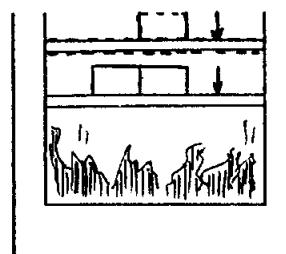
แผ่นที่ 19



ระบบทำงานแอดีบัติก



ระบบได้รับงานแอดีบัติก



ระบบเย็นลง

(โดยไม่ต้องใช้เครื่องทำความเย็น)

ระบบร้อนขึ้น

(โดยไม่ต้องใช้เครื่องทำความร้อน)

สมการแสดงสภาวะแอลเดียร์แบบติกสำหรับแก๊สอุดมคติ

แผ่นที่ 20

$$PV^\gamma = \text{คงที่} \quad \text{หรือ} \quad P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = \dots$$

เมื่อ $\gamma = C_p/C_v$

พิสูจน์ จากกฎข้อหนึ่ง, กฎของกําช, และ $C_p - C_v = R$

จะได้ $dQ = C_v dT + PdV = 0$ (แอลเดียร์แบบติก)

และ $dQ = C_p dT - VdP = 0$ (แอลเดียร์แบบติก)

ดังนั้น

$$\frac{1}{P} dP = - \left(\frac{C_p}{C_v} \right) \frac{1}{V} dV$$

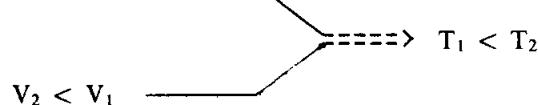
$$PV^\gamma = \text{คงที่}$$

การอัดและการขยายตัวแบบแอลเดียร์แบบติกทำให้อุณหภูมิเปลี่ยน

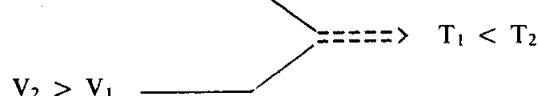
$$\frac{P_2}{P_1}^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \frac{T_1}{T_2}$$

และ $\frac{V_2^{1-\gamma}}{V_1} = \frac{T_1}{T_2}$

การอัด : $P_2 > P_1$



การขยาย : $P_2 < P_1$



ตัวอย่าง การอัดแบบแอดเดียแบนดิกทำให้ $T_2 > T_1$

จงหาอุณหภูมิสุดท้ายของอากาศที่ถูกอัดแบบแอดเดียแบนดิก จากความดัน 1

บรรยากาศ ที่ 27°C . จนมีปริมาตรลดลงเหลือ 1 ใน 10 ของปริมาตรเดิม (กำหนด $\gamma = 1.4$)

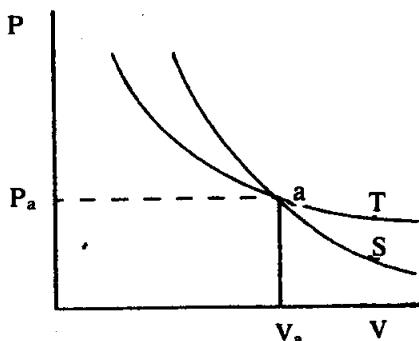
$$\text{วิธีทำ} \quad \text{จาก } (V_2/V_1)^{1-\gamma} = T_1/T_2$$

$$\text{แทนค่า} \quad (1/10)^{1-1.4} = T_1/T_2$$

$$= (273 + 27)/T_2$$

$$\Rightarrow T_2 = 753 \text{ เคลวิน} = 480^\circ\text{K}$$

การเปรียบเทียบแบบแอดเดียแบนดิกกับไอโซเทอร์มัล (โดยกราฟ)



แบบแอดเดียแบนดิก : $PV^\gamma = \text{คงที่} (s \text{ คงที่})$

ไอโซเทอร์มัล : $PV = \text{คงที่} (T \text{ คงที่})$

ความซั่น ณ จุด a

$$(dp/dv)_S = -\gamma P_a/V_a$$

$$(dp/dv)_T = -P_a/V_a$$

ทดสอบ 3

แผ่นที่ 22

1. สมการแสดงสภาวะสำหรับกําชอุณหคติมีรูปแบบใดบ้าง

ตอบ $PV = nRT$ หรือ $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \dots\dots\dots$

หรือ $P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots\dots\dots$ สำหรับกระบวนการไอโซเทอร์มัล

หรือ $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = \dots\dots\dots$ สำหรับกระบวนการแอดียแบติก

2. กระบวนการแอดียแบติกให้ผลอย่างไร ?

ตอบ การอัดแบบแอดียแบติกทำให้ระบบมี T เพิ่มขึ้น และการขยายตัวแบบ

แอดียแบติก ทำให้ระบบมี T ลดลง

อธิบายโดยสังเขปได้จาก $-dW = U_2 - U_1$

เมื่อ $U = U(T)$ เท่านั้น และ $dW = P(V_2 - V_1)$

ดังนั้น สำหรับ $V_2 < V_1$ จะได้ $U_2 > U_1$ นั่นคือ $T_2 > T_1$

และ สำหรับ $V_2 > V_1$ จะได้ $U_2 < U_1$ นั่นคือ $T_2 < T_1$

3. แอดียแบติกกับไอโซเทอร์นัลในกราฟต่างกันอย่างไร ?

ตอบ ใน $P - V$ diagram เส้นแอดียแบติกและไอโซเทอร์มัล ต่างก็เป็น “ไฮเพอร์โบลิก” คล้ายกัน แต่ความชันของแอดียแบติกมากกว่า (เปรียบเทียบที่จุดเดียวกัน)

การบรรยายสรุปครั้งที่ 4

PH 314

THERMAL PHYSICS

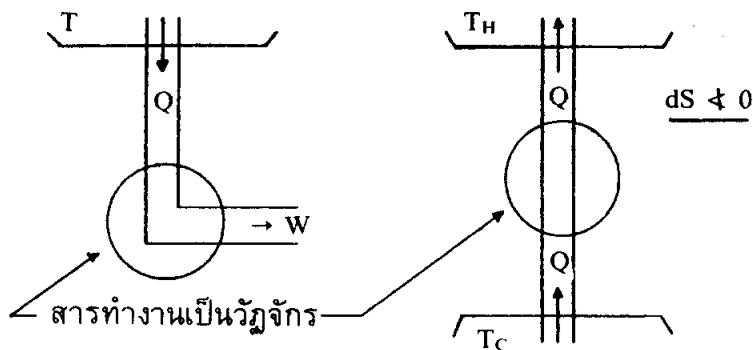
แผ่นที่ 23

กฎข้อสองของเทอร์โน่ไดนามิกส์
กฎข้อนี้กล่าวได้หลายแบบ ดังนี้

- แบบที่ 1 “กระบวนการที่ทำให้พลังงานความร้อนจากแหล่งหนึ่งเป็นพลังงานกlostทั้งหมด ไม่มี”
- แบบที่ 2 “กระบวนการที่ทำให้พลังงานความร้อนจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำไปสู่แหล่งที่มีอุณหภูมิสูงกว่าไม่มี”
- แบบที่ 3 “กระบวนการที่ทำให้อ่อน弱รปีของระบบอิสระลดลง ไม่มี”

