

บทที่ 2

ความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ

ในทางอุณหพลศาสตร์สารหนึ่ง ๆ ที่มีเนื้อเดียวกันตลอด (homogeneous substance) หรือที่เรียกว่าสารบริสุทธิ์นั้นจะมีความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต่าง ๆ ของระบบ เช่น ความกดดัน ปริมาตร และอุณหภูมิ ความสัมพันธ์ดังกล่าวสามารถนำไปใช้พิจารณาการระบุสภาวะต่าง ๆ ของสารนั้น ๆ ได้

2.1 สมการสภาวะ (equation of state)

สมการสภาวะของสารเป็นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต่าง ๆ ของระบบได้แก่ ความกดดัน ปริมาตรและอุณหภูมิ สมการสภาวะของสารสามารถเขียนเป็นเทอมทั่วไปได้ดังนี้

$$F(P, V, T) = 0 \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

หรืออาจเขียนในรูปของฟังก์ชันต่าง ๆ ดังสมการ

$$P = f_1(V, T) \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

โดยมี V, T เป็นตัวแปรอิสระ และในทำนองเดียวกันจะได้

$$V = f_2(T, P) \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

และ $T = f_3(P, V) \quad \dots\dots\dots (2.4)$

สมการทั้ง 4 แท้ที่จริงก็คือสมการเดียวกัน จะต่างกันก็เพียงการเปลี่ยนรูปของตัวแปรอิสระและตัวแปรตามเท่านั้น และเนื่องจากแต่ละค่าของสมการคือค่า ความกดดัน P, ปริมาตร V และอุณหภูมิ T นั่นคือ แต่ละค่าก็เป็นสมการสภาวะของระบบ

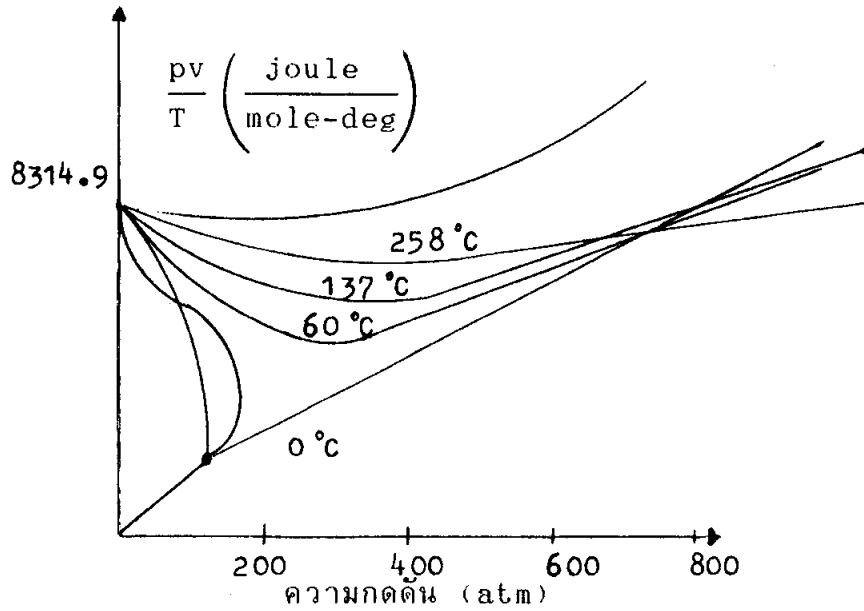
2.2 สมการสภาวะของก๊าซอุดมคติ (equation of state of an ideal gas)

จากการทดลองโดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์วัดค่าความกดดัน อุณหภูมิ, ปริมาตรจำเพาะ และมวลของก๊าซ รวบรวมข้อมูลที่วัดได้ที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T ค่าหนึ่ง

แล้วหาอัตราส่วนของ $\frac{PV}{T}$ เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{PV}{T}$ กับความกดดัน P

โดยให้ค่า $\frac{PV}{T}$ เป็นแกนตั้งและค่าความกดดัน P เป็นแกนนอนที่ระดับของอุณหภูมิต่างๆ กัน

จะได้กราฟดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{PV}{T}$ กับ P

จากการทดลองตามรูปที่ 2.1 จะเห็นว่า กราฟตัดแกน $\frac{PV}{T}$ ที่จุดเดียวกัน

สำหรับก๊าซทุกชนิดและทุกอุณหภูมิด้วย และเมื่อความกดดันเข้าใกล้ศูนย์บรรยากาศ $\frac{PV}{T}$

ที่จุดนี้จึงเรียกว่า ค่าคงที่ของก๊าซสากล (Universal gas Constant) เขียนแทนด้วย R

ดังนั้นที่ความกดดันต่ำ ๆ ก๊าซทุกชนิดจะมีสมการสภาวะ ดังนี้

$$\frac{PV}{T} = R \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

$$PV = RT \quad \dots\dots\dots (2.6)$$

หรือ $PV = nRT \quad \dots\dots\dots (2.7)$

สำหรับก๊าซอุดมคติที่นิยามได้ว่า "ที่อุณหภูมิและความกดดันใด ๆ ก๊าซจะมีสมการสภาวะเป็น $PV = RT$ เสมอ"

สมการสถานะของก๊าซอุดมคติอาจหาได้โดยการใช้ Boyle's Law และ Charle's Law ซึ่งจะได้

$$\frac{PV}{T} = \text{คงที่} \quad \text{หรือ} \quad PV = RT \quad \dots\dots\dots(2.8)$$

จากสมการสถานะของก๊าซอุดมคติ เราจะได้ภาวะมาตรฐาน (Standard Condition) ดังนี้คือ ความกดดัน 1 บรรยากาศมาตรฐาน ซึ่งมีค่าเท่ากับ $1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ ที่อุณหภูมิ $0^\circ\text{C} = 273.15^\circ\text{K}$ และก๊าซอุดมคติจะมีปริมาตรจำเพาะเท่ากับ $22.4 \text{ m}^3/\text{kg.mole}$

