

บันทึกคำบรรยายสรุปวิชาฟิสิกส์อุณหภาพ (PH 314) ครั้งที่ 6

เสียงจากผู้ประกาศนำ

“การบันทึกแถบคำบรรยายสรุปกระบวนการของมหาวิทยาลัยรามคำแหง มุ่งส่งเสริมการศึกษาด้วยตนเองและบริการความรู้มายังนักศึกษาและผู้สนใจทั่วไป เพื่อให้บรรลุวัตถุประสงค์พระราชบัญญัติจัดตั้งมหาวิทยาลัยรามคำแหง เป็นตลาดวิชา.....ผลิตโดยสำนักเทคโนโลยีการศึกษามหาวิทยาลัยรามคำแหง ท่านผู้ฟังครับ ต่อไปนี้เป็นการบรรยายสรุปวิชาฟิสิกส์อุณหภาพหรือเทอร์มัลฟิสิกส์ (PH 314) ครั้งที่ 6 ในหัวข้อ

1. ศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์เทียบกับศักย์ทางกลศาสตร์
2. ศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์เทียบกับศักย์ทางไฟฟ้า
3. การเปลี่ยนสถานะของสารบริสุทธิ์
4. สมการความร้อนแฝง
5. การทำก๊าซเหลวโดยปรากฏการณ์ จูล-เคลวิน

โดย รศ.อัจฉรา พันธุ์อำไพ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง

*****บันทึกแถบคำบรรยายสรุปนี้ประกอบบรรยาย
ด้วยการฉายแผ่นภาพโปร่งใสตลอดคำบรรยาย*****

ก่อนที่จะศึกษาเรื่อง “การเปลี่ยนสถานะของสารบริสุทธิ์” ในตอนต่อไป ขอให้นักศึกษาทำความเข้าใจกับ “ศักย์ในทางเทอร์โมไดนามิกส์” ให้ดีเสียก่อน เนื่องจากคำนี้มีความสำคัญในเรื่องที่จะศึกษาต่อไปด้วย โดยที่นักศึกษารู้จักกับพลังงานศักย์ในทางกลศาสตร์และพลังงานศักย์ในไฟฟ้ามาแล้ว ในวิชานี้ นักศึกษาจะได้พบกับศักย์ในทางเทอร์โมไดนามิกส์บ้าง

จากการเปรียบเทียบความหมายของศักย์ภาพในทางกลศาสตร์ และในทางไฟฟ้าปรากฏว่า ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ก็มีศักย์ภาพที่เทียบได้กับศักย์ภาพในกรณีทั้งสองด้วย ในที่นี้จะได้กล่าวถึงศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ตามความหมายทั้งสองโดยลำดับ

ศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์เทียบกับศักย์ทางกลศาสตร์

เมื่อศึกษาระบบของไหลที่มีมวลคงที่ ถ้ามีการถ่ายเทความร้อนเป็นปริมาณ $d'Q$ กับแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิ T โดยกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ จะได้ค่าเอนโทรปีของจักรวาลหรือเอกภพเพิ่มขึ้นเสมอ นั่นคือ ผลรวมของเอนโทรปีที่เปลี่ยนไปของระบบกับสิ่งแวดล้อม จะมีค่ามากกว่าศูนย์ตามหลักเอนโทรปี ซึ่งได้กล่าวไว้ในตอนก่อน ดังนี้

$$\text{เอนโทรปีของเอกภพ} = dS_{\text{แหล่งความร้อน}} + dS_{\text{ระบบ}} > 0$$

ถ้าหากกระบวนการนี้เป็นการถ่ายเทความร้อน จากแหล่งความร้อนให้กับระบบ จะใช้เครื่องหมายลบ ซึ่งแสดงถึงการคายความร้อนออกของแหล่งความร้อน ดังนี้

