

บทที่ 5

เคมีเทอร์โมไดนามิกส์

CHEMICAL THERMODYNAMICS

เคมีเทอร์โมไดนามิกส์ (Chemical thermodynamics) เป็นแขนงหนึ่งของวิชาเคมีฟิสิกส์ (Physical chemistry) ซึ่งจะต้องอาศัยความรู้ทางด้าน เคมี ฟิสิกส์ และคณิตศาสตร์มาช่วยในการศึกษาเกี่ยวกับความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงของพลังงานในรูปแบบต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในขบวนการทางเคมีและทางกายภาพ วิทยาศาสตร์แขนงนี้มีพื้นฐานมาจากการทดลองแล้วสรุปออกมาเป็นกฎ ซึ่งจะอาศัยกฎเหล่านี้มาทำนายว่าการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหรือการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพนั้น ๆ จะเกิดขึ้นได้หรือไม่ ถ้าเกิดขึ้นได้ก็จะทำนายทิศทางของการเกิดได้ด้วย นอกจากนี้วิชาเทอร์โมไดนามิกส์ยังอธิบายถึงปรากฏการณ์ต่าง ๆ ได้อีกด้วย แต่อย่างไรก็ตามยังมีจุดอ่อนทางเคมีอยู่อีกหลายอย่างซึ่งพอสรุปได้ดังนี้

1. ไม่สามารถให้รายละเอียดโดยตรงที่เกี่ยวกับธรรมชาติหรือโครงสร้างของสสารได้ เพราะขาดรายละเอียดของข้อมูล จึงไม่สามารถให้ความกระจ่างในเรื่องกลไก (mechanism) ของการเกิดปฏิกิริยาเคมี

2. ไม่สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับความเร็วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและเวลาที่ใช้ในการทำให้ปฏิกิริยานั้นสมบูรณ์ ทั้งนี้เป็นเพราะว่าในวิชาเทอร์โมไดนามิกส์ไม่ได้กำหนดให้เวลาเป็นตัวแปร (variable) แต่จะสนใจเฉพาะขั้นเริ่มต้นและขั้นสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลงและไม่สนใจว่าจะใช้เวลาเท่าใด

5.1 นิยามเบื้องต้น

1. ระบบ (system) หมายถึง ส่วนใด ๆ ที่จะนำมาพิจารณาหรือนำมาศึกษา ส่วนอื่น ๆ ที่อยู่นอกเหนือจากขอบเขตของระบบ ซึ่งอาจจะสัมผัสกับระบบได้เรียกส่วนนั้นว่า สิ่งแวดล้อม (surrounding) เช่น พิจารณาการขยายตัวของก๊าซที่บรรจุอยู่ในกระบอกสูบแล้วแช่อยู่ในน้ำ ส่วนที่ถูกนำมาศึกษาคือก๊าซเรียกส่วนนี้ว่าระบบ ดังนั้นน้ำและกระบอกสูบเป็นสิ่งแวดล้อม เป็นต้น ระบบอาจแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ดังนี้

1.1 ระบบเปิด (open system) หมายถึง ระบบที่อนุญาตให้มีการแลกเปลี่ยนทั้งพลังงานและสสารกับสิ่งแวดล้อมได้

1.2 ระบบปิด (closed system) หมายถึง ระบบที่อนุญาตให้มีการแลกเปลี่ยนเฉพาะพลังงานกับสิ่งแวดล้อมเท่านั้น

1.8 ระบบอิสระ (isolated system) หมายถึง ระบบที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนทั้งพลังงานและสสารกับสิ่งแวดล้อม

2. คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic properties) หมายถึง สิ่งที่ยกลักษณะ (characteristic) ที่ใช้ในการบรรยายระบบ ถ้ากล่าวถึงคุณสมบัติของสารหนึ่ง ๆ อาจแบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ

2.1 คุณสมบัติทางจุลภาค (microscopic property) หมายถึง คุณสมบัติของสารที่พิจารณาถึงขั้นเล็ก ๆ เช่น อะตอม โมเลกุลที่ประกอบกันขึ้นเป็นสารนั้น ๆ

2.2 คุณสมบัติมหภาค (macroscopic property) หมายถึงคุณสมบัติของสารที่พิจารณาทั้งขั้นที่สังเกตได้ เช่น น้ำหนัก ความดัน ปริมาตร เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถแบ่งย่อยคุณสมบัติของสารออกได้เป็น 2 ประเภท ดังนี้

2.2.1 คุณสมบัติอินเทนซีฟ (intensive property) หมายถึง คุณสมบัติที่ไม่ขึ้นอยู่กับมวลหรือจำนวนชิ้นของระบบ เช่น อุณหภูมิ ความดัน ดัชนีหักเหของสาร ความหนาแน่นของสาร เป็นต้น

2.2.2 คุณสมบัติเอกเทนซีฟ (extensive property) หมายถึง คุณสมบัติที่ขึ้นอยู่กับมวลหรือจำนวนชิ้นของระบบ เช่น น้ำหนัก ปริมาตร ความร้อน จำนวนโมลของสาร เป็นต้น

สิ่งที่ควรสังเกตคือ เราสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติเอกเทนซีฟไปเป็นคุณสมบัติอินเทนซีฟได้ โดยกำหนดปริมาณสารให้อยู่ในหน่วยใดหน่วยหนึ่ง เช่น มวลในหน่วยของปริมาตร จะให้ความหนาแน่นซึ่งเป็นคุณสมบัติอินเทนซีฟ แต่มวลเป็นคุณสมบัติเอกเทนซีฟ

3. สมดุลยภาพ (equilibrium) หมายถึง สภาวะที่คุณสมบัติของสารในระบบไม่มีการเปลี่ยนแปลงไม่ว่าเวลาที่ใช้ในการสังเกตนั้นจะยาวนานเพียงใดก็ตาม

4. ขบวนการผันกลับได้ (reversible process) หมายถึง ขบวนการที่ระบบมีการเปลี่ยนแปลงอย่างช้า ๆ และทุกเวลาในทุกแห่ง จะมีคุณสมบัติของระบบเป็นอย่างเดียวกันหรือพูดอีกนัยหนึ่งได้ว่า ขบวนการผันกลับได้จะประกอบไปด้วยหลาย ๆ ขั้นตอนของสมดุลยภาพติดต่อกัน