2.3 สมการสถานะของก๊าซจริง (equation of state of real gas)

ในปี ค.ศ. 1873 นักฟิสิกส์ชาวดัตช์ ชื่อ วาน เดอวาลส์ (Van der Waals) ได้สร้างสมการสถานะของก๊าซจริงขึ้นเพื่อให้สามารถใช้ได้กับก๊าซจริงทุกกรณี ทั้งนี้เพราะสมการสถานะ $PV=RT$ นั้นมีขอบเขตในการนำไปใช้ กล่าวคือใช้ได้กับก๊าซอุดมคติและก๊าซจริง (ก๊าซที่มีความกดดันต่ำ ๆ หรือมีอุณหภูมิสูง ๆ บางชนิดเท่านั้น) สมการสถานะของก๊าซจริงที่สร้างขึ้นดังกล่าวเรียกว่า สมการสถานะของวานเดอวาลส์ ซึ่งมีลักษณะของสมการดังต่อไปนี้

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (v-b) = RT \quad \dots\dots\dots(2.9)$$

ค่า a และ b เป็นค่าคงที่สำหรับก๊าซแต่ละชนิด

P เป็นความกดดัน มีหน่วยเป็น นิวตัน/(เมตร)²

V เป็นปริมาตรจำเพาะ มีหน่วยเป็น (เมตร)³/(กิโลกรัม-โมล)

T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์ มีหน่วยเป็น เคลวิน

R เป็นค่าคงที่ของก๊าซสากล เท่ากับ 8.31×10^3 จูล/(กิโลกรัม-โมล)

(องศา) ค่า a และ b ในสมการ(2.9) ขึ้นอยู่กับชนิดของสาร ดังตารางที่ 2.1

สาร	a (นิวตัน-เมตร)/(กิโลกรัม-โมล) ²	b (เมตร) ³ /(กิโลกรัม-โมล)
He	3.44×10^3	0.0234
H ₂	24.8	0.0266
O ₂	138	0.0318
CO ₂	366	0.0429
H ₂ O	580	0.0319
Hg	292	0.0055

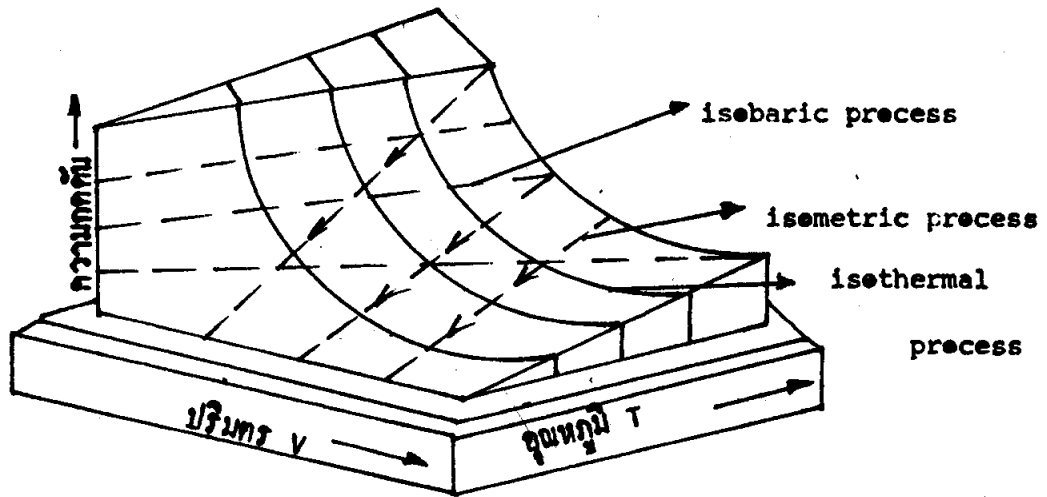
ตารางที่ 2.1 แสดงค่า a และ b ของสารชนิดต่าง ๆ

2.4 ผิวพีวีทีสำหรับก๊าซอุดมคติ (P-V-T Surfaces)

จากความสัมพันธ์ระหว่าง 3 ตัวแปรของสมการสถานะคือ ความกดดัน, ปริมาตรจำเพาะ และอุณหภูมิ ถ้าเราพิจารณาค่าของตัวแปรทั้งสามให้ตั้งฉากซึ่งกันและกัน เราจะได้ความสัมพันธ์ของทั้งสามตัวแปรที่เรียกว่า ผิวพีวีที (P-V-T Surfaces)

ผิวพีวีทีสำหรับก๊าซอุดมคติสามารถแสดงให้เห็นได้ในรูปที่ 2.2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า

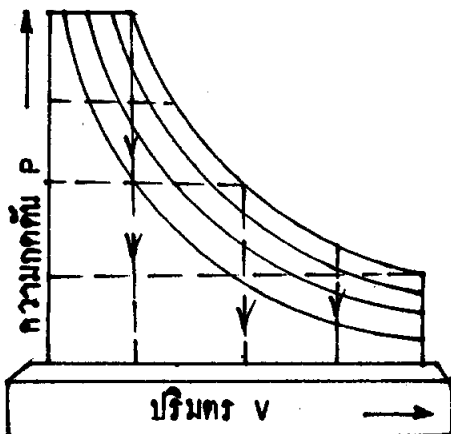
1. ทุกๆ สภาวะสมดุลย์ของก๊าซอุดมคติจะแทนด้วยจุดบนผิวพีวีที หรืออาจจะกล่าวได้ว่าทุก ๆ จุดบนผิวพีวีทีจะแสดงสภาวะสมดุลย์
2. กระบวนการผันกลับจะแทนด้วยเส้นต่าง ๆ บนผิวพีวีที