$$dS_{\text{แหล่งความร้อน}} = - (d'Q/T)$$

โดยกำหนดให้ dS_0 คือ $dS_{\text{แหล่งความร้อน}}$ และ dS คือ $dS_{\text{ระบบ}}$

$$\text{ฉะนั้น } d'Q - TdS < 0$$

แต่จากกฎข้อที่หนึ่งสำหรับระบบของไหลได้ว่า $d'Q = dU + PdV$

$$\text{ดังนั้น จะได้ } dU + PdV - TdS < 0$$

สำหรับกระบวนการที่เปลี่ยนไปขณะที่อุณหภูมิและความดันของระบบคงที่ตลอดจะสามารถเขียนได้ว่า $d(U + PV - TS) < 0$ ซึ่งถ้าให้ $G = U + PV - TS$ จึงได้ว่า $dG < 0$ โดยที่ G คือฟังก์ชันกิบส์ ตามความสัมพันธ์นี้แสดงว่า G จะมีค่าต่ำสุดเมื่อระบบอยู่ในสภาวะสมดุลสุดท้าย เมื่อเทียบกับพลังงานศักย์ในทางกลศาสตร์ ซึ่งจะมีค่าต่ำสุดเมื่อระบบอยู่ในสภาวะสมดุลเสถียร จึงอาจเรียกฟังก์ชันกิบส์ได้ว่าเป็นศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยอาศัยเทียบความหมายของศักย์ในทางกลศาสตร์ดังกล่าวข้างต้น

แต่ถ้าพิจารณากรณีที่ระบบมีอุณหภูมิและปริมาตรคงที่ตลอดกระบวนการจะได้ว่า $d(U-TS) < 0$ ซึ่งถ้าให้ $F = U-TS$ เรียกว่าฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์ จึงได้ว่า $dF < 0$ ซึ่งแสดงว่า F จะมีค่าลดลงจนต่ำสุดเมื่อระบบอยู่ในสภาวะสมดุลสุดท้าย ดังนั้น F จึงเป็นศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ เมื่อเทียบกับความหมายศักย์ทางกลศาสตร์ทำนองเดียวกับ G

ทั้ง G และ F จึงเป็นศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยอาศัยการเทียบความหมายกับพลังงานศักย์เชิงกลศาสตร์

ขอชี้แจงให้นักศึกษาเข้าใจประการหนึ่งว่า สำหรับฟังก์ชันกิบส์และฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์นั้น นักศึกษาอาจพบในตำราบางครั้งเรียกว่า “พลังงานเสรี (free energy)” ทั้งนี้ เนื่องจากแต่เดิมผู้ที่ศึกษาเรื่องนี้พบว่า ค่าทั้งสองจะเปลี่ยนไปเท่ากับพลังงานที่ปลดปล่อย (freed) ในกระบวนการ ดังเช่น ในกระบวนการไอโซเทอร์มัลที่ผันกลับได้ ฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์จะเปลี่ยนไปเท่ากับพลังงานที่ปลดปล่อย โดยกระบวนการนั้นและถูกเปลี่ยนเป็นงาน ดังนี้ จาก $F = U-TS$ จะได้ว่า เมื่อระบบเปลี่ยนไปเล็กน้อยโดยระบบอยู่ในสภาวะสมดุลหรือกึ่งสมดุล ทำให้ค่าต่าง ๆ เปลี่ยนไป คือ $dF = dU - TdS - SdT = -PdV$ สำหรับกระบวนการไอโซเทอร์มัล ($T =$ คงที่) นั่นคือ

$$F_f - F_i = - \int_i^f PdV$$

จะเห็นว่า มีงานกลเกิดขึ้นเองโดยไม่เกี่ยวข้องกับพลังงานภายใน จึงเรียก F ว่า เป็นพลังงานเสรี และในทำนองเดียวกันจะพบความคล้ายคลึงกันนี้ในกรณีของฟังก์ชันกิบส์ด้วย

ศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์เทียบกับศักย์ทางไฟฟ้า

เนื่องจากในทางฟิสิกส์มีศักย์ทางไฟฟ้าด้วย ซึ่งถ้าหากเปรียบเทียบกับสมการแมกซ์เวลล์ในรูปอนุพันธ์ โดยหาความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ ในรูปดิริเวทิฟ จาก $F = U - TS$ และ $G = H - TS$ เมื่อ $H = U + PV$ เรียกว่า เอนทัลปี เมื่อระบบเปลี่ยนแปลงไปจากสภาวะสมดุลเดิมเล็กน้อยจะทำให้ค่าต่าง ๆ เปลี่ยนไปดังนี้