5. ขบวนการผันกลับไม่ได้ (irreversible process) หมายถึง ขบวนการที่ระบบมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วและระบบไม่มีโอกาสที่จะมีสมดุลยภาพได้

6. สถานะ (state) หมายถึง สภาวะที่คุณสมบัติได้ถูกกำหนดโดยคุณสมบัติของสถานะ (state property) ซึ่งได้แก่ ความดัน ปริมาตร อุณหภูมิและส่วนประกอบของระบบ เช่น สารอาจจะอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซ คุณสมบัติของระบบบอกได้ว่าระบบนั้นอยู่ในสถานะใด

7. ฟังก์ชันของสถานะ (state function) หมายถึง ฟังก์ชันที่ขึ้นกับสถานะของระบบ (state of the system) หรือใช้อธิบายสถานะของระบบ เมื่อระบบมีการเปลี่ยนแปลงจากสถานะหนึ่งไปยังอีกสถานะหนึ่ง การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวไม่ขึ้นอยู่กับทิศทางของทางเดิน แต่จะขึ้นอยู่กับสถานะตอนเริ่มต้นและตอนสุดท้ายเท่านั้น เช่น การเปลี่ยนแปลงของความดัน อุณหภูมิ ปริมาตร ดังนั้นค่าที่เปลี่ยนแปลงไปหรือผลต่างของสองสถานะใช้ Δ เป็นเครื่องหมาย

ถ้า X เป็นฟังก์ชันของสถานะที่มีการเปลี่ยนแปลง

$$\Delta X = (X \text{ ที่สถานะสุดท้ายของระบบ}) - (X \text{ ที่สถานะเริ่มต้นของระบบ})$$

เช่นความดันตอนเริ่มต้นเป็น P_1 และความดันสุดท้ายเป็น P_2 ในระหว่างการเปลี่ยนแปลงจาก P_1 ไปเป็น P_2 นั้น อาจมีความดันค่าอื่น ๆ อีกแต่จะไม่คำนึงถึง ดังนั้นความดันที่เปลี่ยนไป (ΔP) จะเท่ากับ $P_2 - P_1$

8. วัฏภาค (phase) หมายถึง ส่วนใดส่วนหนึ่งของระบบหรือทุก ๆ ส่วนของระบบ ซึ่งมีขอบเขตที่แน่นอนและมีคุณสมบัติเป็นเนื้อเดียวกันโดยตลอด เช่น ระบบที่ประกอบด้วยน้ำมันก๊าดกับน้ำผสมกันอยู่ ระบบจะมี 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคของน้ำมันก๊าดกับวัฏภาคของน้ำ ถ้าผสมกันที่อุณหภูมิสูง ๆ อาจมีวัฏภาคที่สามคือ วัฏภาคที่เป็นไอ

9. อุณหภูมิศูนย์สัมบูรณ์ (absolute zero) หมายถึง อุณหภูมิที่ปริมาตรของก๊าซทุกชนิดเท่ากับ ศูนย์ อุณหภูมิศูนย์สัมบูรณ์เท่ากับ 0 K หรือเท่ากับ -273.15°C ที่อุณหภูมินี้ไม่ได้หมายความว่า ก๊าซจะสูญหายไป แต่ก๊าซจะเปลี่ยนสถานะมาเป็นของเหลวหรือของแข็ง ซึ่งจะไม่อยู่ในสถานะที่เป็น ก๊าซอีกต่อไป

5.2 กฎข้อศูนย์ของเทอร์โมไดนามิกส์ (The Zero Law of Thermodynamics)

อุณหภูมิเป็นคุณสมบัติอินเทนซีฟ การวัดอุณหภูมิจะอาศัยเทอร์โมมิเตอร์และเหตุใดจึงอาศัยเทอร์โมมิเตอร์มาใช้วัดอุณหภูมิของสารต่าง ๆ ซึ่งเชื่อถือว่าตัวเลขที่อ่านได้จากเทอร์โมมิเตอร์ นั้นถูกต้อง หลักการของการนำเทอร์โมมิเตอร์มาใช้วัดอุณหภูมิของสารต่าง ๆ มีดังนี้ เมื่อนำแท่ง โลหะ A และแท่งโลหะ B ที่มีอุณหภูมิต่างกัน โดยแท่งโลหะ A มีอุณหภูมิ T_A และแท่งโลหะ B มี อุณหภูมิ T_B มาวางชิดกันโดยมีฉนวนหุ้ม จะเกิดการถ่ายเทความร้อนระหว่าง A และ B จนกระทั่งถึง จุดสมดุล ทั้ง A และ B จะมีอุณหภูมิเท่ากันอยู่ระหว่าง T_A และ T_B ถ้านำแท่งโลหะ C ซึ่งมีอุณหภูมิ T_C มาวางชิดกับ A ให้ถ่ายเทความร้อนโดยมีฉนวนหุ้มเช่นเดียวกัน ปรากฏว่าอุณหภูมิไม่เปลี่ยนแปลง แสดงว่าแท่งโลหะ C มีอุณหภูมิเท่ากับ A แต่ A มีอุณหภูมิเท่ากับ B เพราะฉะนั้นแท่งโลหะ C จะมีอุณหภูมิเท่ากับ B ด้วย หรือสรุปได้ว่า “ถ้าระบบที่ 1 และที่ 2 ต่างก็มีอุณหภูมิเท่ากับระบบ ที่ 3 แล้ว ระบบที่ 1 และที่ 2 ย่อมมีอุณหภูมิเท่ากันด้วย” ข้อความดังกล่าวคือ กฎข้อศูนย์ของ

เทอร์โมไดนามิกส์ (The Zero Law of Thermodynamics) เราใช้ประโยชน์จากกฎนี้ โดยให้เทอร์โมมิเตอร์เป็นวัตถุที่ 3 เพื่อเป็นตัวบอกค่า สารละลายที่ 1 และสารละลายที่ 2 มีอุณหภูมิเดียวกันหรือไม่ ทำได้โดยนำเทอร์โมมิเตอร์มาจุ่มลงในสารละลายทั้งสองตามลำดับ ถ้าสารละลายทั้งสองทำให้สมบัติของเทอร์โมมิเตอร์เปลี่ยนแปลงได้เท่ากัน เช่นขยายตัวไปถึงขีดเดียวกันก็อาศัยกฎข้อศูนย์ของเทอร์โมไดนามิกส์ กล่าวได้ว่า สารละลายทั้งสองมีอุณหภูมิเท่ากัน