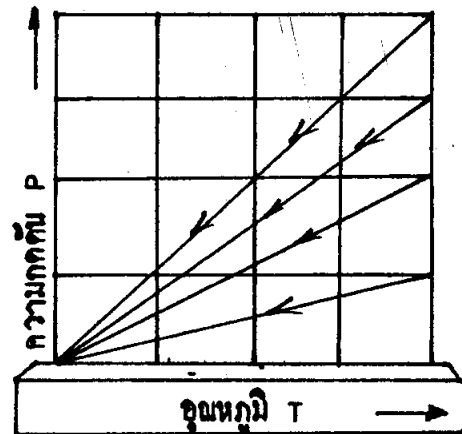
รูปที่ 2.2 แสดงผิวพีวีทีของก๊าซอุดมคติ

จากรูปจะเห็นเส้นบนผิวพีวีทีซึ่งตัดกับผิวของระนาบที่ตั้งฉากทั้ง 3 แกน มีเส้นที่ตัดกับระนาบซึ่งตั้งฉากกับแกนอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงแบบนี้อุณหภูมิจะคงที่ เรียกว่า isothermal process เส้นที่เป็นลูกศรตัดกับระนาบซึ่งตั้งฉากกับแกน ปริมาตรแทนการเปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาตรคงที่ เรียกว่า isometric process และเส้นประตัดกับระนาบซึ่งตั้งฉากกับแกนความกดดันแทนการเปลี่ยนแปลงเมื่อความกดดันคงที่ เรียกว่า isobaric process

เมื่อคิดเพียงสองระนาบที่ตั้งฉากกัน ผิวพีวีทีก็จะเปลี่ยนแปลงไปตามความสัมพันธ์และตามกระบวนการที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 2.3 และ 2.4



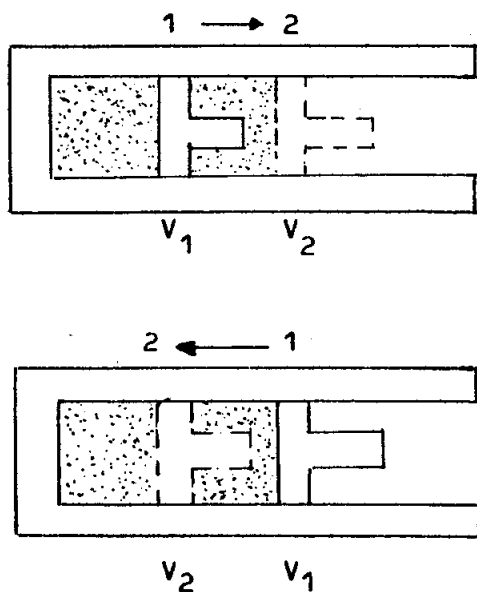
รูปที่ 2.3 แสดงผิวพีวีทีบนระนาบ P-V



รูปที่ 2.4 แสดงผิวพีวีทีบนระนาบ P-T

2.5 งานในทางอุณหพลศาสตร์ (Work done in Thermodynamics)

งาน (Work) ในทางอุณหพลศาสตร์หมายถึงผลของการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ถ้าระบบทั้งระบบมีแรงกระทำต่อสิ่งแวดล้อมแล้วเกิดการเคลื่อนที่ งานที่ทำโดยระบบนี้คือ งานภายนอก (external work) เช่น ก๊าซที่บรรจุอยู่ในกระบอกสูบที่มีความกดดันสม่ำเสมอ ในขณะที่ก๊าซขยายตัวจะดันให้ลูกสูบเคลื่อนที่ ระบบจะทำงานภายนอกต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังมีงานที่เกิดขึ้นเนื่องจากบางส่วนจากระบบกระทำต่อส่วนอื่นของระบบเรียกว่า งานภายใน (internal work) การกระทบกันระหว่างโมเลกุลหรืออิเล็กตรอนทำให้เกิดงานภายในขึ้น งานภายในไม่ค่อยมีบทบาทมากนักในทางอุณหพลศาสตร์ โดยปกติงานที่ทำโดยระบบหรืองานที่ออกจากระบบ (Work done by system) จะมีเครื่องหมายเป็นบวก (+) และงานที่ทำให้แก่ระบบหรืองานที่ใส่เข้าไปในระบบ (Work done on system) จะมีเครื่องหมายเป็นลบ (-) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.5



ก. เมื่อก๊าซขยายตัว (จากตำแหน่ง 1 ไปยัง 2) หรือเป็นงานแบบทำโดยระบบซึ่งงานจะมีค่าเป็นบวก (+W)

ข. เมื่อก๊าซถูกอัดตัว (จากตำแหน่ง 1 ไปยัง 2) หรือเป็นงานที่ทำให้แก่ระบบซึ่งงานจะมีค่าเป็นลบ (-W)

รูปที่ 2.5 แสดงชนิดของงานที่เกิดขึ้น

งานในทางอุณหพลศาสตร์ไม่ว่าจะเป็นงานที่กระทำกับระบบหรืองานที่ระบบทำได้จะเกี่ยวข้องกับ การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของสารตัวกลางของระบบเสมอ ส่วนงานในทางกลศาสตร์นั้นหมายถึงแรง F ที่ทำให้ระบบเกิดการเคลื่อนที่เป็นระยะทาง dx และการเคลื่อนที่ของระบบจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางของแรง

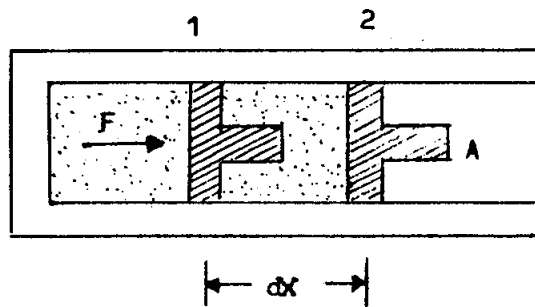
$$dw = F \cdot dx \quad \dots\dots\dots (2.10)$$