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

และ
$$dG = dH - TdS - SdT = -SdT + VdP$$

จึงได้ว่าสัมประสิทธิ์ของพจน์ต่าง ๆ ทางขวาของสมการเทียบได้กับพาริเซิลดิริเวทิฟต่าง ๆ ดังนี้

$$-S = (\partial F/\partial T)_{V,}, -S = (\partial G/\partial T)_{P,}, -P = (\partial F/\partial V)_{T,}, \text{ และ } V = (\partial G/\partial P)_{T,}$$

โดยที่สมการแมกซ์เวลล์สำหรับความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้ากับศักย์ทางไฟฟ้า คือ $E = -\nabla\phi$ เมื่อ E คือสนามไฟฟ้าและ ϕ คือศักย์ไฟฟ้าใน 3 มิติ ดังนี้ $E_x = -(\partial\phi/\partial x)$, $E_y = -(\partial\phi/\partial y)$, $E_z = -(\partial\phi/\partial z)$ เมื่อเทียบความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ ในรูปพาร์เซี่ยลดิริเวทิฟข้างต้นกับสมการแมกซ์เวลล์นี้แล้ว ทั้ง F และ G อาจเรียกได้ว่าเป็นศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยความหมายที่เทียบได้กับศักย์ในทางกลศาสตร์และไฟฟ้าด้วย

นอกจากนี้ เมื่อระบบเปลี่ยนแปลงไปเพียงเล็กน้อย โดยระบบอยู่ในสภาวะกึ่งสมดุล ทำให้ค่าอื่น ๆ ของระบบเปลี่ยนไปตามความสัมพันธ์ดังนี้ด้วย คือ $dU = TdS - PdV$ และ $dH = TdS + VdP$ ซึ่งจะได้ว่า $T = (\partial U/\partial S)_V$, $-P = (\partial U/\partial V)_S$, $T = (\partial H/\partial S)_P$, และ $V = (\partial H/\partial P)_S$ ดังนั้น ในเมื่อ F และ G นับได้ว่าเป็นศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยที่สามารถเขียนได้ในรูปของสมการแมกซ์เวลล์เช่นเดียวกับศักย์ทางไฟฟ้า จึงจะได้ว่า U และ H นับเป็นศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ด้วย

นั่นคือ ศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ได้แก่ F , G , U และ H โดยความหมายที่เทียบได้กับศักย์ทางกลศาสตร์และไฟฟ้า

สำหรับสมการแมกซ์เวลล์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งเทียบรูปแบบของสมการได้กับสมการแมกซ์เวลล์ทางไฟฟ้า จึงได้แก่

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV & \text{โดยที่ } (\partial T/\partial V)_S &= -(\partial P/\partial S)_V \\ dH &= TdS + VdP & \text{โดยที่ } (\partial T/\partial P)_S &= (\partial V/\partial S)_P \\ dF &= -SdT - PdV & \text{โดยที่ } (\partial S/\partial V)_T &= (\partial P/\partial T)_V \\ dG &= -SdT + VdP & \text{โดยที่ } (\partial S/\partial P)_T &= -(\partial V/\partial T)_P \end{aligned}$$