จากการศึกษาให้ละเอียดจะพบว่า ปรอทและของเหลวอื่น ๆ ที่ใช้ทำเทอร์โมมิเตอร์ทั่วไปนั้น การขยายตัวไม่ได้เป็นไปอย่างสม่ำเสมอ กล่าวคือ การขยายตัวไม่ได้แปรโดยตรงกับอุณหภูมิอย่างเที่ยงตรงนัก ดังนั้น การให้นิยามอุณหภูมิจึงอาศัยเทอร์โมมิเตอร์ที่ทำด้วยก๊าซอุดมคติ (ideal gas) หรือ ก๊าซจริง (real gas) ที่มีความดันเข้าใกล้ศูนย์ (limit $P \rightarrow 0$) หรือเข้าใกล้ก๊าซอุดมคติซึ่งการขยายตัวจะสม่ำเสมอที่ความดันคงที่ และสัมประสิทธิ์ของการขยายตัวของก๊าซอุดมคติ (α) มีค่าเท่ากับ $1/273.15$

จากกฎของชาร์ลส์จะได้ว่า

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) \quad \dots\dots\dots(5.1)$$

$$\text{หรือ } t = (V_t - V_0)/V_0 \alpha$$

เมื่อ V_0 คือ ปริมาตรของก๊าซอุดมคติที่ 0 °ซ

V_t คือ ปริมาตรของก๊าซอุดมคติที่อุณหภูมิ t °ซ ใด ๆ

จากสมการจะเห็นว่า ที่อุณหภูมิ t ใด ๆ จะแปรผันโดยตรงกับปริมาตรที่เพิ่มขึ้นจากปริมาตรเดิมที่ 0 °ซ คือ $(V_t - V_0)$ โดย $V_t > V_0$ เมื่อแทนค่า $\alpha = 1/273.15$ ในสมการ (5.1) จะได้สมการใหม่คือ

$$\begin{aligned} V_t &= V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15} \right) \\ &= \frac{V_0}{273.15} (273.15 + t) \end{aligned}$$

เทอม $V_0/273.15$ มีค่าคงที่

$$\text{ดังนั้น } V_t = \text{ค่าคงที่} \times (273.15 + t)$$

$$\therefore V_t \propto (273.15 + t) \dots\dots\dots(5.2)$$

ต่อมาเคลวิน (Kelvin) ได้เสนอมาตราของอุณหภูมิใหม่คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (T) โดยอาศัยความสัมพันธ์ที่ว่า ปริมาตรของก๊าซจะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ เขียนเป็นสมการได้ว่า

$$V_T \propto T(K) \dots\dots\dots(5.3)$$

จากความสัมพันธ์ระหว่างสมการ (5.2) และ สมการ (5.3) จะได้ว่า

$$T (K) = 273.15 + t(^{\circ}C) \dots\dots\dots(5.4)$$

ดังนั้น อุณหภูมิที่ใช้เป็นมาตรฐาน จึงใช้อุณหภูมิที่อ่านได้จากเทอร์โมมิเตอร์ที่ทำด้วยก๊าซ เพราะปริมาตรของก๊าซจะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ที่ความดันคงที่

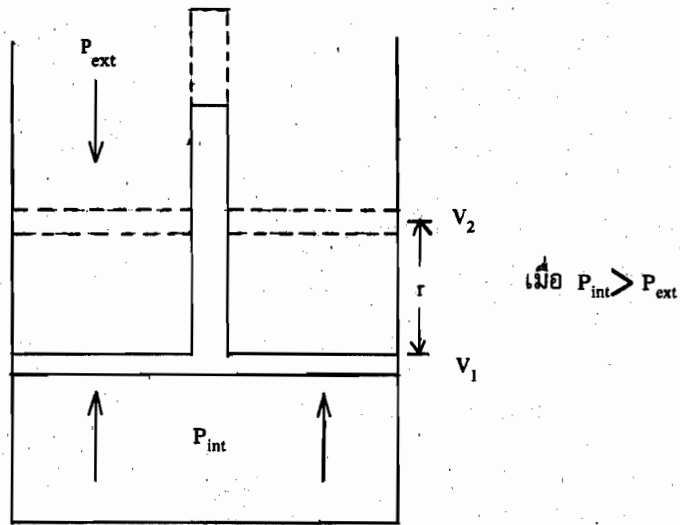
5.3 งาน (work)

โดยทั่วไป งานเกิดจากแรงกระทำต่อวัตถุจนวัตถุนั้นเคลื่อนที่ไปตามแนวแรงที่กระทำ ดังนั้นนิยามของงานจึงเขียนได้ว่า

$$\text{งานที่เกิดขึ้น} = \text{แรงกระทำ} \times \text{ระยะทางที่วัตถุเคลื่อนที่ไปเมื่อถูกแรงกระทำ}$$

จากนิยามจะเห็นว่า ถ้าไม่มีแรงมากระทำต่อวัตถุก็ไม่มีงานเกิดขึ้น ถึงแม้ว่าวัตถุนั้นจะเคลื่อนที่ก็ตาม งานที่รู้จักกันมีหลายแบบ เช่น งานกล งานไฟฟ้า งานเนื่องจากสนามแม่เหล็ก งานเนื่องจากแรงโน้มถ่วงของโลก งานเนื่องจากการเคลื่อนที่ของวัตถุและอื่น ๆ เป็นต้น ในตอนนี้เราจะสนใจเฉพาะงานกล (mechanical work) ซึ่งเกี่ยวข้องกับการขยายตัวและอัดตัวของก๊าซ ซึ่งงานชนิดนี้เรียกว่า PV work

สมมติว่า เรามีกระบอกสูบซึ่งภายในบรรจุด้วยก๊าซที่มีความดันเป็น P_{int} กำหนดให้ลูกสูบมีพื้นที่หน้าตัดเป็น A และเคลื่อนที่ไปเป็นระยะทาง r ด้านทานกับความดันภายนอก (P_{ext})