เหตุที่กล่าวได้หลายแบบ เนื่องจากแต่ละแบบมีความหมายเดียวกันซึ่งแสดงได้ดังนี้

(ก) แบบที่ 1 และแบบที่ 2 ตรงกับแบบที่ 3



แบบที่ 1

$$dS \text{ แห่งความร้อน } = -\frac{Q}{T}$$

$$dS \text{ แห่งความร้อน } = \oint dS = 0$$

$$\therefore dS \text{ รวม } = -\frac{Q}{T} < 0$$

แบบที่ 2

$$dS \text{ แห่งความร้อน }_{T_H} = +\frac{Q}{T_H}$$

$$dS \text{ แห่งความร้อน }_{T_C} = -\frac{Q}{T_C}$$

$$dS \text{ สารทำงาน } = \oint dS = 0$$

$$\therefore \text{ รวม } = +\frac{Q}{T_H} - \frac{Q}{T_C} < 0$$

แสดงว่าเอนโทรปี (S) ลดลง แต่ $dS \neq 0$

(แบบที่ 3) แบบที่ 1 จึงเป็นไปไม่ได้

แสดงว่าเอนโทรปี (S) ลดลง แต่ที่ $dS < 0$

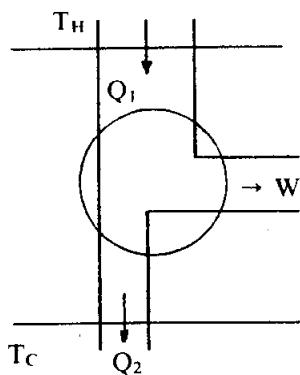
(แบบที่ 3) แบบที่ 2 จึงเป็นไปไม่ได้

หมายเหตุ

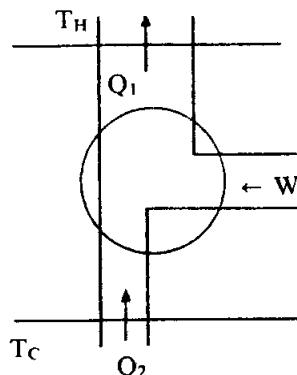
แบบที่ 1 เป็นกระบวนการของเครื่องยนต์ความร้อนสมบูรณ์

แบบที่ 2 เป็นกระบวนการของตู้เย็นสมบูรณ์

เครื่องยนต์ความร้อนจริง และตู้เย็นจริงจะถ่ายเทපลังงาน ดังนี้

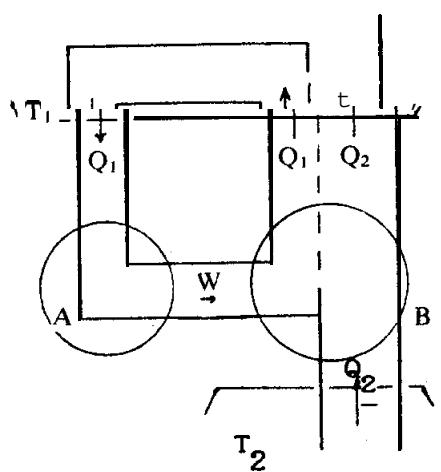


เครื่องยนต์ความร้อน (จริง)
(แสดงการถ่ายเทපลังงาน)

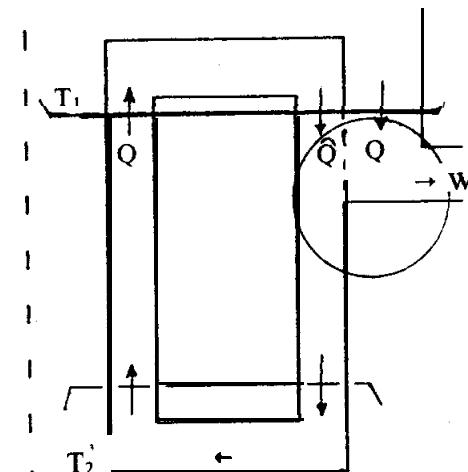


เครื่องทำความเย็น (จริง)
(แสดงการถ่ายเทપลังงาน)

(ข) แบบที่ 1 และแบบที่ 2 แทนกันได้



แบบที่ 1 กล้ายเป็นแบบที่ 2



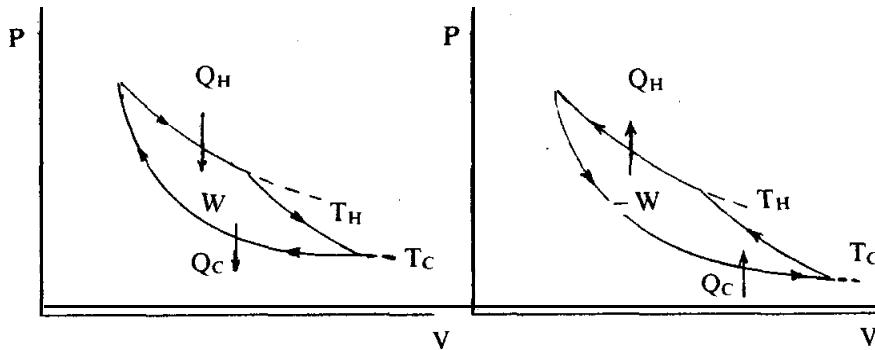
แบบที่ 2 กล้ายเป็นแบบที่ 1

ความหมาย = ถ้าเครื่องยนต์ความร้อนสมบูรณ์เป็นไปได้ ตู้เย็นสมบูรณ์ก็เป็นไปได้ด้วย
และ ในทางกลับกัน

เครื่องยนต์คาร์โน่

แผ่นที่ 26

- คุณสมบัติ
 - ทำงานเป็นวัฏจักรชนิดผันกลับได้
 - ประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องยนต์อื่น
 - ไม่ขึ้นกับชนิดของสารทำงาน



วัฏจักรคาร์โน่
ในเครื่องยนต์ความร้อน

วัฏจักรหวานคาร์โน่
ในเครื่องทำความเย็น

● การเปรียบเทียบเครื่องยนต์ความร้อน

พิจารณาจากประสิทธิภาพเชิงความร้อน (η)

$$\eta = \frac{\text{งานที่กระทำได้}}{\text{ความร้อนเข้า}} = \frac{W}{Q_H}$$

$$= \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

$$\text{สำหรับเครื่องยนต์ความร้อนการ์โน่: } \frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C}$$

$$\Rightarrow \eta_{\text{การ์โน่}} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

แสดงว่า ประสิทธิภาพของเครื่องยนต์การ์โน่ขึ้นอยู่กับ T_C และ T_H เท่านั้น
(ไม่ขึ้นกับชนิดของสารทำงาน)

ข้อสังเกต

แผ่นที่ 27

1. ถ้าเครื่องยนต์ทำงานระหว่าง T_H และ T_S คู่เดียวกันไม่ว่าใช้สารทำงานอะไร จะได้ η เท่ากัน
2. $\eta \neq 100\%$ เพราะ $Q_C \neq 0$
3. จากข้อสังเกต 2. ดังนั้น $T_C \neq 0$
นั่นคือ ศูนย์องศาสัมบูรณ์ไม่มีในโลก หรือจะต้องมีศูนย์องศาสัมบูรณ์ที่ไม่อาจบรรลุได้

● การเปรียบเทียบเครื่องทำความเย็น

พิจารณาจากสัมประสิทธิ์ของสมรรถนะ (K)

$$K_{\text{เย็น}} = \frac{\text{ความร้อนลดจากภายใน}}{\text{งานที่ใช้}}$$

$$= \frac{Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C}$$

$$\text{สำหรับตู้เย็นคาร์โนต์: } \frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C}$$

$$K_{\text{คาร์โนต์}} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C} = \frac{T_C}{T_H - T_C}$$