ถ้าพิจารณาค่าต่าง ๆ ที่ได้ศึกษามาแล้วทั้งหมด ตั้งแต่ในตอนเริ่มต้น คือ ความดัน ปริมาตร และอุณหภูมิ โดยค่าต่าง ๆ เหล่านี้สามารถเขียนความสัมพันธ์ในรูปของสมการแสดงสภาวะได้ดังเช่น ตามความสัมพันธ์ $PV = NKT$ ทั้งนี้ ค่าใดค่าหนึ่งจะอยู่ในรูปของฟังก์ชันของค่าอื่น ๆ อย่างน้อย 2 ค่าได้ สำหรับพลังงานภายใน เอนโทรปี ฟังก์ชันกิบส์ ฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์ และเอนทัลปี ก็เช่นเดียวกัน จะเห็นว่าสามารถหาความสัมพันธ์ในรูปฟังก์ชันของค่าต่าง ๆ เหล่านี้อย่างน้อย 2 ค่า ดังสมการข้างต้น ซึ่งเป็นอนุพันธ์ที่แน่นอน จึงนับได้ว่าค่าเหล่านี้เป็นค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งรวมกันทั้งหมดเป็น 8 ค่า ได้แก่ P , V , T , U , S , G , F , และ H

นักศึกษาอาจจดจำค่าที่จัดเป็นค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ทั้ง 8 ค่า ได้จากประโยคที่มีผู้ถูกขึ้นจากอักษรที่ใช้แทนค่าเหล่านี้ ดังนี้

Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teachers.

ตัวอักษรตัวแรกของคำแรกในประโยคข้างต้นคือ G หมายถึง ฟังก์ชันกิบส์, อักษรตัวที่สอง คือ P หมายถึง ความดัน, อักษรตัวที่สาม คือ H หมายถึง เอนทัลปี, อักษรตัวที่สี่ คือ S หมายถึง เอนโทรปี, อักษรตัวที่ห้า คือ U หมายถึง พลังงานภายใน, อักษรตัวที่หก คือ V หมายถึง ปริมาตร, อักษรตัวที่เจ็ด คือ F หมายถึงฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์ และอักษรตัวที่แปดคือ T หมายถึง อุณหภูมิ

ในตอนนี้จะขอให้สังเกตในการพิจารณาว่า ค่าที่จะจัดเป็นค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์จะต้องมีลักษณะเฉพาะ อย่างไรก็ตามที่ได้ศึกษามาแล้วทั้งหมดข้างต้นจะสรุปได้ว่าค่าที่จะสามารถจัดเป็นค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ จะต้องเป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับชนิดของกระบวนการ ซึ่งหมายความว่าเมื่อค่าเหล่านี้ของระบบเปลี่ยนแปลงจากสภาวะสมดุลหนึ่งไปสู่อีกสภาวะสมดุลหนึ่ง จะหาค่าที่เปลี่ยนไปได้จากการอินทิเกรตค่าที่เปลี่ยนไปเล็กน้อย ในรูปอนุพันธ์ที่แน่นอนได้ และถ้าระบบเปลี่ยนแปลงจากสภาวะเริ่มต้นหนึ่ง ไปตามกระบวนการต่าง ๆ แล้วกลับสู่สภาวะเริ่มต้นอีกครั้งหนึ่งเป็นวัฏจักร ค่าที่ได้โดยวิธีการอินทิเกรตตลอดวัฏจักร จะต้องเป็นศูนย์ นอกจากนี้ค่าต่าง ๆ เหล่านี้จะต้องสามารถเขียนความสัมพันธ์กับค่าอื่น ๆ อย่างน้อย 2 ค่าได้ จึงจะจัดค่าเหล่านี้เป็นค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งทั้ง 8 ค่าข้างต้นมีสมบัติตามที่กล่าวนี้ทุกประการ จึงนับเป็นค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ทั้งหมด ดังได้กล่าวแล้วในการบรรยายครั้งที่หนึ่ง

ก่อนจะจบเรื่องศักร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ขอให้นักศึกษาทบทวนเนื้อหาทั้งหมดจากแบบทดสอบความเข้าใจต่อไปนี้

แบบทดสอบความเข้าใจ 4

1. ศักร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์มีความหมายอย่างไร
2. ค่าใดบ้างที่เป็นศักร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์
3. ความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ในรูปดิริเวทิฟมีชื่อเรียกรวมกันทั้งหมดว่าอย่างไร
4. สมการแมกซ์เวลล์ทางเทอร์โมไดนามิกส์มีความสำคัญอย่างไร
5. ค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ได้แก่ค่าใดบ้างและจะต้องมีลักษณะเฉพาะอย่างไร