รูปที่ (5.1) แสดงการขยายตัวของก๊าซในกระบอกสูบต้านทานกับความดันภายนอก

ในกรณีที่ความดันภายนอก (P_{ext}) คงที่

งานที่เกิดขึ้น = แรงภายนอก \times ระยะทางที่ลูกสูบเคลื่อนที่

เนื่องจาก ความดันมีค่าเท่ากับแรงต่อหน่วยพื้นที่ ($P = F/A$)

$$\begin{aligned} \therefore \text{งานที่เกิดขึ้น (W)} &= \text{ความดัน} \times \text{พื้นที่} \times \text{ระยะทางที่เปลี่ยนไป} \\ &= \text{ความดัน} \times \text{ปริมาตรที่เปลี่ยนไป} \\ &= P_{ext} \Delta V \end{aligned}$$

$$\therefore W = P_{ext} (V_2 - V_1)$$

เมื่อ P_{ext} = ค่าคงที่

ดังนั้น การขยายตัวของก๊าซจะได้งานเท่ากับความดันภายนอกที่คงที่คูณด้วยการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรของก๊าซจากการขยายตัวของก๊าซในกระบอก

แต่ถ้าความดันภายนอก (P_{ext}) = 0 หมายถึง การขยายตัวของก๊าซในกระบอกสูบภายใต้สูญญากาศ จะได้งานที่เกิดขึ้นคือ

$$\text{งานที่เกิดขึ้น (W)} = P_{\text{ext}} \Delta V$$

$$\text{แต่ } P_{\text{ext}} = 0$$

$$\text{ดังนั้น } W = 0 \times (V_2 - V_1)$$

$$\therefore \text{งานที่เกิดขึ้น} = 0$$

หมายความว่า ก๊าซจะยังขยายตัวโดยปริมาตรจะเปลี่ยนจาก V_1 ไปเป็น V_2 แต่จะไม่มีงานเกิดขึ้น

ในกรณีที่ความดันภายนอกไม่คงที่ หมายถึง ความดันภายนอกค่อย ๆ มีการเปลี่ยนแปลงอย่างช้า ๆ จะได้งานที่เกิดขึ้นต่างไปจากงานที่กล่าวมา คือ

$$\begin{aligned} \text{งานที่เกิด (W)} &= \text{แรงกระทำ} \times \text{ระยะทางที่เปลี่ยนไปอย่างช้า ๆ (dr) จาก } r_1 \text{ ไปเป็น } r_2 \\ &= \text{ความดัน} \times \text{พื้นที่หน้าตัดของลูกสูบ (A) ที่คงที่} \times \text{ระยะทางที่เปลี่ยนจาก } r_1 \text{ ไป} \\ &\quad \text{เป็น } r_2 \text{ อย่างช้า ๆ (dr)} \end{aligned}$$

เขียนให้อยู่ในรูปคณิตศาสตร์ได้ว่า

$$dW = P_{\text{ext}} A dr$$

หลังอินทิเกรตจะได้สมการใหม่คือ

$$\therefore \text{งานที่เกิด (W)} = \int_{r_1}^{r_2} P_{\text{ext}} A dr$$

เมื่อ $A dr$ คือ ปริมาตรที่เปลี่ยนไปอย่างช้า ๆ และน้อยยิ่ง (dV)

$$\text{ดังนั้น งานที่เกิด (W)} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

เมื่อ P_{ext} มีค่าไม่คงที่

การกำหนดเครื่องหมายของงาน

เมื่อระบบเป็นตัวทำงาน (work done by system) ต่อสิ่งแวดล้อม จะได้งานมีค่าเป็นลบ เช่น การขยายตัวของก๊าซในกระบอกสูบต้านกับความดันภายนอก เมื่อ $P_{\text{int}} > P_{\text{ext}}$ โดยก๊าซ (ระบบ) จะกระทำต่อความดันภายนอก (สิ่งแวดล้อม) ด้วยการดันลูกสูบออกไป

เมื่อสิ่งแวดล้อมเป็นตัวแทนทำงานต่อระบบ (work done on the system) จะได้งานมีค่าเป็นบวก เช่น ก๊าซถูกอัดตัวในกระบอกสูบเมื่อ $P_{ext} > P_{int}$ จะเห็นว่าความดันภายนอก (สิ่งแวดล้อม) กระทำต่อ ก๊าซ (ระบบ) โดยการดันลูกสูบเข้าไปทำให้ก๊าซถูกอัดตัว

ดังนั้น เราสามารถเขียนสูตรทั่ว ๆ ไปสำหรับ PV work ได้ว่า

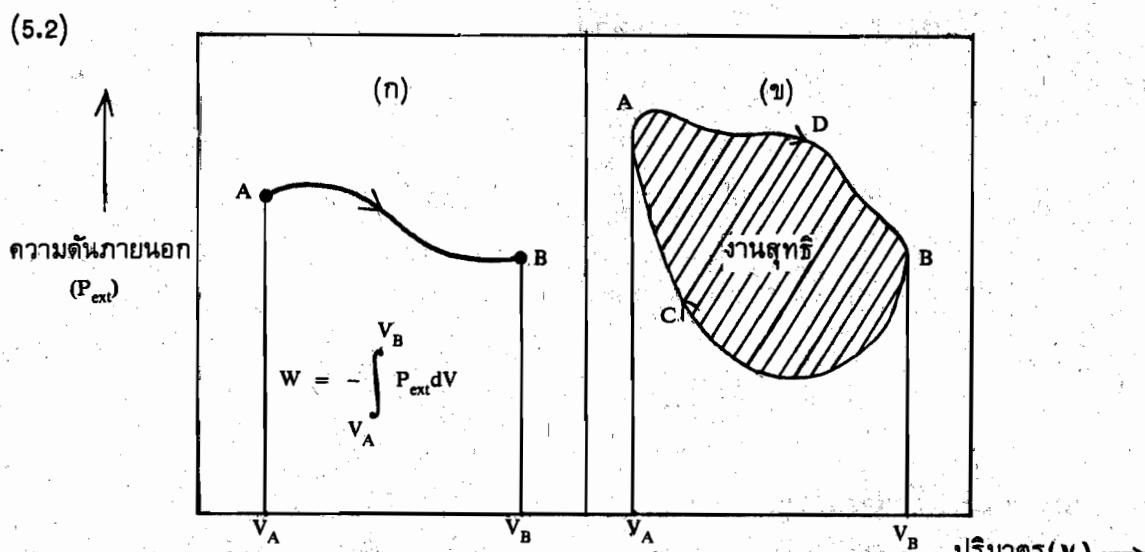
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV \quad \dots\dots\dots(5.5)$$