หมายเหตุ

พิจารณาอีกແง່หนึ่งของเครื่องทำความเย็น จะเป็นเครื่องสูบความร้อน (โดยการดึงความร้อนภายในกายออกสู่ภายนอก)

● การเปลี่ยนเครื่องสูบความร้อน

พิจารณาจาก ส.ป.ส.ของสมรรถนะ (K)

$$K_{\text{เครื่องสูบความร้อน}} = \frac{\text{ความร้อนระบายออกภายนอก}}{\text{งานที่ใช้}}$$

$$= \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C}$$

$$\text{สำหรับเครื่องสูบความร้อนการโน๊ต: } \frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C}$$

$$\Rightarrow K_{\text{การโน๊ต}} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C} = \frac{T_H}{T_H - T_C}$$

ตัวอย่าง 2-1 การหาประสิทธิภาพเชิงความร้อน

วัสดุการคิดเห็นที่ใช้อากาศเป็นสารทำงาน มีความร้อนเข้าที่ $T_H = 1100$ เคลวิน และ ออกที่ $T_C = 275$ เคลวิน ปริมาณความร้อนเข้าเป็น 27.75 กิโลแคลอรี/กิโลกรัม
จงหาประสิทธิภาพเชิงความร้อนของวัสดุการ

วิธีทำ โดยความสัมพันธ์ $K_{\text{การโน๊ต}} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$

$$\text{แทนค่า } K_{\text{การโน๊ต}} = 1 - \frac{275}{1100} = 0.75$$

$$\text{หรือ } K_{\text{การโน๊ต}} = 75\%$$

ตัวอย่าง 2-2 การทำงานและส.ป.ส.ของสมรรถนะ เครื่องสูบความร้อน

วัฏจักรทวนการในต้นที่นี้ในเครื่องสูบความร้อนคายความร้อนออกในอัตรา 4600 บีทียู/นาที ที่ $T_H = 75$ ฟาร์นไฮต์ และรับความร้อนที่ $T_C = 5$ ฟาร์นไฮต์ จงทำงานและ ส.ป.ส.ของสมรรถนะเครื่องสูบความร้อนนี้

วิธีทำ โดยความสัมพันธ์ $K_{\text{การในต}} = \frac{T_H}{T_H - T_C}$

$$\begin{aligned} \text{แทนค่า } K_{\text{การในต}} &= \frac{(460 + 75 \text{ แรนคิน})}{(460 + 75 \text{ แรนคิน}) - (460 + 5 \text{ แรนคิน})} \\ &= 7.65 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{แล้ว } W &= \frac{\text{ความร้อนระบายออกภายนอก}}{\text{ส.ป.ส.ของสมรรถนะ}} \\ &= \frac{4600 \text{ บีทียู/นาที}}{(7.67)(42.4 \text{ บีทียู/นาที-กำลังม้า})} \\ &= 14.15 \text{ กำลังม้า} \end{aligned}$$

ตัวอย่าง 2-3 การทำงาน และ ส.ป.ส.ของสมรรถนะตู้เย็น

วัฏจักรทวนการในต้นที่นี้ในตู้เย็นใช้อากาศเป็นสารทำงานระบายความร้อนออกสู่ภายนอกที่ $T_H = 37$ เชลเซียต และรับความร้อนเข้าที่ $T_C = -3$ เชลเชียต ความดันอากาศ (เข้า) = 2.0 ก.ก./ซม.² (สมมุติ) และความดันอากาศ (ออก) = 1.0 ก.ก./ซม.² (สมมุติ) จงทำงานและ ส.ป.ส.ของสมรรถนะตู้เย็นนี้

วิธีทำ โดยความสัมพันธ์ $K_{\text{การโน๊ต}} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$

$$\begin{aligned} \text{แทนค่า } K_{\text{การโน๊ต}} &= \frac{(273 - 3 \text{ เคลวิน})}{(273 + 37 \text{ เคลวิน}) - (273 - 3 \text{ เคลวิน})} \\ &= 6.75 \end{aligned}$$

และ งาน $W = -nR(T_h - T_c) \ln(P_{\text{เข้า}}/P_{\text{ออก}})$

โดยที่ $n = 1 \text{ ก.ก./ก.ก.}$ และ $R = 29.24 \text{ ก.ก./ก.ก. - องศา}$

$$\begin{aligned} \text{แทนค่า } W &= -(1)(29.24)(270-310) \ln(2/1) \\ &= -809.36 \text{ ก.ก. - ม./ก.ก.} \end{aligned}$$

หมายเหตุ

1. สำหรับวัฏจักรการโน๊ต: $\frac{Q_h}{Q_c} = \frac{T_h}{T_c}$

ได้จากการหาค่าอ่อนโกลปีตลดวัฏจักร $\oint ds = 0$

$$\text{ดังนั้น } \frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$$

$$\text{นั่นคือ } \frac{Q_h}{Q_c} = \frac{T_h}{T_c}$$

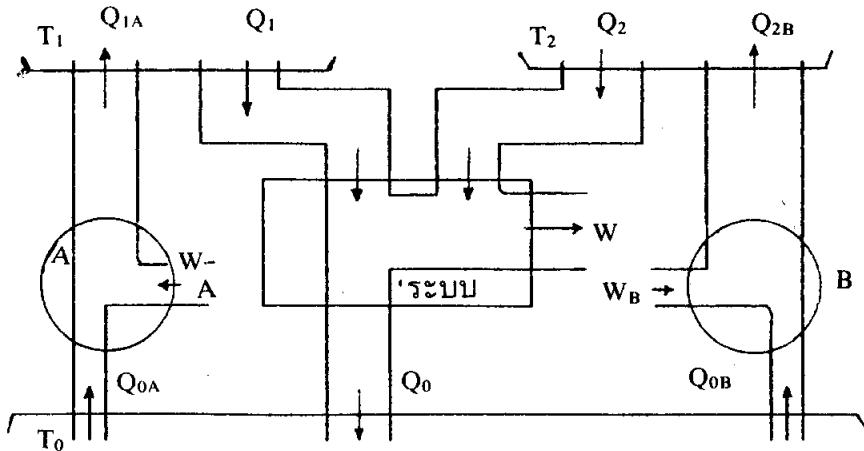
(โดยการคิดเครื่องหมายของความร้อนรับและ cavity ตรงกันข้าม)

2. เคลวิน ได้สร้างสเกลอุณหภูมิที่ไม่ขึ้นกับชนิดของเทอร์มомิเตอร์ เป็นองศา
สัมบูรณ์หรือองศาเคลวิน

(โดยอาศัยการที่วัฏจักรการโน๊ตไม่ขึ้นกับชนิดของสารทำงาน)

อสมการเคลาชิอุส

“สำหรับระบบปิด : $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ ”



โดยกฎข้อที่สอง (ความร้อนจะกลับเป็นงานทั้งหมดไม่ได้)
ในระบบปิดนี้ที่เหลือความร้อน $T_0 : Q_0 + Q_{0A} + Q_{0B} < 0$

$$\text{สำหรับเครื่องยนต์карโนต์ A : } \frac{Q_{1A}}{T_1} + \frac{Q_{0A}}{T_0} = 0 \quad \text{หรือ } Q_{0A} = \frac{Q_{1A}}{T_1} T_0$$

$$\text{เครื่องยนต์карโนต์ B : } \frac{Q_{2B}}{T_2} + \frac{Q_{0B}}{T_0} = 0 \quad \text{หรือ } Q_{0B} = \frac{Q_{2B}}{T_2} T_0$$