คำตอบแบบทดสอบ 4

1. หมายถึงค่าที่ลดลงจนมีค่าต่ำสุดเมื่อระบบอยู่ในสภาวะสมดุลเสถียร (โดยเทียบความหมายกับศักย์ทางกลศาสตร์) หรือ หมายถึงค่าในรูปดิริเวทิฟตามแบบสมการแมกซ์เวลล์ (โดยเทียบกับศักย์ทางไฟฟ้า)
2. ได้แก่ F, G, U, และ H
3. สมการแมกซ์เวลล์
4. แสดงถึงความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ ทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่เปลี่ยนไปตามกระบวนการต่าง ๆ ทำให้สามารถคำนวณหาค่าที่ไม่อาจใช้เครื่องมือวัดหาค่าโดยตรงได้
5. ได้แก่ P, V, T, U, S, G, H และ F ทั้งหมด 8 ค่า โดยที่แต่ละค่าสามารถหาความสัมพันธ์กับค่าใดค่าหนึ่งในบรรดาค่าทั้งหมด 8 ค่านี้อย่างน้อย 2 ค่าได้ และสามารถเขียนค่าที่เปลี่ยนไปเล็กน้อยอยู่ในรูปอนุพันธ์ที่แน่นอนได้ ซึ่งแสดงถึงว่าค่าเหล่านี้เป็นฟังก์ชันของสภาวะ ซึ่งไม่ขึ้นกับชนิดของกระบวนการ

ในตอนต่อไปนี้จะกล่าวถึงการเปลี่ยนสถานะของสาร โดยจะเน้นเรื่องการทำก๊าซเหลว เป็นกรณีพิเศษด้วย เนื่องจากปัจจุบันได้นำก๊าซมาใช้ในสถานะของเหลว ซึ่งนับว่าเป็นเรื่องที่อยู่ในความสนใจกันทั่วไปด้วย โดยจะพิจารณาถึงกรรมวิธีและหลักการที่สำคัญของกระบวนการทำก๊าซเหลว

การเปลี่ยนสถานะของสารบริสุทธิ์

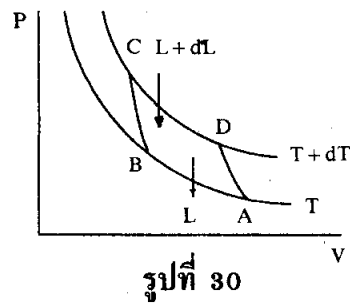
ในเรื่องการเปลี่ยนสถานะของสารมีสมการที่สำคัญอยู่สมการหนึ่ง ซึ่งสมควรจะกล่าวถึงเป็นอันดับแรกคือ สมการเคลาซิอุส-กลาเปรง ซึ่งนักศึกษาจะอ่านรายละเอียดได้จากตำราที่จัดพิมพ์ไว้แล้ว และในที่นี้จะได้กล่าวถึงที่มาของสมการนี้

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

โดยในขณะที่สารเปลี่ยนสถานะ ถ้าความดันของบรรยากาศภายนอกเปลี่ยนไป จะทำให้จุดเปลี่ยนสถานะเช่น จุดเดือด จุดเยือกแข็ง และจุดหลอมเหลว เปลี่ยนแปลงไปด้วย

สำหรับวิธีพิสูจน์ที่มาของสมการข้างต้นวิธีหนึ่ง
ของสารเป็นวัฏจักรคาร์โนต์ (ดังแสดงไว้ในรูปที่ 30)
กำหนดให้สารมวล 1 หน่วยขยายตัวแบบไอโซ-
เทอร์มัลตามเส้น CD ในขณะที่สารกลายเป็นไอ
และจะหดตัวแบบไอโซเทอร์มัลตามเส้น AB ใน
ขณะที่สารกลับตัวเป็นหยดเหลว