จากสมการ (5.5) ที่ใส่เครื่องหมายลบหน้าสมการเพื่อต้องการให้เป็นไปตามข้อตกลงสากลที่ว่าอะไรก็ตามที่กระทำต่อระบบให้มีเครื่องหมายบวก ในทางกลับกัน ถ้าระบบเป็นตัวกระทำแล้วให้มีเครื่องหมายเป็นลบ เนื่องจาก P_{ext} มีค่าเป็นบวกเสมอ แต่ปริมาตรของก๊าซที่เปลี่ยนแปลง (dV) อาจจะมีค่าเป็นบวกหรือลบได้แล้วแต่กรณี ดังนี้

ถ้าขบวนการที่มีการขยายตัวของก๊าซ (ระบบเป็นตัวทำงาน) ทำให้ dV มีเครื่องหมายเป็น + (บวก) เพราะ $V_2 > V_1$ เมื่อ $\Delta V = V_2 - V_1$

ถ้าขบวนการที่ก๊าซถูกอัดตัวหรือกดตัว (ระบบถูกสิ่งแวดล้อมกระทำ) ทำให้ dV มีเครื่องหมายเป็น - (ลบ) เพราะ $V_2 < V_1$

ลองมาพิจารณาแผนภาพ (diagram) สำหรับงานที่เกิดขึ้นเป็นแบบ PV work ในรูปที่



รูปที่ (5.2) แสดงแผนภาพสำหรับงานที่เกิดขึ้นเป็นแบบ PV work

- (ก) ขบวนการขยายตัวของก๊าซจาก A ไปยัง B
- (ข) ขบวนการวัฏจักร (cyclic process) จาก ADBCA

พิจารณาจากรูป (5.2 ก) จะเห็นว่าเป็นกระบวนการขยายตัวของก๊าซจาก A ไปยัง B (expansion process)

$$\text{จะได้ว่า } W = - \int_{V_A}^{V_B} P_{\text{ext}} dV \quad \dots\dots\dots(5.6)$$

จากรูป (5.2 ข) เป็นกระบวนการวัฏจักรจาก ADBCA จะเห็นว่างานที่เกิดขึ้นประกอบไปด้วย งานที่เกิดจากการขยายตัวของก๊าซตามทางเดิน ADB และงานที่เกิดจากก๊าซถูกอัดตัวตามทางเดิน BCA เพราะฉะนั้นงานสุทธิที่เกิดขึ้นในกระบวนการวัฏจักรหาได้ดังนี้

$$\begin{aligned} W &= W_{ADB} + W_{BCA} \\ &= - \int_{V_A}^{V_B} P_{\text{ext}} dV + - \int_{V_B}^{V_A} P_{\text{ext}} dV \end{aligned}$$

จากรูป (5.2 ข) จะเห็นว่า งานตามทางเดิน ADB (W_{ADB}) มีค่ามากกว่างานตามทางเดิน BCA (W_{BCA}) อยู่เท่ากับพื้นที่ที่แสดงไว้ในรูปซึ่งเป็นงานสุทธิที่เกิดขึ้นในกระบวนการวัฏจักร ทำให้สรุปได้ว่างานไม่เป็นฟังก์ชันของสถานะ (state function) หมายความว่างานที่เกิดขึ้นขึ้นอยู่กับทางเดินที่เปลี่ยนจากสถานะหนึ่งไปยังอีกสถานะหนึ่ง

$$\therefore W_{ADBCA} \neq 0 \quad \dots\dots\dots(5.7)$$

หน่วยของงาน ถ้าความดันภายนอกมีหน่วยเป็น บรรยากาศ (atmosphere) และ ΔV มีหน่วยเป็นลิตร จะได้หน่วยของงานเป็น ลิตร-บรรยากาศ ถ้าเปลี่ยนเป็นหน่วยของพลังงานจะได้ว่า

$$\begin{aligned} 1 \text{ ลิตร} \cdot \text{บรรยากาศ} &= 0.0242 \text{ กิโลจูล} \\ &= 101.3 \text{ จูล} \end{aligned}$$

5.3.1 ความแตกต่างระหว่างงานที่เกิดขึ้นในกระบวนการแบบผันกลับได้และแบบผันกลับไม่ได้

เมื่อความดันภายในของก๊าซและความดันภายนอกมีค่าแตกต่างกันอย่างน้อยมากหรือมีค่าใกล้เคียงกันมากแล้ว เราถือว่ากระบวนการที่เกิดขึ้นนั้นเป็นแบบผันกลับได้ (reversible process) แต่ถ้า

ความดันแตกต่างกันมากจนวัดได้ เราเรียกขบวนการที่เกิดขึ้นว่าเป็นขบวนการแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible process) และจะได้ว่า ในขบวนการแบบผันกลับได้ปริมาณงานที่เกิดขึ้นนั้นจะมากกว่าในขบวนการแบบผันกลับไม่ได้ คือ

$$|W_{rev}| > |W_{irrev}| \quad \dots\dots\dots(5.8)$$

เมื่อกำหนดให้เครื่องหมาย $| \quad |$ แสดงว่าไม่คิดเครื่องหมาย ซึ่งเราสามารถอธิบายได้ว่าในขณะที่มีการขยายตัวของก๊าซแบบผันกลับได้ ความดันภายนอกจะต้องมีค่าน้อยกว่าความดันของก๊าซ (P_{int}) เป็นจำนวนน้อย ๆ และขั้นตอนต่าง ๆ ในระหว่างการเปลี่ยนแปลงต้องอยู่ใกล้สภาวะสมดุลตลอดเวลา การเปลี่ยนเช่นนี้เรียกว่าเป็นแบบกึ่งสถิต (quasistatic) ทำให้ช่วงเวลาที่ต้องใช้ทั้งหมดเพื่อหยุดขบวนการนั้นต้องกินเวลาถึงอนันต์ (infinite time) ซึ่งนานเกินกว่าที่จะเป็นประสบการณ์ของมนุษย์ แต่ถ้าหากการขยายตัวของก๊าซดังกล่าวเป็นแบบผันกลับไม่ได้แล้ว ความดันภายในของก๊าซจะต้องมีค่ามากกว่าความดันภายนอกมาก ๆ ทำให้ช่วงเวลาที่ใช้ในการหยุดขบวนการนั้นไม่นานเกินไป ซึ่งงานที่เกิดขึ้นนี้มีปริมาณน้อยกว่า W_{rev} ดังนั้น งานที่มีค่ามากที่สุด (maximum work) ก็คืองานที่เกิดในขบวนการผันกลับได้ ซึ่งเขียนเป็นสมการคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$W_{rev} = W_{max} \quad \dots\dots\dots(5.9)$$