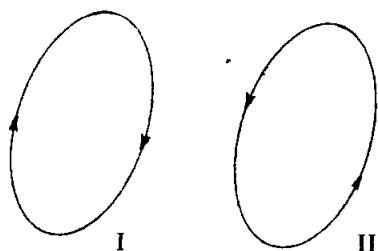
$$\text{ดังนั้น } Q_0 + T_0 \frac{Q_1}{T_1} + T_0 \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

$$\text{หรือ } \sum \frac{Q}{T} < 0$$

$$\text{หรือ } \oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad \text{สำหรับถ่ายเทความร้อนปริมาณน้อย}$$

หมายเหตุ เครื่องหมาย = สำหรับวัฏจักรปิดที่ผันกลับได้
เครื่องหมาย < สำหรับวัฏจักรปิดที่ผันกลับไม่ได้

พิจารณาได้จากวัฏจักรปิด I และ II ซึ่งเป็นวัฏจักรทวนของ I



$$\text{สำหรับวัฏจักร I : } \oint \frac{dQ_1}{T} \leq 0$$

$$\text{และวัฏจักร II : } \oint \frac{dQ_2}{T} \leq 0$$

$$\text{โดยที่ } dQ_1 = -dQ_2$$

ดังนั้น จึงเป็นไปไม่ได้ที่ค่าเดียวกันซึ่งเป็นทั้งค่าบวก และลบจะน้อยกว่าหรือเท่ากับศูนย์ ในขณะเดียวกัน

แต่อาจเป็นไปได้ ถ้าต่างเท่ากับศูนย์: $\oint_{rev} \frac{dQ}{T} = 0$

นั่นคือ สำหรับวัฏจักรปิดผันกลับได้: $\oint_{rev} \frac{dQ}{T} = 0$

ส่วนวัฏจักรปิดผันกลับไม่ได้: $\oint_{irr} \frac{dQ}{T} < 0$

(dQ/T คือ เอนโทรปีที่เปลี่ยนไปเป็น ds ซึ่งโดยคำจำกัดความของเอนโทรปี กำหนดได้ว่า $S = k_B \ln Q$ และสามารถหาค่าที่เปลี่ยนไปได้จาก dQ/T)

การบรรยายสรุปครั้งที่ 5

PH 314

THERMAL PHYSICS

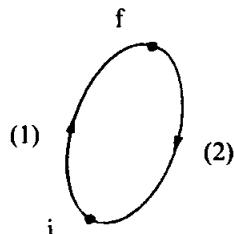
เอนโทรปี S

แผ่นที่ 33

dQ/T คือ เอนโทรปีที่เปลี่ยนไป dS

$\oint dQ/T = 0$ และว่า S เป็น คุณสมบัติของระบบ
เอนโทรปีเป็นพังก์ชันขึ้นกับสภาวะ

พิจารณาได้จากวิจัยการปิดผนกกลับได้: $\oint \frac{dQ}{T} = 0$



$$\text{จะได้ } \int_{(1)}^f \frac{dQ}{T} + \int_{(2)}^i \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\text{หรือ } \int_{(1)}^f \frac{dQ}{T} - \int_{(2)}^f \frac{dQ}{T} = 0$$

$\Rightarrow dS_1 = dS_2$ นั่นคือ dS ไม่ขึ้นกับกระบวนการแต่ขึ้นกับสภาวะเริ่มต้นและสุดท้ายเท่านั้น (S จึงเป็นพังก์ชันของสภาวะ)

หมายเหตุ

โดยที่ S เป็นพังก์ชันของสภาวะ และหลักการของเอนโทรปีนับเป็นกฎข้อที่สองของเทอร์โมไคนาซิกส์

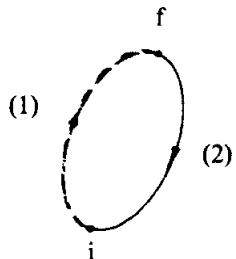
ดังนั้น กฎข้อที่สองจึงเป็นพังก์ชันของเอนโทรปีในขณะที่กฎข้อที่หนึ่งเป็นพังก์ชันของพลังงานภายใน

ເອົນໂກປີເພີ່ມຂຶ້ນໃນຮະບນອີສະເໝັ້ນກະບວນການທາງຫຼຽມຫາດີ

ແຜ່ນທີ 34

ກະບວນການທາງຫຼຽມຫາດີ ສືບ ກະບວນການທີ່ຜັນກັບໄໝໄດ້

ພິຈາລະນາວັງຈັກປິດຜັນກັບໄໝໄດ້: $\oint \frac{dQ}{T} < 0$



$$\text{ຈະໄດ້ } (1)_{i \rightarrow f} \int_{irr}^f \frac{dQ}{T} + (2)_{f \rightarrow i} \int_{rev}^i \frac{dQ}{T} < 0$$

ສໍາຫຼັບຮະບນອີສະເໝັ້ນກະບວນການທາງຫຼຽມຫາດີ: $\int_{irr}^f \frac{dQ}{T} = 0$

$$\text{ດັ່ງນັ້ນ } (2)_{f \rightarrow i} \int_{rev}^i \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\text{ຫຼື } S_i - S_f < 0$$

$$\text{ນັ້ນ } S_f > S_i$$

ຕົວຢ່າງ 2-4 ການເອົນໂກປີທີ່ເພີ່ມຂຶ້ນ

ນ້ຳ 1 ກ.ກ. ທີ່ 20 ເໜລເຊີຍສ ທຳໄໝຮອນຂຶ້ນເປັນ 80 ເໜລເຊີຍສ ດ້ວຍການຈຸ່ນ
ຂດສຸວັດທໍາຄວາມຮັນລົງໄປ ຈົງເອົນໂກປີທີ່ເພີ່ມຂຶ້ນ ຂອງນ້ຳນັ້ນ

(ກຳທັດຄວາມຮັນຈຳເພາະຂອງນ້ຳ $c = 1.0 \frac{\text{ກິໂລແຄລອຣີ}{\text{ກ.ກ. - ອົງສາ}})$

ວິທີກຳ ໂດຍຄວາມສັມພັນນີ້ $dS = \int \frac{dQ}{T}$

$$\text{ແລະ } dQ = mc dT$$

$$\text{ແທນຄໍາ } S_f - S_i = mc \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

$$= (1 \text{ ກ.ກ.} \times 1 \frac{\text{ກິໂລແຄລ}}{\text{ກ.ກ.-ອົງສາ}} \ln \frac{353}{293} \frac{\text{ກິໂລແຄລ}}{\text{ອົງສາ}}$$

$$(1 \text{ ກິໂລແຄລອຣີ} = 4.18 \times 10^3 \text{ ຈຸລ})$$

ตัวอย่าง 2-5 การหาเอนโทรปีที่เพิ่มขึ้น

แผ่นที่ 35

จงหาเอนโทรปีจำเพาะที่เพิ่มขึ้นของน้ำจากสถานะของเหลวกลายเป็นไอ (กำหนด ความร้อนของการกลایเป็นไอกำารรับน้ำที่ 100 เซลเซียส $\ell = 22.6 \times 10^5$ จูล/ก.ก.)