จะพิจารณาจากการเปลี่ยนสถานะ



ถ้าให้ L เป็นความร้อนของการกลายเป็นไอที่อุณหภูมิ T และ $L + dL$ เป็นความร้อน
ของการกลายเป็นไอที่อุณหภูมิ $T + dT$ ดังนั้น สำหรับวัฏจักรคาร์โนต์ที่สามารถเทียบอัตราส่วน
ระหว่างปริมาณความร้อนกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ ได้ว่า $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$ ในที่นี้จะได้ว่า
 $(L + dL)/(T + dT) = L/T$ หรือเขียนใหม่ได้ว่า

$$\frac{L + dL}{L} = \frac{T + dT}{T} \text{ หรือ } \frac{L + dL - L}{L} = \frac{T + dT - T}{T} \text{ นั่นคือ } dL/L = dT/T$$

เนื่องจากพื้นที่ภายในกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรคืองานกลซึ่ง
ภายในกรอบของเส้น ABCD คืองานที่วัฏจักรกระทำ, $W = (L + dL) - L = dL$ โดยที่เส้น
ไอโซเทอร์มัลทั้งสองในกราฟใกล้เคียงกันมาก จึงได้ว่า

$$\text{พื้นที่ } ABCD = dP(V_f - V_i) = dL$$

ดังนั้น $dP(V_f - V_i)/L = dT/T$

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

สมการนี้มีความสำคัญอย่างไรนั้น ขอให้พิจารณาการเปลี่ยนสถานะของสารภายใต้
ความดันที่เปลี่ยนไปเพียงเล็กน้อย จะทำให้จุดเปลี่ยนสถานะเปลี่ยนไปอย่างไร

ปรากฏว่าจุดเปลี่ยนสถานะของสารอาจจะเพิ่มขึ้นหรือลดลง เมื่อความดันภายนอก
เปลี่ยนไปเพียงเล็กน้อยได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนสถานะนั้นจะทำให้ปริมาตรเพิ่มขึ้นหรือลดลง
ด้วย ดังนี้

ถ้าปริมาตรของสารเพิ่มขึ้นเมื่อเปลี่ยนสถานะ เช่น จากน้ำกลายเป็นไอน้ำทำให้ V_f
มากกว่า V_i เมื่อความดันเพิ่มขึ้นทำให้ $dP > 0$ จะได้ว่า $dT > 0$ นั่นคือ จุดเดือดของน้ำจะสูงขึ้น
ถ้าความดันภายนอกสูงขึ้น และในทางตรงข้ามถ้าความดันลดลง ทำให้ $dP < 0$ จะได้ว่า
 $dT < 0$ ซึ่งแสดงว่าจุดเดือดของน้ำจะลดลง

แต่ถ้าปริมาตรของสารลดลงเมื่อเปลี่ยนสถานะ เช่น จากน้ำแข็งกลายเป็นน้ำ ทำให้ V_f น้อยกว่า V_i เมื่อความดันเพิ่มขึ้นจะทำให้ $dP > 0$ จะได้ $dT < 0$ นั่นคือ จุดหลอมเหลวของน้ำแข็งจะลดลง แต่ถ้าความดันลดลงจะทำให้ $dP < 0$ จะได้ $dT > 0$ ซึ่งแสดงว่าจุดหลอมเหลวของน้ำแข็งจะเพิ่มขึ้น

สมการเคลลาซิอุส-กลาเปรงจึงสามารถนำมาใช้อธิบายลักษณะของผิว P-v-T ซึ่งมีอยู่สองแบบ เนื่องจากสารทั้งหลายในโลกสามารถจำแนกได้เป็นสองชนิด คือ สารที่ขยายตัวเมื่อกลายเป็นของแข็งดังเช่นน้ำ กับสารที่มีปริมาตรลดลงเมื่อเป็นของแข็ง ดังเช่นสารทั่ว ๆ ไป จึงทำให้ความชันของเส้นสมดุลของแข็ง-ของเหลว สำหรับสารทั้งสองชนิด ลาดชันไปในทิศทางตรงข้ามกัน ซึ่งนักศึกษาจะเห็นได้อย่างชัดเจนในตำราเรียนด้วยตนเองบทที่ 2