ขบวนการต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในธรรมชาติที่เราประสบได้นั้น จะเป็นขบวนการแบบผันไม่ได้ทั้งสิ้น เช่น น้ำจะไหลจากที่สูงลงไปสู่ที่ต่ำ หรือความร้อนจะถ่ายเทจากวัตถุที่มีอุณหภูมิสูงไปสู่วัตถุที่มีอุณหภูมิต่ำ เป็นต้น

5.3.2 งานที่เกิดแบบผันกลับได้ (reversible work) W_{rev}

ได้กล่าวมาแล้วว่าในขบวนการแบบผันกลับได้นั้น ความดันภายนอกจะต้องแตกต่างจากความดันของก๊าซที่อยู่ภายในกระบอกสูบน้อยมาก ไม่ว่าก๊าซนั้นจะขยายตัวหรือถูกอัดตัวก็ตาม

\therefore ความดันภายนอก (P_{ext}) \simeq ความดันของก๊าซ (P)

จากสมการ (5.5) เนื่องจากเป็นขบวนการแบบผันกลับได้ เราสามารถเขียนสมการใหม่ได้ คือ

$$W_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

เมื่อแทนค่า $P_{ext} = P$ (5.11)

เนื่องจากงานที่เกิดขึ้นไม่ได้เป็นฟังก์ชันของสถานะตามสมการ (5.7) ดังนั้นงานที่เกิดขึ้นจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับทางเดิน จะพิจารณาได้จากขบวนการต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

ก. ขบวนการที่ความดันคงที่ (isobaric process) หรือ (isopiestic process) เป็นขบวนการการเปลี่ยนสภาวะที่ความดันคงที่ โดยให้ระบบมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของก๊าซจาก V_1 ไปเป็น V_2 ภายใต้ความดันคงที่ (P_1)

$$\therefore W_{\text{rev}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_1 dV$$

เมื่อ P_1 คือ ความดันคงที่

$$\therefore W_{\text{rev}} = -P_1(V_2 - V_1) = -P_1 \Delta V \quad \dots\dots\dots(5.12)$$

ข. ขบวนการที่อุณหภูมิคงที่ (isothermal process) เป็นขบวนการการเปลี่ยนสภาวะที่อุณหภูมิคงที่ T โดยให้ระบบมีการเปลี่ยนแปลงของความดันและปริมาตรของก๊าซ สมมติให้เป็นก๊าซอุดมคติ จะได้ความสัมพันธ์ที่ว่า $PV = nRT$ หรือ $P = nRT/V$ จากสมการ (5.11) คือ

$$\begin{aligned} W_{\text{rev}} &= - \int_{V_1}^{V_2} P dV \\ &= - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \quad (\text{เมื่อแทนค่า } P \text{ ด้วย } nRT/V) \end{aligned}$$

$$\therefore W_{\text{rev}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots(5.13)$$

เนื่องจากเป็นขบวนการที่อุณหภูมิคงที่ T จะได้ความสัมพันธ์ $P_1V_1 = P_2V_2$ หรือ $V_2/V_1 = P_1/P_2$

แทนค่า V_2/V_1 ด้วย P_1/P_2 ลงในสมการ (5.13) จะได้สมการใหม่คือ

$$\begin{aligned} W_{\text{rev}} &= -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \\ &= -2.303nRT \log \frac{P_1}{P_2} \quad \dots\dots\dots(5.14) \end{aligned}$$

ค. ขบวนการที่ปริมาตรคงที่ (isochoric process) เป็นขบวนการการเปลี่ยนสถานะที่ปริมาตรคงที่ V เนื่องจาก

$$W_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

$$\therefore dV = 0$$

$$\therefore W_{rev} = 0 \quad \dots\dots\dots(5.15)$$

แสดงให้เห็นว่า ในขบวนการที่ปริมาตรคงที่จะได้งานเป็นศูนย์

ง. ในขบวนการกลายเป็นไอของของเหลว (vaporization)

การกลายเป็นไอของของเหลวซึ่งเป็นขบวนการแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่ (reversible isothermal) เมื่อของเหลวกลายเป็นไอ ไอจะทำงานต่อความดันของบรรยากาศที่คงที่ ดังนั้นความดันไอของของเหลว (P) จะเท่ากับความดันของบรรยากาศที่คงที่ เพราะเป็นขบวนการผันกลับได้และงานที่เกิดขึ้นจะเป็น W_{rev}

$$\begin{aligned} \therefore W_{rev} &= -P \Delta V \\ &= -P (V_v - V_l) \end{aligned}$$

กำหนดให้ V_v คือ ปริมาตรของไอที่เกิดขึ้น
 V_l คือ ปริมาตรของของเหลวที่กลายเป็นไอ

เมื่อของเหลวกลายเป็นไอ จะได้ว่า $V_v \gg V_l$ เราสามารถตัด V_l ทิ้งเมื่อเปรียบเทียบกับ V_v

$$\therefore W_{rev} = -P V_v$$

เคลื่อนที่ไอที่เกิดขึ้นเป็นก๊าซอุดมคติแล้ว $V_v = nRT/P$ ที่อุณหภูมิคงที่ T แทนค่าลงในสมการจะได้ว่า

$$\begin{aligned} W_{rev} &= -P \left(\frac{nRT}{P} \right) \\ &= -nRT \quad \dots\dots\dots(5.16) \end{aligned}$$