$$\text{วิธีทำ} \quad \text{โดยความสัมพันธ์ } dS = \frac{dQ}{T}$$

$$\text{ในที่นี้เป็นการเปลี่ยนสถานะที่อุณหภูมิคงที่: } ds = \frac{\ell}{T}$$

$$\begin{aligned} \text{แทนค่า} \quad S_{\text{ไอน้ำ}} - S_{\text{น้ำ}} &= \frac{(22.6 \times 10^5) \text{ จูล/ก.ก.}}{(273 + 100) \text{ เคลวิน}} \\ &= 6060 \text{ จูล/ก.ก.-องศา} \end{aligned}$$

ข้อสังเกต

1. $dS \neq dQ/dT$ แต่ $dS = dQ/T$ (ในการที่ $T \neq$ คงที่ ต้องหาความสัมพันธ์ dQ ในรูป dT เช่น $dQ = mcdT$)
2. dS เป็น + แสดงว่า เอนโทรปีเพิ่มขึ้น
3. $dS = 0$ สำหรับระบบและสิ่งแวดล้อมที่ถ่ายเทความร้อนให้แก่กันและกัน กล่าวได้ว่าเอนโทรปีของเอกภพไม่เปลี่ยนแปลง

หมายเหตุ

1. กฎข้อสองบ่งชี้ว่า “เอนโทรปีไม่อาจอนุรักษ์ได้” (เพราะเอนโทรปีเพิ่มขึ้นได้) ตรงข้ามกับพลังงาน ซึ่งโดยกฎข้อหนึ่งบ่งชี้ว่า “พลังงานเป็นไปตามหลักการคงตัวของพลังงาน”
2. เอนโทรปี ไม่อาจทำให้สูญหายไป หรือสร้างขึ้นได้
3. กฎข้อที่สองเป็นพังก์ชันของเอนโทรปี แต่กฎข้อที่หนึ่งเป็นพังก์ชันของพลังงานภายใต้
4. กฎข้อที่หนึ่ง กล่าวถึงการเปลี่ยนรูปพลังงานคงตัว แต่กฎข้อที่สองช่วยให้ทราบว่าการเปลี่ยนรูปพลังงานแบบใดเป็นไปได้เพียงใด

1. เหตุใดกฎข้อสองจึงกล่าวไว้ด้วยแบบ ?

ตอบ เพาะแต่ละแบบมีความหมายเดียวกัน (อธิบายตามข้างต้น)

2. เครื่องยนต์คาร์บอนมีคุณสมบัติพิเศษอย่างไร ?

ตอบ ทำงานเป็นวัฏจักรปิดผันกลับได้ ทำให้มีประสิทธิภาพสูงและสามารถใช้สารทำงานชนิดใดก็ได้ จะให้ประสิทธิภาพเท่ากัน

3. เหตุใดจึงอาจกล่าวไว้ว่า ศูนย์องค์สัมบูรณ์ ไม่มีในโลก ?

ตอบ จากการหา $\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}$ ดังนั้น $T_C \neq 0 \because \eta \neq 100\%$

4. ในการเทียบ $\frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H}$ ถ้า $Q_C \neq 0$ แสดงว่า $T_C \neq 0$ หรือ ?

ตอบ ใช่ ถ้าพิจารณาตามคำตอบในข้อ 3 แต่อีกนัยหนึ่งย่อมแสดงว่าจะต้องมีศูนย์องค์สัมบูรณ์ที่ไม่อยู่บรรลุได้ (ดูเพิ่มเติม “กฎข้อสาม” ในตำรา)

5. การเปรียบเทียบเครื่องยนต์ความร้อนหรือตู้เย็นหรือเครื่องสูบความร้อน พิจารณาอย่างไร ?

ตอบ โดยประสิทธิภาพ $\eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$ สำหรับเครื่องยนต์ความร้อน

โดย ส.ป.ส.ของสมรรถนะ $K = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C}$ สำหรับตู้เย็น

โดย ส.ป.ส.ของสมรรถนะ $K = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C}$ สำหรับเครื่องสูบความร้อน

6. สมการเคลื่อนที่ได้ถูกต้องกับกระบวนการใด ?

ตอบ สำหรับวัฏจักรปิดผันกลับไม่ได้: $\oint \frac{dQ}{T} < 0$

สำหรับวัฏจักรปิดผันกลับได้: $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

7. เอนໂກຣປີທີ່ເປົ້າຢືນໄປຂອງຮະບນຜ່ານກະບວນການພັນກັບໄດ້ກັບພັນກັບໄມ້ໄດ້
ຮະຫວ່າງສກວະຄູ່ທີ່ນີ້ຕ່າງກັນຫຼີ້ວ່າໄມ້ ?
ຕອນ ໄມ່ຕ່າງເພຣະ ຮ ເປັນພັງກໍ່ຂັ້ນຂອງສກວະ (ໄມ້ເຊື້ອກັບຫຼິດກະບວນການ)
8. ກົງຂ້ອທີ່ນີ້ແລະສອງເປັນພັງກໍ່ຂັ້ນຂອງຄ່າໄດ້ນ້ຳ ?
ຕອນ ກົງຂ້ອທີ່ນີ້ເປັນພັງກໍ່ຂັ້ນຂອງ ບ
ກົງຂ້ອສອງເປັນພັງກໍ່ຂັ້ນຂອງ ສ
9. ກົງຂ້ອທີ່ນີ້ແລະສອງນ່ຳຫຼືວ່າໄວ ?
ຕອນ ກົງຂ້ອທີ່ນີ້ແສດງຖື່ງໜັກກາຮຽນຄົງຕ້າວຂອງພລັງຈານ
ກົງຂ້ອສອງແສດງຖື່ງກະບວນການແປຣູປພລັງຈານໄດ້ເປັນໄປໄດ້ຈົງ

ແຜ່ນທີ 37

การบรรยายสรุปครั้งที่ ๘

PH 314

THERMAL PHYSICS

แผ่นที่ ๓๘

ศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์

“ค่าที่ลดลงจนต่ำสุด เมื่อระบบเข้าสู่สมดุล”

(โดยความหมายเดียวกับศักย์ทางกลศาสตร์)

หรือ “ค่าในรูปอนุพันธ์ตามแบบสมการแมกซ์เวลล์”

(โดยเทียบกับศักย์ทางไฟฟ้า)

พิจารณาจากของไหลมวลคงที่ได้รับความร้อนจากแหล่งความร้อนโดยกระบวนการผันกลับไม่ได้

ดังนั้น เอ็นโทรปีของเอกภพ > 0

นั่นคือ $dS_{\text{แหล่งความร้อน}} + dS_{\text{ระบบ}} > 0$

หรือ $- \frac{dQ}{T} + dS > 0$

ฉะนั้น $dU + PdV - TdS < 0$

ที่ T และ P คงที่ : $d(U + PV - TS) < 0$

ถ้าให้ $G = U + PV - TS$ คือ Gibbs function

$\Rightarrow dG < 0$ แสดงว่า G ลดลงจนมีค่าต่ำสุดเมื่อระบบสมดุล

ที่ T และ V คงที่ : $d(U - TS) < 0$

ถ้าให้ $F = U - TS$ คือ Helmholtz function

$\Rightarrow dF < 0$ แสดงว่า F ลดลงจนมีค่าต่ำสุดเมื่อระบบสมดุล โดยเทียบความหมายกับศักย์ทางกลศาสตร์ จึงเรียก G และ F คือ ศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์

