

## บทที่ 2

# ความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ

### จุดประสงค์การเรียนรู้

1. แสดงความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ ทางอุณหพลศาสตร์หรือเทอร์โมไดนามิกส์ในรูปแบบสมการ แสดงสถานะสำหรับระบบใด ๆ ได้
2. ชี้แจงความแตกต่างของก๊าซจริงกับก๊าซอุดมคติ โดยอาศัยความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ ได้
3. อธิบายลักษณะความสัมพันธ์ของค่าความดัน ปริมาตร และอุณหภูมิสำหรับสารทั้งหลาย ในสถานะต่าง ๆ ได้
4. ระบุความสัมพันธ์ของค่าสภาพอัดได้และสภาพขยายได้ของระบบกับค่าต่าง ๆ ได้
5. แสดงความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ ในรูปแบบพาร์เซี่ยลดิริเวทิฟได้
6. อธิบายคุณสมบัติของค่าที่จัดเป็นค่าอุณหพลศาสตร์หรือเทอร์โมไดนามิกส์ได้
7. ยกตัวอย่างระบบทางอุณหพลศาสตร์หรือเทอร์โมไดนามิกส์อย่างน้อย 3 ระบบที่มีความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ ในรูปแบบที่แตกต่างกันได้

### เค้าโครงเรื่อง

1. สมการแสดงสถานะของก๊าซอุดมคติ
  - 1.1 ผิวก  $P$ - $v$ - $T$  สำหรับก๊าซอุดมคติ
  - 1.2 กระบวนการไอโซเทอร์มัลของก๊าซอุดมคติ
  - 1.3 กระบวนการไอโซเมตริกของก๊าซอุดมคติ
  - 1.4 กระบวนการไอโซแบริกของก๊าซอุดมคติ
2. สมการแสดงสถานะของก๊าซจริง
  - 2.1 สมการแวนเดอร์วาลส์
  - 2.2 ผิวก  $P$ - $v$ - $T$  สำหรับก๊าซจริง

3. ผัง P-v-T สำหรับสารทั่วไป

3.1 ผัง P-v-T สำหรับสารที่มีปริมาตรลดลงจากสถานะเหลวเป็นสถานะของแข็ง

3.2 ผัง P-v-T สำหรับสารที่มีปริมาตรเพิ่มขึ้นจากสถานะเหลวเป็นสถานะของแข็ง

4. ความสัมพันธ์ในรูปพาร์เซี่ยลดิริเวทิฟ

4.1 ความสัมพันธ์ของค่าสภาพอัดได้และสภาพขยายได้ของระบบกับค่าต่าง ๆ

4.2 การหาค่าวิกฤติของก๊าซแวนเดอวาลส์

4.3 ความสัมพันธ์ทั่วไปในรูปพาร์เซี่ยลดิริเวทิฟ

4.4 ค่าทางอุณหพลศาสตร์

## สมการแสดงสถานะของก๊าซอุดมคติ

### คำอธิบายศัพท์/สำนวน

1. สมการแสดงสถานะ คือ ความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ ของระบบทางอุณหพลศาสตร์ ซึ่งมีรูปแบบที่แน่นอน

2. สมการแสดงสถานะของก๊าซอุดมคติ คือ ความสัมพันธ์ของความดัน  $P$  ปริมาตร  $v$  และอุณหภูมิ  $T$  จะต้องมามีค่า  $Pv/T = R$  เสมอ โดยที่  $R$  คือ ค่าคงที่สำหรับก๊าซทั่วไป

3. ผิวด  $P$ - $v$ - $T$  คือ ลักษณะกราฟซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดัน  $P$  ปริมาตร  $v$  และอุณหภูมิ  $T$  โดยแต่ละค่าจะอยู่บนแกนที่ตั้งฉากซึ่งกันและกัน เช่น ผิวด  $P$ - $v$ - $T$  สำหรับก๊าซอุดมคติซึ่งมีลักษณะตามสมการแสดงสถานะของก๊าซอุดมคติ ประกอบด้วยสมการของเส้นไฮเพอร์โบลา (กระบวนการไอโซเทอร์มัลของก๊าซอุดมคติ) สมการเส้นตรง (กระบวนการไอโซเมตริกของก๊าซอุดมคติและกระบวนการไอโซแบริกของก๊าซอุดมคติ)

### สรุปประเด็นสำคัญ

ความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ ทางอุณหพลศาสตร์ ซึ่งมีรูปแบบที่แน่นอน เรียกว่า สมการแสดงสถานะโดยอาจแสดงได้ด้วยกราฟที่มีแกนต่าง ๆ ตามค่าในความสัมพันธ์นั้น

### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 1

1. ทบทวนเนื้อหาหัวข้อที่ 1 จากตำราเรียนด้วยตนเองแบบโปรแกรมสำหรับกระบวนการวิชา (รหัสการพิมพ์ 29241) หน้า 62-70

2. เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความดัน (แกนตั้ง) กับปริมาตร (แกนนอน) และระหว่างความดันหรือปริมาตร (แกนตั้ง) กับอุณหภูมิ (แกนนอน) ตามสมการแสดงสถานะของก๊าซอุดมคติ

## สมการแสดงสถานะของก๊าซจริง

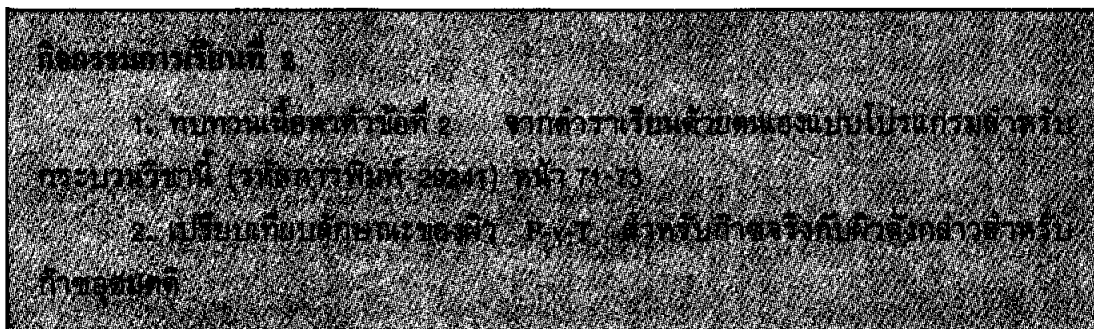
### คำอธิบายศัพท์/สำนวน

สมการแสดงสถานะของก๊าซจริง คือ ความสัมพันธ์ระหว่างความดัน ปริมาตรและอุณหภูมิที่ถูกต้องสำหรับก๊าซจริง ซึ่งอาจได้มาจากการทดลองหรือจากสมมติฐานที่เกี่ยวกับคุณสมบัติของโมเลกุล นอกจากนี้สมการแสดงสถานะของก๊าซอุดมคติยังใช้ได้ถูกต้องกับ

ก๊าซจริง เมื่อความดันต่ำเข้าใกล้ศูนย์และยังใช้ได้ถูกต้องพอควรกับไอดวงสูง เช่น อากาศที่ อุณหภูมิห้องด้วย

### สรุปประเด็นสำคัญ

สมการแสดงสภาวะของก๊าซจริงที่ควรจะรู้จักคือ สมการแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งกำหนดค่าคงที่  $a$  และ  $b$  สำหรับก๊าซแต่ละชนิดโดยเฉพาะ ตามความสัมพันธ์ดังนี้  $(P + \frac{a}{v^2})(v-b) = RT$  เมื่อก๊าซมีปริมาตรมาก (ความดันต่ำ) อาจละพจน์  $a/v^2$  และ  $b$  เสียได้ ดังนั้น สมการนี้จึงกลายเป็นสมการแสดงสภาวะของก๊าซอุดมคติ นับว่าสมการแวนเดอร์วาลส์ใช้ได้ถูกต้องกับก๊าซทุกชนิด



(หน้า 73-74)

## ผิว P-v-T สำหรับสารทั่วไป

### คำอธิบายศัพท์/สำนวน

- จุดวิกฤติ คือ จุดเปลี่ยนหรือจุดย้อนกลับของเส้นไอโซเทอร์มัลวิกฤติ ซึ่งสารอยู่ในสถานะของเหลวและไออย่างสมดุลซึ่งกันและกัน
- เส้นร่วมสามหรือเส้นทริเปิ้ล คือ เส้นแสดงความสัมพันธ์ของความดัน ปริมาตร และอุณหภูมิของสารซึ่งอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว และก๊าซอย่างสมดุลซึ่งกันและกัน

### สรุปประเด็นสำคัญ

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความดัน ปริมาตร และอุณหภูมิ สำหรับสารทั้งหลายโดยทั่วไป เมื่อแสดงด้วยกราฟจะมีลักษณะที่เรียกว่า ผิว P-v-T เป็น 2 แบบ ตามคุณสมบัติของสารทั้งหลายในโลกซึ่งจำแนกได้ 2 ประเภท เมื่อทำให้เย็นลงถึงจุดเยือกแข็งบางชนิดจะมีปริมาตรเพิ่มขึ้น ในขณะที่ส่วนใหญ่จะมีปริมาตรลดลง ดังนั้น ผิวดังกล่าวของสารทั้งสองชนิดจึงต่างกันโดยเฉพาะที่เส้นสมดุลของสารในสถานะของแข็งและของเหลว

### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 3

1. ทบทวนเนื้อหาหัวข้อที่ 3 จากตำราเรียนด้วยตนเองแบบโปรแกรมสำหรับกระบวนวิชาที่ (รหัสการพิมพ์ 29241) หน้า 73-74