สมการนี้จะบอกถึงงานที่ได้จากการกลายเป็นไอของของเหลวซึ่งเป็นแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่ จะได้องานที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเท่านั้น แต่จะไม่ขึ้นอยู่กับความดันและปริมาตรของก๊าซ

5.3.3 งานที่เกิดขึ้นในรูปแบบอื่น ๆ

ก. งานที่เกิดในสนามของแรงโน้มถ่วงของโลก

งานที่เกิดจากการยกวัตถุที่มีมวลเท่ากับ w ให้สูงจากพื้นเท่ากับ h ต่อต้านกับแรงโน้มถ่วงของโลกซึ่งมีทิศทางตรงกันข้าม

เนื่องจาก งาน = แรงกระทำ \times ระยะทางที่แรงกระทำ

$$\text{หรือ } W = \int_{h_i}^{h_f} F \cdot dh \quad \dots\dots\dots(5.17)$$

เนื่องจาก $F = wg$ แทนค่าลงในสมการ (5.17)

$$\begin{aligned} \therefore W &= \int_{h_i}^{h_f} wgdh \\ &= wg(h_f - h_i) \\ &= wg \Delta h \quad \dots\dots\dots(5.18) \end{aligned}$$

เมื่อ w คือ มวลของวัตถุ

g คือ ค่าคงที่ของแรงโน้มถ่วงของโลก

Δh คือ ผลต่างของความสูงสุดท้าย-ความสูงเริ่มต้น

$$= (h_f - h_i)$$

ถ้า Δh มีค่าเป็น + แสดงว่าสูงจากพื้นขึ้นไปต้องใช้แรงยก

จะมีค่าเป็น + (สิ่งแวดล้อมกระทำต่อระบบ)

แต่ถ้า Δh มีค่าเป็น - แสดงว่าวัตถุถูกปล่อยให้ตกลงมาเอง

$\therefore W$ จะมีค่าเป็น - (ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม)

จากสมการจะเห็นว่า งานที่เกิดขึ้นในสนามของแรงโน้มถ่วงของโลกจะมีค่าเท่ากับพลังงานศักย์ (potential energy)

ข. งานที่เกิดจากการเคลื่อนที่วัตถุที่หยุดนิ่งให้เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว

วัตถุที่หยุดนิ่งจะเคลื่อนที่ได้ต่อเมื่อให้แรงกระทำต่อวัตถุนั้น ซึ่งจะทำให้วัตถุเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว u ดังนั้นงานที่เกิดขึ้นสามารถหาได้ดังนี้

$$\therefore W = \int_0^s F \cdot ds \quad \dots\dots\dots(5.19)$$

เนื่องจาก $F = wa$

เมื่อ w คือ มวลของวัตถุ

a คือ ความเร่ง มีค่าเท่ากับ du/dt

$$\begin{aligned} \therefore F &= w \frac{du}{dt} \\ &= w \frac{du}{ds} \cdot \frac{ds}{dt} \end{aligned}$$

เนื่องจาก ความเร็ว u เท่ากับ ds/dt เมื่อ ds คือการเปลี่ยนแปลงของระยะทางที่วัตถุเคลื่อนที่ และ dt คือ เวลาที่ใช้ในการเคลื่อนที่ของวัตถุ

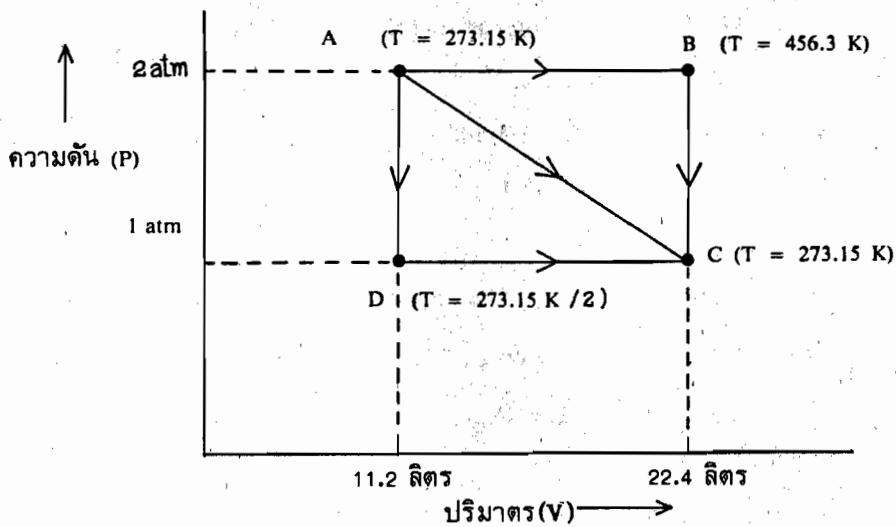
$$\text{ดังนั้น } F = wu \frac{du}{ds} \quad \dots\dots\dots(5.20)$$

เมื่อแทนค่า F ลงในสูตรของงาน (สมการ(5.19)) จะได้ว่า

$$\begin{aligned} W &= \int_0^u wu \frac{du}{ds} \cdot ds \\ &= \int_0^u wu du \\ &= \frac{1}{2} wu^2 \quad \dots\dots\dots(5.21) \end{aligned}$$

จากสมการจะเห็นว่า งานที่เกิดขึ้นจากการเคลื่อนที่วัตถุที่หยุดนิ่ง ให้เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว
จะมีค่าเท่ากับพลังงานจลน์ (kinetic energy)

ตัวอย่างที่ 5.1 พิจารณาแผนภาพข้างล่าง



จงคำนวณหางานที่เกิดขึ้นตาม ก. ทางเดิน ADC

ข. ทางเดิน ABC

ค. ทางเดิน AC

วิธีทำ ก.) คำนวณงานที่เกิดขึ้นตามทางเดิน ADC (W_{ADC})