นอกจากนั้น สมการเคลลาซิอุส-กลาเปรง ยังสามารถนำมาใช้อธิบายว่า เหตุใดจุดเยือกแข็งของน้ำจึงต่ำกว่าจุดร่วมสามของน้ำด้วย ดังรายละเอียดในคำอธิบายซึ่งแสดงไว้แล้วในตำรา

ในเรื่องการเปลี่ยนสถานะของสารโดยเฉพาะเมื่อสารอยู่ในสถานะต่างกันอย่างสมดุล ในขณะที่ความดันและอุณหภูมิคงที่นั้น ค่าของฟังก์ชันกิบส์จะคงที่ด้วย เช่น เมื่อสารอยู่ในสถานะทั้งสามอย่างสมดุลจะได้ว่า

$$G_1 = G_2 = G_3$$

เมื่อ $G_1 =$ ฟังก์ชันกิบส์ที่สถานะของแข็ง

$G_2 =$ ฟังก์ชันกิบส์ที่สถานะของเหลว

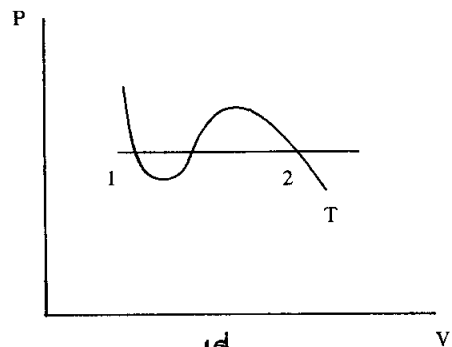
$G_3 =$ ฟังก์ชันกิบส์ที่สถานะของก๊าซ

ซึ่งพิจารณาได้จากเมื่อระบบเปลี่ยนจากสภาวะสมดุลไปเล็กน้อย ทำให้ค่าของฟังก์ชันกิบส์เปลี่ยนไปตามความสัมพันธ์ $dG = VdP - SdT$ ดังนั้น เมื่อการ

เปลี่ยนสถานะของสารที่มีความดันและอุณหภูมิคงที่ จะได้ว่า $dG = 0$ นั่นคือ $G =$ คงที่ ซึ่งสามารถหาสมการเคลลาซิอุส-กลาเปรง จากกรณีนี้ได้ด้วยอีกวิธีหนึ่ง ดังแสดงไว้ในตำรา

โดยทั่วไปการเปลี่ยนสถานะที่ความดันและอุณหภูมิคงที่ จะเรียกว่าการเปลี่ยนสถานะระดับต้น เพราะว่าค่าอนุพันธ์ลำดับที่หนึ่งของฟังก์ชันกิบส์จะเปลี่ยนไป ดังนี้ $(\frac{\partial G}{\partial T})_P = -S,$

$(\frac{\partial G}{\partial P})_T = V$ ดังจะเห็นว่า เอนโทรปีและปริมาตรของสารเปลี่ยนแปลงไปขณะที่เปลี่ยนสถานะไปนั่นเอง



รูปที่ 31

สมการความร้อนแฝง

การเปลี่ยนสถานะของสารที่อุณหภูมิต่างกัน จะใช้ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะต่างกันไป และสารในสถานะที่ต่างกันจะมีความจุความร้อนแตกต่างกันไปด้วย ซึ่งจะหาความสัมพันธ์ของค่าเหล่านี้ได้ดังต่อไปนี้

โดยที่เอนโทรปีของสารที่เปลี่ยนไปจะเท่ากับความร้อนถ่ายเทต่ออุณหภูมิ ดังนั้น $S_2 - S_1 = L/T$ หรือโดยวิธีหาอนุพันธ์เทียบกับอุณหภูมิจะได้ว่า

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{L}{T}\right) = \frac{dS_2}{dT} - \frac{dS_1}{dT} \text{ หรือ } \frac{1}{T} \frac{dL}{dT} - L\left(\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dT}\right) = \frac{dS_2}{dT} - \frac{dS_1}{dT}$$

ซึ่งเขียนใหม่ได้ว่า $\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = \frac{TdS_2}{dT} - \frac{TdS_1}{dT}$ หรือ $\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = C_2 - C_1$