2. แสดงความแตกต่างของลักษณะผิว P-v-T สำหรับสารที่มีปริมาตรลดลงเมื่อเปลี่ยนสถานะจากสถานะเหลวเป็นสถานะของแข็งกับผิวดังกล่าวสำหรับสารที่มีปริมาตรเพิ่มขึ้นในการเปลี่ยนสถานะทำนองเดียวกัน

(หน้า 75-94)

### ความสัมพันธ์ในรูปพาร์เซียลดิริเวทิฟ

#### คำอธิบายศัพท์/สำนวน

1. สภาพขยายได้ (expansivity) ของระบบใด ๆ หมายถึง ค่าจำกัดของอัตราการเพิ่มปริมาตรต่อหนึ่งหน่วยของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ความดันคงที่ โดยในกรณีของก๊าซอุดมคติจะเป็นส่วนกลับของอุณหภูมิ ดังนี้ สภาพขยายได้  $\beta \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left( \frac{nR}{P} \right) = \frac{1}{T}$  เคลวิน<sup>-1</sup>

2. สภาพอัดได้ (compressibility) ของระบบใด ๆ หมายถึง ค่าจำกัดของอัตราการเพิ่มปริมาตรต่อหนึ่งหน่วยของการเปลี่ยนแปลงความดันที่อุณหภูมิกคงที่ โดยในกรณีของก๊าซอุดมคติจะเป็นส่วนกลับของความดัน ดังนี้ สภาพอัดได้  $\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( -\frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$  นิวตัน<sup>-1</sup>.เมตร

#### สรุปประเด็นสำคัญ

1. โดยความสัมพันธ์ของค่าสภาพอัดได้และสภาพขยายได้กับค่าต่าง ๆ ทางอุณหพลศาสตร์ สำหรับสารทั้งหลายในสถานะของแข็ง หรือของเหลว โดยทั่วไป เมื่อทราบค่าสภาพอัดได้และสภาพขยายได้ของสาร จะช่วยให้หาค่าอื่น ๆ ของสารจากความสัมพันธ์ ดังนี้  $V = V_0 [1 - \beta(T - T_0) - \chi(P - P_0)]$  ซึ่งนับว่าเป็นสมการแสดงสภาวะสำหรับสารในสถานะทั้งสองโดยประมาณการค่าของปริมาตรเนื่องจากปริมาตรในสถานะดังกล่าวเปลี่ยนแปลงน้อยมากขณะที่อุณหภูมิและความดันเปลี่ยนไป

2. สำหรับก๊าซแวนเดอร์วาลส์จะมีค่า  $Pv/RT$  ที่จุดวิกฤติ คือ  $P_c v_c/RT_c = 0.375$  ซึ่งควรจะมีค่าตรงกันสำหรับก๊าซทุกชนิด แต่เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองจะต่างกันไป

3. ความสัมพันธ์ทั่วไปของค่าต่าง ๆ ในรูปพาร์เซิลดิริเวทิฟที่สอดคล้องกับสมการ  $f(x,y,z) = 0$  คือ  $(\frac{\partial x}{\partial y})_z (\frac{\partial y}{\partial z})_x (\frac{\partial z}{\partial x})_y = -1$  โดยค่าที่จัดเป็นค่าทางอุณหพลศาสตร์จะเป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับชนิดของกระบวนการที่ระบบเปลี่ยนจากสภาวะสมดุลหนึ่งไปสู่อีกสภาวะสมดุลหนึ่ง จึ่งอยู่ในรูปของอนุพันธ์ที่แน่นอน และการหาอินทิกรัลของอนุพันธ์ระหว่างสภาวะใด ๆ จะไม่ขึ้นกับเส้นทางระหว่างสภาวะ นอกจากนี้จะได้อินทิกรัลตลอดเส้นทางปิดใด ๆ มีค่าเป็นศูนย์

#### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 4

1. ทบทวนเนื้อหาหัวข้อที่ 4 จากตำราเรียนด้วยตนเองแบบไปชมกรมสำหรับ กระบวนวิชา (รหัสการพิมพ์ 29241) หน้า 75-94
2. เปรียบเทียบกราฟแสดงค่าสภาวะขยายได้ของทองแดงและปรอทในตำรา (รหัสการพิมพ์ 29241) หน้า 79 ว่าต่างกันอย่างไร
3. แสดงความสัมพันธ์ทั่วไปของค่าความดัน อุณหภูมิ และปริมาตรในรูปพาร์เซิลดิริเวทิฟ

#### การประเมินผลท้ายบทที่ 2

1. จงระบุว่าข้อความต่อไปนี้ถูกหรือผิด เพราะเหตุใด  
(ดูคำถามใน ทดสอบ 2 กรอบที่ 2-67 และ 2-68 ในหน้า 96-98 ในตำรารหัส การพิมพ์ 29241)
2. จงทำแบบฝึกหัด 2 ในกรอบที่ 2-69 ถึง 2-83 ในหน้า 98-109 ในตำรารหัส การพิมพ์ 29241