เมื่อ dx เป็นงานที่เกิดขึ้นของระบบ

เมื่อ F เป็นแรงที่กระทำกับระบบ

เมื่อ dx เป็นระยะทางที่เคลื่อนที่ของระบบในทิศทางของแรง

พิจารณาระบบหนึ่งที่มีก๊าซบรรจุอยู่ในกระบอกสูบและมีลูกสูบติดอยู่ ลูกสูบมีพื้นที่หน้าตัดเท่ากับ A และสามารถเคลื่อนที่คล่องได้ในกระบอกสูบ ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงการเกิดงานของระบบ

สมมติมีแรง F กระทำกับลูกสูบให้ลูกสูบเคลื่อนที่ได้ระยะทาง dx และถือว่าภายในกระบอกสูบมีความกดดันของก๊าซเป็น P ดังนั้นจากสมการ(2.10) จะได้

$$dw = pA \cdot dx$$

แต่การเปลี่ยนแปลงของปริมาตร $dv = A \cdot dx$

ดังนั้นจะได้

$$dw = p \cdot dv \quad \dots\dots\dots (2.11)$$

$$\text{หรือ } W = \int_1^2 dw = \int_1^2 p \cdot dv \quad \dots\dots\dots (2.12)$$

สมการ(2.11) และ(2.12) เป็นงานที่เกิดขึ้นจากกระบวนการขยายตัวของก๊าซจากตำแหน่ง(1)ไป(2)ในทำนองเดียวกัน ถ้าเป็นกระบวนการอัดตัวของก๊าซแล้ว งานที่เกิดขึ้นจะได้ดังนี้

$$dw = -p \cdot dv$$

$$\text{หรือ } W = \int_1^2 dw = - \int_1^2 p \cdot dv \quad \dots\dots\dots (2.13)$$

หน่วยของงาน

ดังได้เคยกล่าวมาแล้วว่า งานที่เกิดจากระบบ เช่น งานที่เกิดจากการขยายตัวของก๊าซดันลูกสูบให้เคลื่อนที่ออกไปเป็นงานบวก ส่วนงานที่ให้แก่ระบบ เช่น งานที่ทำต่อลูกสูบโดยการอัดก๊าซเป็นงานลบ ดังนั้นงานบวกหมายถึงพลังงานที่ออกจากระบบ และงานลบหมายถึง พลังงานที่ใส่ให้แก่ระบบ

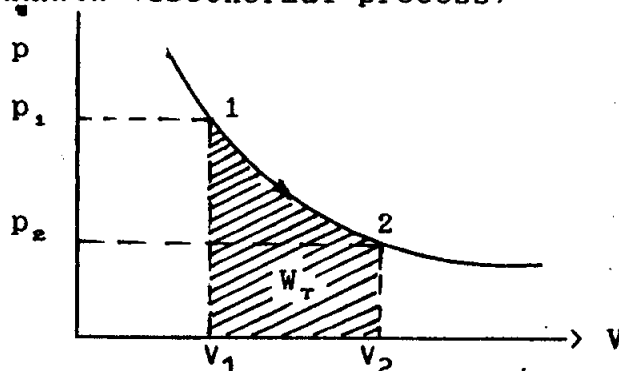
จากคำนิยามของงานจึงอาจกล่าวได้ว่า งาน 1 จูล (joule) ก็คือผลคูณของแรง 1 นิวตัน กระทำกับระบบให้เคลื่อนที่เป็นระยะทาง 1 เมตร

ดังนั้น $1 \text{ joule} = 1 \text{ Newton-metre}$

2.6 งานของระบบที่เป็นก๊าซอุดมคติ (Work done of system in an ideal gas)

2.6.1 งานจากกระบวนการเมื่ออุณหภูมิคงที่

โดยปกติก๊าซอุดมคติขณะขยายตัวได้สัมผัสกับสิ่งแวดล้อมซึ่งเป็นตัวนำความร้อน ณ อุณหภูมิคงที่ ก๊าซก็จะมีอุณหภูมิคงที่ด้วย การขยายตัวแบบนี้เรียกว่า การขยายตัวเมื่ออุณหภูมิคงที่ (isothermal process)



รูปที่ 2.7 แสดงงานภายใต้กระบวนการเมื่ออุณหภูมิคงที่

จากสมการ(2.12) และให้ W_T เป็นงานเมื่ออุณหภูมิคงที่ จะได้

$$W_T = W_2 = \int_1^2 p \cdot dv \quad \dots\dots\dots (2.14)$$

จากสมการ(2.6) เมื่อ P เป็นความกดดันของก๊าซ

$$P = \frac{RT}{V} \quad \dots\dots\dots (2.15)$$

จากสมการ(2.14) และ (2.15) จะได้

$$W_T = {}_1W_2 = \int_1^2 \frac{RT}{V} \cdot dv$$

$$W_T = {}_1W_2 = RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots (2.16)$$

หรือ

$$W_T = {}_1W_2 = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad \dots\dots\dots (2.17)$$

2.6.2 งานจากกระบวนการเมื่อปริมาตรคงที่

ถ้าให้ความร้อนแก่ก๊าซในกระบอกสูบโดยรวดเร็ว จะปรากฏว่า อุณหภูมิของก๊าซจะเพิ่มขึ้น แต่ปริมาตรยังคงที่หรือมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากอาจกล่าวได้ว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลขก็ได้ นั่นคือ $dv = 0$ ดังนั้น งานในกระบวนการเมื่อปริมาตรคงที่ (isometric) คือ W_v จึงไม่เกิดขึ้น หรือมีค่าเป็นศูนย์