หมายเหตุ

G และ F เดิมเรียกว่า free energy ด้วย

พิจารณาค่าในรูปอนุพันธ์ตามแบบสมการแมกซ์เวลล์

$$\left. \begin{array}{l} -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ -P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{array} \right\} \text{ จาก } dF = -SdT - PdV$$

$$\left. \begin{array}{l} -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \\ V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \end{array} \right\} \text{ จาก } dG = -SdT + VdP$$

$$\left. \begin{array}{l} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \\ -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \end{array} \right\} \text{ จาก } dU = TdS - PdV$$

$$\left. \begin{array}{l} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \end{array} \right\} \text{ จาก } dH = TdS + VdP$$

เทียบกับสมการแมกซ์เวลล์ทางไฟฟ้า : $E = -\nabla\phi$

หรือ $E_x = -\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right), E_y = -\left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right), E_z = -\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)$

โดยที่ E คือ สนามไฟฟ้า และ ϕ คือ ศักยไฟฟ้า
ดังนั้น F, G, U และ H จึงเป็นศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์

โดยที่ Helmholtz function F ; $dF = -SdT - PdV$ มี $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$

Gibbs function G ; $dG = -SdT + VdP$ มี $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Internal energy U ; $dU = TdS - PdV$ มี $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$

หมายเหตุ P, V, T, U, S, F, G และ H รวมเป็น 8 ค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์

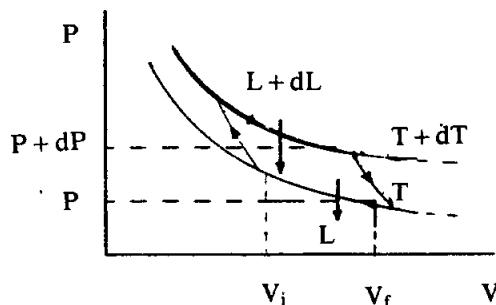
การเปลี่ยนสถานะ

แผ่นที่ 40

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_f - V_i)}$$

เรียกว่า “สมการเคลาชิอุส”

พิจารณาได้จากวัฏจักรคาร์โน่ต์:



ของเหลวกลายเป็นไอที่ $T + dT$

จากไอเป็นของเหลวที่ T

$$\Rightarrow \frac{L+dL}{L} = \frac{T+dT}{T}$$

โดยที่ $dL \equiv dP(V_f - V_i)$

$$\text{ดังนั้น } \frac{L+dL-L}{L} = \frac{T+dT-T}{T} \text{ จะได้ } \frac{dP(V_f - V_i)}{L} = \frac{dT}{T}$$

$$\text{นั่นคือ } \frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_f - V_i)}$$

แสดงถึงว่า

“ความดันเปลี่ยนไป dP ทำให้จุดเดือดเปลี่ยนไป dT ”

จุดเดือดหรือจุดเปลี่ยนสถานะใด ๆ จะเพิ่มหรือลด เมื่อ P เปลี่ยน ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของสาร ดังนี้

(ก) ถ้า $V_f > V_i$ (เช่น น้ำกลายเป็นไอน้ำ)

เมื่อ P เพิ่ม ($dP > 0$) $\Rightarrow T$ เพิ่ม ($dT > 0$)

เมื่อ P ลด ($dP < 0$) $\Rightarrow T$ ลด ($dT < 0$)

(ข) ถ้า $V_f < V_i$ (เช่น น้ำแข็งลายเป็นน้ำ)

เมื่อ P เพิ่ม ($dP > 0$) $\Rightarrow T$ ลด ($dT < 0$)

P ลด ($dP < 0$) $\Rightarrow T$ เพิ่ม ($dT > 0$)

$$\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = C_2 - C_1 \quad \text{"สมการความร้อนแห่ง"}$$

พิจารณาจาก $dS = S_2 - S_1 = \frac{L}{T}$ สำหรับการเปลี่ยนสถานะ

โดยวิธีดิฟเฟอเรนซิเอลเทียบกับ T จะได้

$$\begin{aligned} \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} &= T \frac{dS_2}{dT} - T \frac{dS_1}{dT} \\ &= C_2 - C_1 \end{aligned}$$

แสดงถึงว่า

"ความร้อนแห่ง L เปลี่ยนตาม T และ ความจุความร้อน C มีค่าไม่คงที่"

ตัวอย่าง การต้มน้ำ

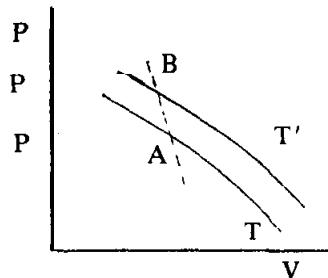
จุดเดือด 90 100 110 เซลเซียส

ความร้อนแห่ง 545.25 539.3 533.17 แคล/กรัม

ความร้อนจำเพาะของน้ำที่ 100°ศ. = 1.013 แคล/กรัม-องศา จากสมการความร้อนแห่ง จะได้

ความร้อนจำเพาะของไอน้ำที่ 100°ศ. = -1.036 แคล/กรัม-องศา

ข้อสังเกต สำหรับไออิมตัว (ไอสมดุลกับของเหลว) ปริมาณความร้อนรับ



อธิบายโดยกฎข้อที่หนึ่ง : $dU = dQ - dW$

ในที่นี้ $Q = (U_B - U_A) - W = K - W$

ถ้า $K > W$ จะได้ $Q > 0$

แต่ถ้า $K < W$ จะได้ $Q < 0$

(กรณีของไออิมตัว)

ทดสอบ 4

แผ่นที่ 42

1. ศักย์ทางเทอร์โมไนดามิกส์มีความหมายอย่างไร ?

ตอบ หมายถึงค่าที่ลดลงจนต่ำสุดเมื่อระบบสมดุล
(โดยเทียบความหมายกับศักย์ทางกลศาสตร์)

หรือ หมายถึงค่าในรูปอนุพันธ์ตามแบบสมการแมกซ์เวลล์
(โดยเทียบกับศักย์ทางไฟฟ้า)

2. ค่าใดบ้างที่เป็นศักย์ทางเทอร์โมไนดามิกส์

ตอบ F, G, U และ H

3. ความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ ในรูปอนุพันธ์เรียกว่าอะไร ?

ตอบ สมการแมกซ์เวลล์

4. สมการแมกซ์เวลล์มีความสำคัญอย่างไร ?

ตอบ แสดงถึงความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ ทางเทอร์โมไนดามิกส์
(ใช้คำนวณหาค่าที่ไม่สามารถใช้เครื่องมือวัดค่าโดยตรงได้)

5. ค่าทางเทอร์โมไนดามิกส์มีคุณสมบัติอย่างไร ?