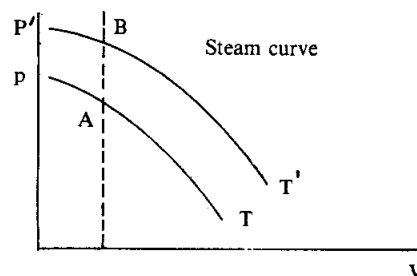
ทั้งนี้ จะเห็นว่าพจน์แรกของสมการที่ได้ทางด้านขวามือ เป็นค่าความจุความร้อนของสารในสถานะ 2 และพจน์ที่สองทางขวามือของสมการ เป็นค่าความจุความร้อนในสถานะ 1

สมการสุดท้ายที่ได้เรียกว่า สมการความร้อนแฝงของเคลาซิอุส ซึ่งแสดงถึงค่าความร้อนของการเปลี่ยนสถานะของสภาวะของสาร จะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิต่าง ๆ และความจุความร้อนของสารในสถานะต่างกันจะไม่เท่ากัน และสำหรับไอน้ำจะมีค่าติดลบด้วย โดยดูจากตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่าง 4-1 น้ำกลายเป็นไอ

ผลการทดลองต้มน้ำให้กลายเป็นไอที่อุณหภูมิต่าง ๆ ปรากฏว่า

อุณหภูมิ	90°ซ.	100°ซ.	110°ซ.
ความร้อนแฝง	545.25	539.3	533.17 แคลอรี/กรัม
ความร้อนจำเพาะของน้ำที่ 100°ซ.	= 1.013 แคลอรี/กรัม-องศา		



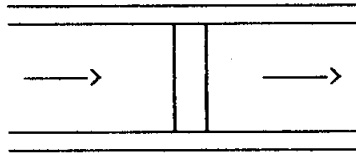
รูปที่ 32

วิธีทำ

$$\begin{aligned} \text{ความร้อนจำเพาะของไอน้ำ } C_2 &= C_1 + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} \\ &= -1.036 \text{ แคลอรี/กรัม-องศา} \end{aligned}$$

การทำก๊าซเหลวโดยปรากฏการณ์จูล-เคลวิน

สำหรับการทำก๊าซเหลวจะอาศัยปรากฏการณ์จูล-เคลวิน ซึ่งเดิมเรียกว่าการทดลองกับปลั๊กพรุณ (ดังแสดงไว้ในรูปที่ 33) โดยบรรจุก๊าซไว้ในกระบอกสูบที่มีลูกสูบอยู่ทางปลายทั้งสองของกระบอกสูบที่เป็นฉนวนทั้งหมด ซึ่งมีผนังที่ก๊าซสามารถซึมผ่านไปได้ อยู่ทางลูกสูบข้างหนึ่ง



รูปที่ 33

เมื่อเลื่อนลูกสูบข้างที่บรรจุก๊าซไว้เข้าไปประชิดผนังพรุณนี้ ในขณะที่ให้ลูกสูบอีกข้างหนึ่งเลื่อนห่างออกไปจากผนังพรุณ จะทำให้ความดันลดลง โดยที่ปริมาตรและอุณหภูมิอาจจะเพิ่มหรือลดลง แต่ปรากฏว่า เอนทัลปีของก๊าซจะคงที่ ซึ่งจะได้กล่าวในตอนต่อไป

เสียงจากผู้ประกาศ “ที่จบลงไปนั้นคือการบรรยายสรุปวิชาเทอร์มัลฟิสิกส์หรือ PH 314 ครั้งที่ 6 โดย รศ.อัจฉรา พันธุ์อำไพ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง”

.....การบันทึกแถบคำบรรยายสรุปกระบวนการวิชาของมหาวิทยาลัยรามคำแหง มุ่งส่งเสริมการศึกษาด้วยตนเองและบริการความรู้มายังนักศึกษาและผู้สนใจทั่วไป โปรดส่งคำถามและข้อข้องใจไปยังคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง กรุงเทพฯ 10240.....