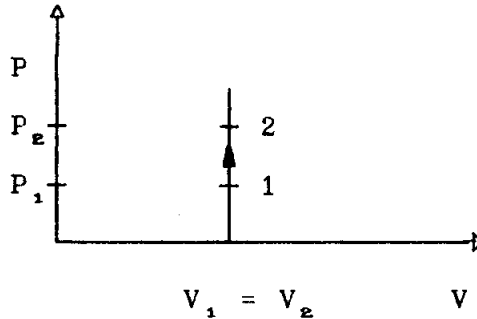
จากสมการ (2.12) จะได้

$$W_v = {}_1W_2 = \int_1^2 p \cdot dv$$

หรือ

$$W_v = {}_1W_2 = \int_1^2 p \cdot (0)$$

ดังนั้น $W_v = 0$ (2.18)



รูปที่ 2.8 แสดงงานในกระบวนการเมื่อปริมาตรคงที่

2.6.3 งานจากกระบวนการเมื่อความกดดันคงที่ (isobaric process)

จากสมการ (2.12) จะได้

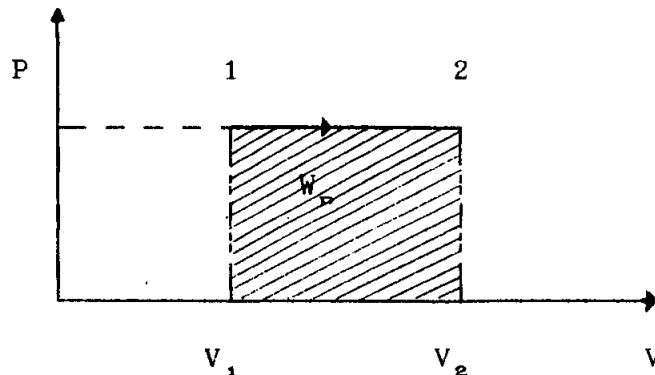
$$W_P = {}_1W_2 = \int_1^2 p \cdot dv$$

ดังนั้นจะได้

$$W_P = {}_1W_2 = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv$$

$$W_P = {}_1W_2 = p(v_2 - v_1) \dots\dots\dots (2.19)$$

สมการ(2.19) เป็นการหางานที่เกิดขึ้นเมื่อความกดดันคงที่ และงานที่ได้จะมีลักษณะภายใต้เส้น 1-2 ตามรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงงานในกระบวนการเมื่อความกดดันคงที่

2.6.4 งานจากกระบวนการเมื่อความร้อนคงที่ (Adiabatic process)

เมื่อมีงานจากภายนอกกระทำกับระบบ พลังงานภายในของระบบ จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว อุณหภูมิของระบบก็จะเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน (เพราะความร้อน ถ่ายเทออกจากระบบไม่ได้) ในทางตรงข้ามถ้าระบบทำงานออกสู่สิ่งแวดล้อมภายนอก ระบบก็ต้องใช้พลังงานภายในที่มีอยู่ไปอย่างเดี๋ยวนั้น เพราะไม่มีความร้อนไหลเข้าสู่ระบบ ซึ่งจะมีผลทำให้อุณหภูมิของระบบลดลงอย่างรวดเร็ว การศึกษาเรื่องนี้จะได้กล่าวต่อไป ในกฎข้อที่ 1 ทางอุณหพลศาสตร์ในบทต่อไป

2.7 พาร์เชียลเดริเวทีฟส์ที่นำมาใช้ในทางอุณหพลศาสตร์ (partial derivatives which applied in Thermodynamics)

โดยทั่วไปเมื่อเกิดกระบวนการกับระบบแล้ว ความกดดัน ปริมาตร และอุณหภูมิ ของสารตัวกลางในระบบจะเปลี่ยนแปลงค่า เราสามารถแสดงค่างานที่ระบบทำได้หรือ งานที่กระทำกับระบบในเทอมของการเปลี่ยนแปลงค่าของความกดดัน ของปริมาตรและ ของอุณหภูมิ ในระบบทางอุณหพลศาสตร์ที่มีก๊าซอุดมคติเป็นสารตัวกลาง มีความกดดัน P ปริมาตร V และอุณหภูมิ T เป็นค่าความสัมพันธ์ทางอุณหพลศาสตร์ที่ใช้บอกสภาวะของ ระบบ และ P, V, T ก็มีความสัมพันธ์กันตามสมการแสดงสภาวะ (equation of state) คือ $PV = RT$ หรือ $PV = nRT$ ของสมการ (2.6) และ (2.7)

สมมติว่าถ้าทำให้ตัวแปร 2 ตัวใดๆ เปลี่ยนค่าไป เช่น V กับ T ก็จะมีผล ทำให้ตัวแปรที่เหลือ คือ P เปลี่ยนค่าตามไปด้วย ตัวอย่างเช่น มีก๊าซบรรจุอยู่ใน กระบอกสูบและมีลูกสูบกดอยู่ ถ้าทำให้ปริมาตรของก๊าซเปลี่ยนไป dv น้อย ๆ และใน ขณะเดียวกันก็ทำให้อุณหภูมิเปลี่ยนค่าไปน้อย ๆ dT ก็จะมีผลทำให้ความกดดันเปลี่ยนค่า ไปเป็น dp ด้วย ทั้งนี้ก็เพื่อให้สมการสภาวะของก๊าซนั้นยังคงเป็นจริงอยู่

เราสามารถเขียนสมการสภาวะทั่วไปของก๊าซอุดมคติได้ ตามสมการ (2.1) (2.2), (2.3) และ (2.4) โดยทั่วไปแล้วถ้ามีฟังก์ชันอันหนึ่งมีตัวแปร 3 ตัว คือ x, y, z และตัวแปรทั้งสามมีความสัมพันธ์กันดังนี้ คือ

$$F(x, y, z) = 0 \quad \dots \dots \dots (2.20)$$

และอาจจะคิดว่าตัวแปรตัวใดตัวหนึ่งเป็นตัวแปรตามของตัวแปรอิสระ 2 ตัว เช่น

$$Z = f(x, y)$$

จากวิธีทางแคลคูลัส ใช้พาร์เชียล เดอริเวทีฟส์ (Partial derivatives) จะได้

$$\begin{aligned} dz &= \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \\ &= \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy \end{aligned}$$