ตอบ เป็นพังก์ชันของค่าอย่างอื่นอย่างน้อยสองค่า และเป็นอนุพันธ์ที่แน่นอน หรือ เป็นพังก์ชันขึ้นกับสภาวะ

การบรรยายสรุปครั้งที่ 7

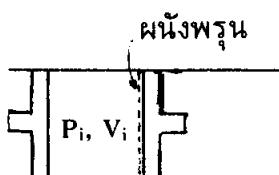
PH 314

THERMAL PHYSICS

การทำกําชเหلو

แผ่นที่ 43

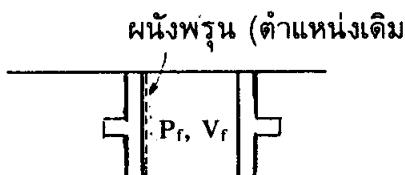
โดยปราภูมิการณ์จูล - เคลวิน : $H_f = H_i$



ในการนี้ $dQ = 0$

เริ่มต้น $P_i = \text{คงที่}$

$$dW = \int_0^{V_f} P_i dV - \int_0^{V_f} P_f dV$$



$$\therefore U_f - U_i = P_i V_i + P_f V_f$$

สุดท้าย $P_f = \text{คงที่}$

หรือ

$$U_f + P_f V_f = U_i + P_i V_i$$

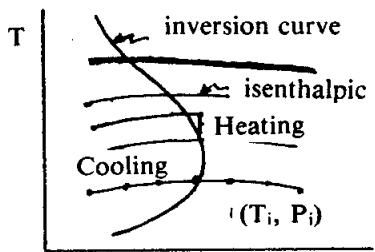
จะได้

$$H_f = H_i$$

(โดยที่ $P_f < P_i$ เช่น)

หมายเหตุ

ในกระบวนการทรอตติง (ระบบไอล์ฟ่า�หัวฉีด) จะได้ $H_f = H_i$ ด้วย โดยเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนแบบกระแทกงาน
อาศัยปราภูมิการณ์จูล - เคลวิน



กําชแต่ละชนิดจะได้ผลต่างกัน ใน T-P diagram
แสดงถึงชุดของเส้นไอเซนกลัปิก $H = \text{คงที่}$
และเส้นผกผัน (ผ่านจุด $\frac{dT}{dP} = 0$)

อัตราการเหลวของกําช (y) มากที่สุด เมื่อเริ่มต้นบนเส้นผังกลับ ซึ่งพิจารณาได้จาก

$$h_i = y h_f + (1 - y) h_l$$

หรือ $y = \frac{h_f - h_i}{h_f - h_l}$

โดยที่ h_i = เอนทัลปีเริ่มต้นของกําชต่อโมล

h_l = เอนทัลปีสุดท้ายของกําชเหลวต่อโมล

h_f = เอนทัลปีสุดท้ายของกําช (เหลือ) ต่อโมล

โดยที่ $y \rightarrow$ มากที่สุด เมื่อ $h_i \rightarrow$ น้อยที่สุด

นั่นคือ $\left(\frac{\partial h_i}{\partial P} \right)_{T=T_i} = 0$

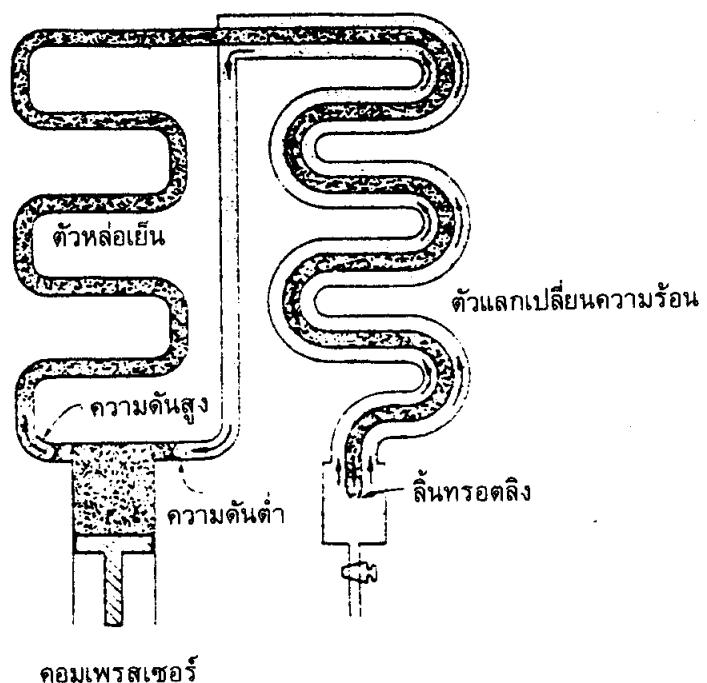
หรือ $- \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = 0$

หรือ $- c_p \mu_h = 0$

ทั้งนี้ $c_p \neq 0$ ดังนั้น $\mu_h = 0$

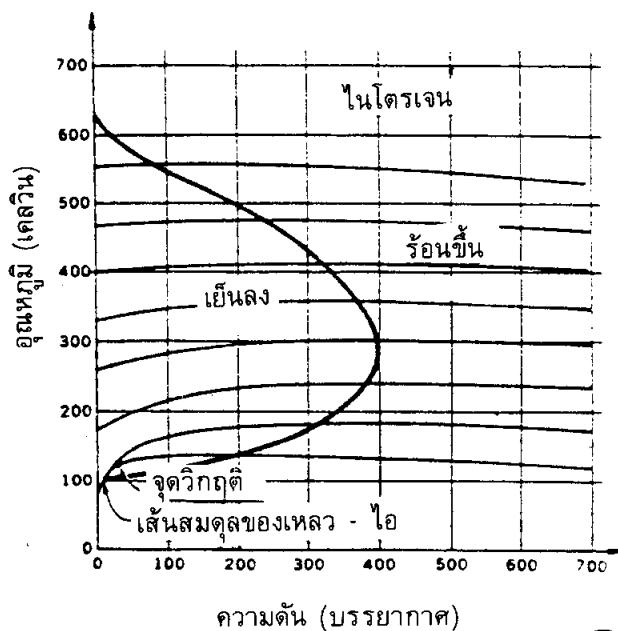
ซึ่ง $\mu_h = 0$ อยู่บนเส้นผังผัน (inversion curve)

(μ_h เรียกว่า สัมประสิทธิ์ของจุล - เคลวิน)



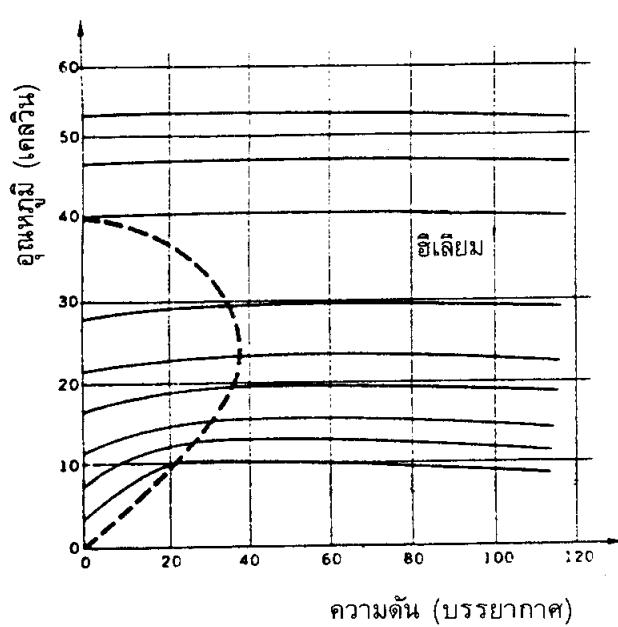
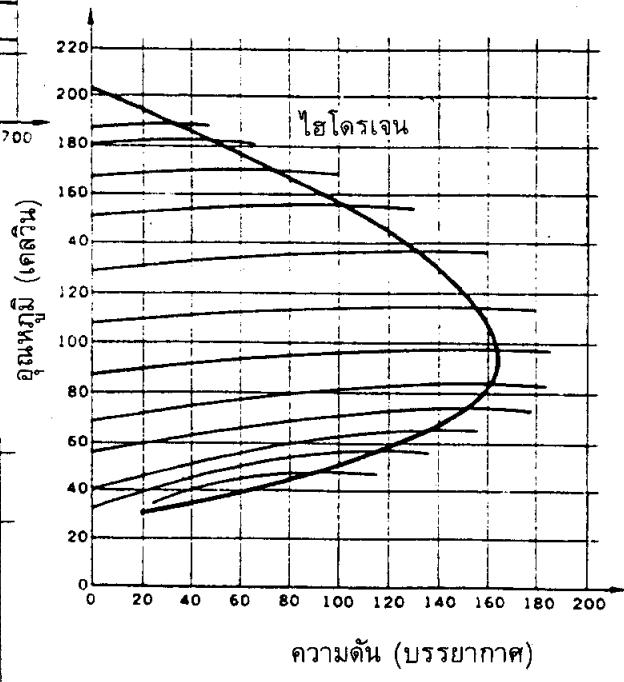
คอมเพรสเซอร์

เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนแบบกระแทกทวน
โดยอาศัย原理การณ์จุล - เคลวิน



เส้นไฮเซนท์ลปิก

และเส้นผกผันของก๊าซต่าง ๆ

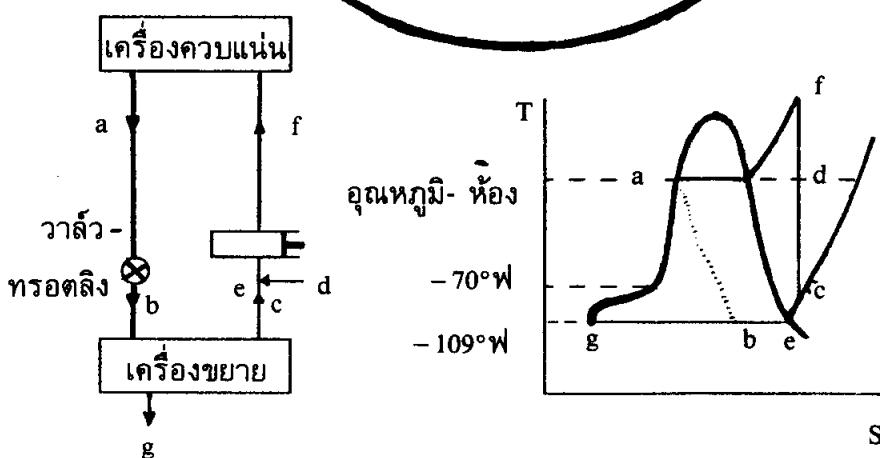


หมายเหตุ

การทำก๊าซเหลวโดยวิธีนี้ยุ่งยากและสิ้นเปลืองสำหรับก๊าซบางชนิดที่มีจุดควบแน่นต่ำมาก เช่น ก๊าซไฮเดรน

แต่อาจใช้วิธีลดอุณหภูมิโดยกระบวนการขยายตัวแบบแยกเดียวแบบดิก ในขั้นตอนหนึ่งได้

การนำน้ำแข็งแห้งหรือการร่อนไคออกไซด์แข็ง โดยกระบวนการนำองเดียวกันกับการทำก๊าซเหลว แต่ CO_2 ไม่อยู่ในสถานะของเหลวที่ T และ P ปกติ และมีจุดระเหิดที่ $p = 1$ บาร์ หากเป็น -109°F จึงได้สารในสถานะของแข็งและไอผสมกันออกมานะ

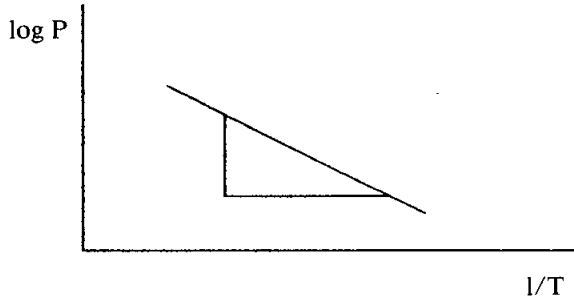


$$\text{การระเหิด } \frac{dP}{dT} = \frac{\ell_s}{T(v_3 - v_1)}$$

“สมการเคลาชิอุส”

สำหรับการระเหิดถือว่า $v_3 >> v_1$ และ $v_3 = RT/P$

$$\text{จะได้ความร้อนของการระเหิด } \ell_s = -R \frac{d\ln P}{d(1/T)} = -2.3R \frac{d\log P}{d(1/T)}$$



นำ “ไปหาค่า ℓ_s
จากการวัด P และ T
(ใช้ได้เฉพาะ T สูง)

หรือหาค่า ℓ_s จากสมการเคิร์ซซอฟฟ์ ดังนี้

$$\ell_s = \int_0^T C_P''' dT - \int_0^T C'_P dT + \ell_0$$

“สมการเคิร์ซซอฟฟ์”

(ใช้ได้ทุกอุณหภูมิ T แต่ได้ค่า ℓ_s ถูกต้องโดยประมาณ)

พิจารณาจาก $dh = Tds + vdP = 0$ และ $\ell = T(s_f - s_i)$

ดังนั้น $\ell = h_f - h_i = c_p + v(1 - \beta T)dp = 0$

$$\ell_s = h''' - h' = \int_0^T c_p''' dT - \int_0^T c'_p dT + \underbrace{h_o''' - h'_o}_{\ell_0}$$

หมายเหตุ

ในที่นี้เน้นเฉพาะ “การเปลี่ยนสถานะระดับตัน” (First-order transition)

หมายถึง อนุพันธ์ลำดับตันของกิบส์ มีค่าเปลี่ยนไปโดยที่ $(\partial G/\partial T)_p = S$ และ $(\partial G/\partial P)_T = V$ เปลี่ยนแปลง แต่ G, T และ P มีค่าคงที่ ในระหว่างเปลี่ยนสถานะ

ทดสอบ 5

แผนที่ 49

1. การเปลี่ยนสถานะขึ้นกับความกดดันบรรยายกาศอย่างไร ?

ตอบ ขึ้นอยู่กับชนิดของสารด้วย ดังนี้

สาร	ความกดดัน P	อุณหภูมิเปลี่ยน T
ขยายตัว $(V_f > V_i)$	{ เพิ่ม ลด	{ เพิ่ม ลด
หดตัว $(V_f < V_i)$	{ เพิ่ม ลด	{ เพิ่ม เพิ่ม

2. ค่าใดที่คงที่และค่าใดที่เปลี่ยนขณะสารเปลี่ยนสถานะ ?

ตอบ ค่าที่คงที่ ได้แก่ T, P และ G

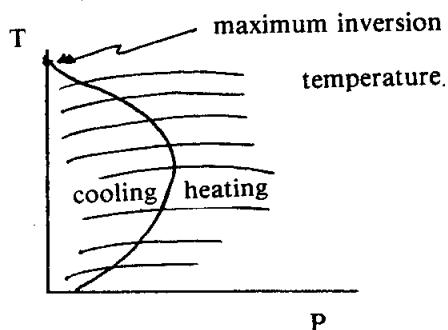
$$\text{ค่าที่เปลี่ยน ได้แก่ } V \left[= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right] \text{ และ } S \left[= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right]$$

3. ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะคงที่หรือไม่ ?

ตอบ ไม่คงที่ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

4. การทำก๊าซเหลวโดยปราบภารณ์จูล-เคลวิน ทำได้อย่างไร ?

ตอบ เริ่มต้นต่ำกว่าจุดสูงสุดของเส้น hak พื้นใน T-P diagram



ภายในบริเวณที่ T ลด (cooling)
โดยเครื่องเล gek เปลี่ยนความร้อน-
แบบกระแสกวน จึงทำให้ T ลดลง
ได้จนถึงจุดควบแน่น (H คงที่แต่
P ลดลง)