ดังนั้น
$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad \dots\dots\dots(2.21)$$

เมื่อ $\frac{\partial f}{\partial x}$ หรือ $\frac{\partial z}{\partial x}$ หรือ $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ คือเทอมเดียวกัน และโดยเฉพาะเทอม

สุดท้ายคือ $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ หมายถึง การดิฟเฟอเรนทิเอต(differentiate) Z เทียบกับ

x โดยให้ y คงที่ หรือ $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ ก็คือดิฟเฟอเรนทิเอต z เทียบกับ y เมื่อ x คงที่

การดิฟเฟอเรนทิเอตแบบนี้เรียกว่า พาร์เชียล ดิฟเฟอเรนทิเอต (partial differentiate)

จากสมการ(2.20) อาจจะเขียนใหม่ได้ว่า

$$x = f_1(y, z)$$

ดังนั้นจะได้

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad \dots\dots\dots(2.22)$$

และเมื่อ

$$y = f_2(x, z)$$

จะได้

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \quad \dots\dots\dots(2.23)$$

จากสมการ(2.22) และ(2.23) อาจจะจัดเทอม dy และรวมเทอมที่มี dx และ dz เป็นตัวประกอบเข้าด้วยกัน ดังนี้

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_y dz$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

$$\left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right] dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz$$

ค่า dx และ dz ซึ่งเป็นค่าที่เปลี่ยนไปของ x และ z อาจพิจารณาให้เปลี่ยนไปได้โดยอิสระซึ่งไม่ขึ้นอยู่กับกันและกัน (สมมติว่า x และ z เป็นตัวแปรอิสระที่เรียกว่า independent variables ส่วน y เป็นตัวแปรตามที่เรียกว่า (dependent variables) ดังนั้น อาจคิดว่า dx กับ dz เป็นค่าใด ๆ ก็ได้ สมมติว่าให้ $dz = 0, dx = 0$ เพื่อให้สมการข้างบนเป็นจริง จะได้ว่า

$$1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \dots\dots\dots (2.24)$$

และอาจคิดว่า $dx = 0, dz = 0$ ก็จะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0 \dots\dots\dots (2.25)$$

หรือ
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} = 0$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$$

ดังนั้นจะได้
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \dots\dots\dots (2.26)$$

จากสมการ (2.24), (2.25) และ (2.26) ถ้านำไปใช้กับสมการแสดงสภาวะของก๊าซอุดมคติในกรณีก๊าซอุดมคติ 1 กรัมโมเลกุล คือ

ถ้ากำหนดให้ $x = p, y = v$ และ $z = T$ จะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{v}\right)\right] = \frac{R}{v} \dots\dots\dots(2.26.1)$$

และ $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{pv}{R}\right)\right] = \frac{v}{R} \dots\dots\dots(2.26.2)$

นั่นคือ $\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{(\partial z/\partial x)_y}$ ซึ่งจะเป็นไปตามสมการ(2.24)

และจาก $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{RT}{v}\right)\right] = -\frac{RT}{v^2} \dots\dots(2.26.3)$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{p}\right)\right] = \frac{R}{p} \dots\dots\dots(2.26.4)$$

จากสมการ(2.26), (2.26.3) และ (2.26.4) แทนค่าลงในสมการ (2.26) จะได้

$$-\left(\frac{RT}{v^2}\right)\left(\frac{R}{p}\right)\left(\frac{v}{R}\right) = -1$$

$$PV = RT$$

ซึ่งก็คือสมการแสดงสภาวะของก๊าซอุดมคติ 1 กรัมโมเลกุลนั่นเอง
ความหมายในเชิงคณิตศาสตร์ของพาร์เชี่ยล เดอริเวทีฟ (partial derivatives)

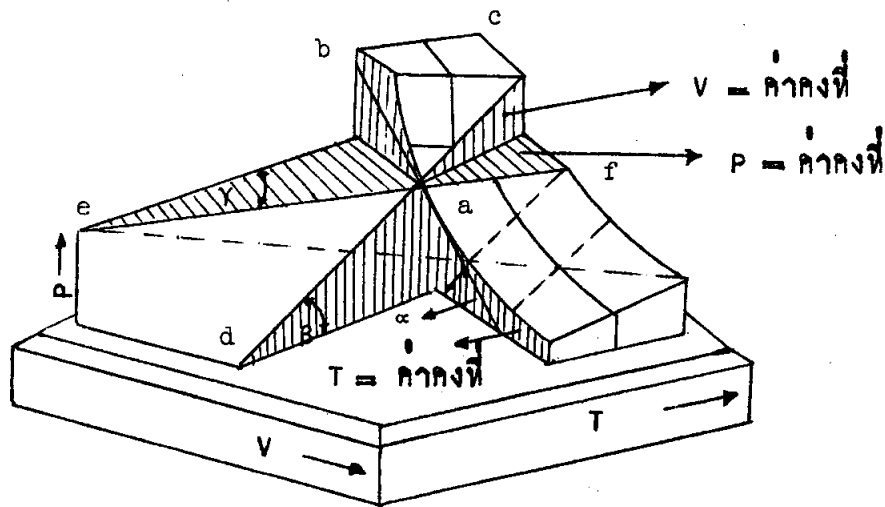
$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \text{ และ } \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \text{ สามารถแสดงได้โดยภาพที่ 2.10}$$

จากรูป 2.10 เป็นภาพตัดขวางของผิวพีวีที (P-V-T Surface) ของก๊าซอุดมคติ เป็นภาพ 3 มิติ มี 3 ระนาบที่ตั้งฉากซึ่งกันและกัน คือระนาบ P-V, V-T และ P-T ตามลำดับ ความชัน(Slopes) ของเส้นต่าง ๆ ที่ตัดกันที่จุด a ก็คือ ค่าพาร์เชี่ยล เดอริเวทีฟ ทั้ง 3 คือ

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\tan\alpha$$

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

และ $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \tan\gamma$



รูปที่ 2.10 แสดงภาพ 3 มิติของ partial derivatives

ส่วนที่จุดอื่น ๆ ค่าความชัน (Slopes) ของเส้นทั้งหลายนั้นก็แตกต่างกันออกไปตามลักษณะของการเกิดกระบวนการแบบต่าง ๆ

2.8 สัมประสิทธิ์ของการขยายตัวตามบาศก์และการอัดตัว (Coefficient of cubical expansion and Compressibility)

ปริมาณของสัมประสิทธิ์ของการขยายตัวตามบาศก์และการอัดตัวของสารต่างๆ เป็นตัวอย่างของการนำเอาพาร์เซียล เดอริเวทีฟ มาใช้แสดงค่าได้ ไม่ว่าสารดังกล่าวจะอยู่ในสถานะใดก็ตาม

2.8.1 สัมประสิทธิ์การขยายตัวตามบาศก์ (Coefficient of Cubical expansion)

สัมประสิทธิ์การขยายตัวตามบาศก์ หมายถึง อัตราส่วนการขยายตัวของวัตถุต่อปริมาตรเดิม เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศา C ความกดดันคงที่ใช้ สัญลักษณ์ β

สมมติว่าเดิมวัตถุมีปริมาตร V_1 ณ อุณหภูมิ T_1 แล้วขยายตัวจนมีปริมาตร V_2 ณ อุณหภูมิ T_2 ซึ่งเมื่อระบบขยายตัวนั้นความกดดัน P ของระบบไม่เปลี่ยนแปลง (p คงที่) ดังนั้นจะได้ว่า อัตราส่วนของปริมาตรที่เปลี่ยนไปของวัตถุต่อหนึ่งหน่วยอุณหภูมิ ณ ความกดดันคงที่ก็คือ β

ค่าเฉลี่ยของสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามบาศก์ = $\frac{\text{ปริมาตรที่เปลี่ยนไป/ปริมาตรเดิม}}{\text{อุณหภูมิที่เปลี่ยนไป}}$

$$\beta = \frac{(V_2 - V_1)/V_1}{T_2 - T_1}$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อความกดดันคงที่จะได้ } \beta &= \frac{dv}{VdT} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dv}{dT} \\ &= \frac{1}{V} \left(\frac{dv}{dT} \right)_P \end{aligned}$$

แต่โดยทั่ว ๆ ไปไม่ว่าสารจะอยู่ในสถานะใดก็ตาม V จะเป็นฟังก์ชันของ P และ T ดังนั้นจึงอาจเขียนได้ใหม่ คือ

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \dots \dots \dots (2.27)$$

$$\text{หรือ} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \beta V \quad \dots \dots \dots (2.28)$$

สำหรับก๊าซอุดมคติ

จากสมการแสดงสภาวะ (2.6)

$$PV = RT \quad (\text{สำหรับก๊าซ 1 กรัมโมเลกุล})$$

$$\text{หรือ} \quad V = \frac{RT}{P}$$

ดังนั้นค่า β จากสมการ (2.27) จะเป็น

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \cdot \frac{R}{P}$$

$$\beta = \frac{1}{T} \quad \dots\dots\dots (2.29)$$

จากสมการ (2.29) จะเห็นว่า β ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิสัมบูรณ์อย่างเดียว

สำหรับก๊าซวานเดอวาลส์

จากสมการแสดงสภาวะของวานเดอวาลส์ (2.9)

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT$$

$$\text{หรือ} \quad P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{(V-b)} \quad \dots\dots\dots (2.29.1)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad \dots\dots\dots (2.29.2)$$

อาศัยความสัมพันธ์ของสมการ (2.24) ดังนั้นจากสมการ (2.27)

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

จะได้

$$\beta = \frac{1}{V} \left[- \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \right]$$

แทนค่าจากสมการ (29.1) และ (29.2) ในที่สุดจะได้

$$\beta = \frac{RV^2 (v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} \dots\dots\dots (2.30)$$

2.8.2 การอัดตัว (Compressibility)

การอัดตัวหมายถึงอัตราส่วนของวัตถุต่อปริมาตรเดิมเมื่อความกดดันเปลี่ยนแปลงไป ณ อุณหภูมิคงที่ ใช้สัญลักษณ์ κ

$$\kappa = - \frac{(v_2 - v_1)/v_1}{(P_2 - P_1)}$$

$$\kappa = - \frac{(v_2 - v_1)}{v_1 (P_2 - P_1)}$$

หรือ

$$\kappa = - \frac{1}{V} \frac{dv}{dp}$$

เมื่ออุณหภูมิคงที่ เรียกว่า isothermal Compressibility ดังนั้นจะได้

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \dots\dots\dots (2.31)$$

หรือ $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\kappa V \dots\dots\dots (2.32)$

เครื่องหมายลบ(-)ในสมการแสดงให้เห็นว่า เมื่อเพิ่มความกดดันปริมาตรของวัตถุจะลดลง และ ค่า ∂V จะเป็นลบ(-)ส่วน ∂P จะเป็นบวก(+) ดังนั้นเพื่อที่จะให้ค่าของ κ เป็นบวกเสมอจึงต้องใส่เครื่องหมายลบไว้ในสมการดังกล่าว

สำหรับก๊าซอุดมคติ

สำหรับก๊าซอุดมคติที่มีจำนวน 1 กรัมโมเลกุลตามสมการ (2.6) จะได้

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]$$

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{RT}{p} \right) \right] = - \frac{1}{V} \left(- \frac{RT}{p^2} \right)$$

ดังนั้น $\kappa = \frac{1}{p}$ (2.33)

ค่า κ ในสมการขึ้นอยู่กับความกดดันของระบบเท่านั้น

สำหรับก๊าซวานเดอวาลส์

จากสมการแสดงสภาวะของวานเดอวาลส์ (2.9) สำหรับ 1 กรัมโมเลกุล

$$\left(p + \frac{a}{V} \right) (V-b) = RT$$

และจากความสัมพันธ์ของสมการ (2.6) จะได้

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\kappa = \frac{V^2 (V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} \dots \dots \dots (2.34)$$

สมการ (2.34) เป็นค่าการอัดตัวสำหรับก๊าซวานเดอวาลส์ หน่วยของ κ คือ (นิวตัน/เมตร²)⁻¹

บทสรุปและคำจำกัดความที่ควรรู้

1. Homogeneous substance หมายถึงสารที่มีเนื้อเดียวกันตลอด
2. Equation of state of an ideal gas กล่าวว่่าที่อุณหภูมิและความกดดันใด ๆ ก๊าซจะมีสมการสถานะเป็น $PV = RT$ เสมอ หรือ $PV = nRT$
3. Boyle's Law กล่าวว่่า "ขณะที่ก๊าซจำนวนหนึ่งมีการเปลี่ยนแปลงสภาพ ถ้าอุณหภูมิของก๊าซคงที่ ปริมาตรของก๊าซจะแปรผกผันกับความกดดันสัมบูรณ์" หรือ $PV = \text{คงที่}$
4. Charle's Law หรือ Gay-Lussace's Law กล่าวไว้เป็น 2 กรณี ดังนี้
 - 4.1 ขณะที่ก๊าซจำนวนหนึ่งมีการเปลี่ยนแปลงสภาพ ถ้าความกดดันของก๊าซคงที่ ปริมาตรของก๊าซจะแปรผันกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ หรือ $V \propto T$
 - 4.2 ขณะที่ก๊าซจำนวนหนึ่งมีการเปลี่ยนแปลงสภาพ ถ้าปริมาตรของก๊าซคงที่ ความกดดันจะแปรผันกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ หรือ $P \propto T$
 ถ้ารวมทั้ง Boyle's Law, Charle's Law หรือ Gay-Lussace's Law เข้าด้วยกัน จะได้

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \text{คงที่}$$

5. Equation of state of Van der Waals gas

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v-b) = RT$$

6. Isometric process หมายถึงกระบวนการทำงานเมื่อปริมาตรคงที่
7. Isobaric process หมายถึงกระบวนการทำงานเมื่อความกดดันคงที่
8. เมื่อก๊าซเกิดการขยายตัว งานที่ทำหรืองานที่เกิดจากระบบจะมีค่าเป็นบวก (+W) และเมื่อก๊าซอัดตัวงานที่ทำหรืองานที่ให้แก่ระบบจะมีค่าเป็นลบ (-W)

แบบฝึกหัดบทที่ 2

1. จงแสดงให้เห็นว่า ถ้า $F(x, y, z) = 0$ แล้ว

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 0$$

และจงทดสอบดูโดยการใช้อนุกรมการขยายของก๊าซอุดมคติ คือ

$$PV = RT$$

2. จงหาความดันที่เกิดจากอากาศหนัก 5 ปอนด์ ซึ่งบรรจุอยู่ในถังปริมาตร 20 ลบ.ฟุต ที่อุณหภูมิ 140°F และกำหนดให้อากาศมีค่าคงที่ $R = 53.35 \text{ ft-lb/lb.R}$
3. ยางรถยนต์เส้นหนึ่งมีความจุ 1,300 ลบ.นิ้ว บรรจุด้วยอากาศที่อุณหภูมิ 60°F ความกดดัน 25 ปอนด์/ตร.นิ้ว จงหา
- ก. ความกดดันเมื่ออุณหภูมิของอากาศเพิ่มขึ้นเป็น 120°F
 - ข. น้ำหนักของอากาศภายในยาง
4. ถังเหล็กทรงกระบอกมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 ซม. ยาว 120 ซม. บรรจุอาเซทิลีน ที่ความกดดัน 1680 กรัม/ตร.ซม. (สัมบูรณ์) และอุณหภูมิ 27°C ภายหลังใช้ก๊าซในถังไปจนความกดดันลดลงเป็น 1400 กรัม/ตร.ซม. (สัมบูรณ์) และอุณหภูมิ 21°C จงหาปริมาณของก๊าซอาเซทิลีนที่ถูกใช้ไป
5. ถังแก๊สใบหนึ่งบรรจุแก๊ส 0.14 ลบ.เมตร มีน้ำหนัก 10 kg. ด้วยความกดดัน 53.41 กิโลกรัม/ตร.ซม. ที่อุณหภูมิ 50°C จงหาค่าคงที่ของก๊าซนี้
6. น้ำ 1 กิโลกรัม เมื่อทำให้เป็นไอน้ำที่ความกดดันบรรยากาศ จะมีปริมาตร 1.67 ลบ.เมตร จงคำนวณหางานที่ไอน้ำกระทำต่อความกดดันบรรยากาศ
7. ก๊าซออกซิเจน 5 กิโลกรัม มีปริมาตร 10 ลบ.เมตร ที่อุณหภูมิ 300°K จงหางานที่ทำให้ปริมาตรลดลงเหลือ 5 ลบ.เมตร
- ก. ที่ความกดดันคงที่
 - ข. ที่อุณหภูมิกคงที่

เฉลยคำตอบแบบฝึกหัดบทที่ 2

2. 55.57 ปอนด์/ตร.นิ้ว (psia)
3. ก. 29.6 ปอนด์/ตร.นิ้ว (psig)
ข. 0.155 ปอนด์
4. 5.5 กรัม
5. 236 kg-m/kg.K
6. 1.69×10^5 จูล
7. ก. -19.5×10^4 จูล
ข. -27×10^4 จูล
8. 3.8×10^4 จูล
9. ก. $K = \frac{P^2}{RT_1}$
ข. 800 K
-