ถ้าการทำงานเป็นแบบผันกลับได้

$$W_{ADC} = W_{AD} + W_{DC}$$

จากแผนภาพที่กำหนดมาให้

W_{AD} เป็นงานที่เกิดขึ้นที่ปริมาตรคงที่ (isochoric process)

$$W_{AD} = - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

เนื่องจาก $dV = 0$

$$\therefore W_{AD} = 0$$

สำหรับ W_{DC} เป็นงานที่เกิดขึ้นที่ความดันคงที่ (isobaric process)

$$W_{DC} = -P(V_2 - V_1)$$

เนื่องจาก $P = 1$ บรรยากาศ

$$W_{DC} = -(1 \text{ atm})(22.4 - 11.2) \text{ liter}$$

เปลี่ยนหน่วย = $-11.2 \text{ liter} \cdot \text{atm}$ ($101.3 \text{ J/liter} \cdot \text{atm}$)

$$\therefore W_{DC} = -1.135 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } W_{ADC} &= 0 + (-1.135 \text{ kJ}) \\ &= -1.135 \text{ kJ} \end{aligned}$$

จากการคำนวณจะได้งานเกิดขึ้นตามทางเดิน ADC เท่ากับ 1.135 กิโลจูล

ข.) คำนวณงานที่เกิดขึ้นตามทางเดิน ABC (W_{ABC}) ซึ่งประกอบด้วยทางเดิน AB และ BC

$$\therefore W_{ABC} = W_{AB} + W_{BC}$$

แยกพิจารณางานที่เกิดขึ้น

W_{AB} เป็นงานที่เกิดขึ้นที่ความดันคงที่ ($P = 2$ บรรยากาศ)

$$- W_{AB} = -P(V_2 - V_1)$$

$$= -(2 \text{ atm})(22.4 - 11.2) \text{ liter} (101.3 \text{ J/liter} \cdot \text{atm})$$

$$\therefore W_{AB} = -2.27 \text{ kJ}$$

สำหรับ W_{BC} เป็นงานที่เกิดขึ้นที่ปริมาตรคงที่ ($V = 22.4$ ลิตร)

$$\therefore W_{BC} = 0$$

$$\text{เนื่องจาก } W_{ABC} = W_{AB} + W_{BC}$$

$$= -2.27 \text{ kJ} + 0$$

$$\therefore W_{ABC} = -2.27 \text{ kJ}$$

งานที่เกิดขึ้นตามทางเดิน ABC จะมีค่าเท่ากับ 2.27 กิโลจูล

ค.) คำนวณงานที่เกิดขึ้นตามทางเดิน AC (W_{AC}) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิคงที่

($T = 273.15 \text{ K}$)

$$W_{AC} = -nRT \ln(V_2/V_1)$$

ถ้าก๊าซที่นำมาพิจารณาเป็นก๊าซอุดมคติแล้ว เราสามารถคำนวณหาจำนวนโมลของก๊าซที่สถานะ A ได้ดังนี้

$$n = PV/RT$$

$$\text{แทนค่า} = (2 \text{ atm})(11.2 \text{ liter}) / (0.0821 \text{ liter.atm/K.mol})(273.15\text{K})$$

$$n \approx 1 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \therefore W_{AC} &= -(1 \text{ mol})(8.3143 \text{ J/K.mol})(273.15\text{K})\ln(22.4/11.2) \\ &= -1.574 \text{ kJ} \end{aligned}$$

จากการคำนวณ จะได้งานตามทางเดิน AC เท่ากับ 1.574 กิโลจูล

สรุป งานที่เกิดขึ้นตามทางเดินทั้งสามโดยมีจุดเริ่มต้นและสุดท้ายเดียวกัน งานที่ได้มีค่าไม่เท่ากัน แสดงว่างานจะขึ้นอยู่กับทิศทางของการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นงานจึงไม่เป็นฟังก์ชันสถานะดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

ตัวอย่างที่ 5.2 ก๊าซที่บรรจุอยู่ในกระบอกสูบขยายตัวตามความสัมพันธ์ที่ว่า $PV^{1.3} = C$ ซึ่งคงที่ โดยปริมาตรเริ่มต้นของก๊าซเท่ากับ 1 ฟุต³ และมีความดันเท่ากับ 200 ปอนด์/นิ้ว² เมื่อก๊าซขยายตัวจนได้ความดันสุดท้ายเท่ากับ 15 ปอนด์/นิ้ว² จงคำนวณหางานที่เกิดขึ้นจากการขยายตัวของก๊าซดันลูกสูบ

วิธีทำ งานที่เกิดขึ้นจากการขยายตัวของก๊าซดันลูกสูบ ซึ่งเป็นงานที่ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

จากโจทย์ จะได้ความสัมพันธ์ที่ว่า $PV^{1.3} = C$ ซึ่งคงที่

$$\therefore P = CV^{-1.3}$$

แทนค่า P ลงในสูตรเพื่อหางาน

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} CV^{-1.3} dV \\ &= - \frac{-C}{0.3} \left[V^{-0.3} \right]_{V_1}^{V_2} \\ &= \frac{C}{0.3} \left[V^{-0.3} \right]_{V_1}^{V_2} \dots\dots\dots(A) \end{aligned}$$

จากโจทย์จะได้ว่า $P_1 V_1^{1.3} = P_2 V_2^{1.3} = C$ (คงที่) แทนค่า C ลงในสมการ (A) จะได้สมการใหม่คือ

$$W = \frac{P_2 V_2^{1.3} \cdot V_2^{-0.3} - P_1 V_1^{1.3} \cdot V_1^{-0.3}}{0.3}$$

$$= \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{0.3} \dots\dots\dots(B)$$

หาค่า V_2 จากความสัมพันธ์ที่โจทย์บอกมา

$$P_1 V_1^{1.3} = P_2 V_2^{1.3}$$

$$\therefore V_2^{1.3} = (P_1/P_2) V_1^{1.3}$$

ยกกำลัง 1/1.3 จะได้ผลลัพธ์คือ

$$V_2 = V_1 (P_1/P_2)^{1/1.3}$$

$$= (1 \text{ ft}^3) (200/15)^{1/1.3}$$

$$= 7.32 \text{ ft}^3$$

แทนค่า V_2 ลงในสมการ (B) เพื่อหาปริมาณงานที่เกิดขึ้น

$$\therefore W = \frac{[(15 \text{ lbs/inch}^2) (7.32 \text{ ft}^3) - (200 \text{ lbs/inch}^2) (1 \text{ ft}^3)] \left(\frac{144 \text{ lbs/ft}^2}{\text{lbs/inch}^2} \right)}{0.3}$$

$$= -4.33 \times 10^4 \text{ lbs-ft}$$

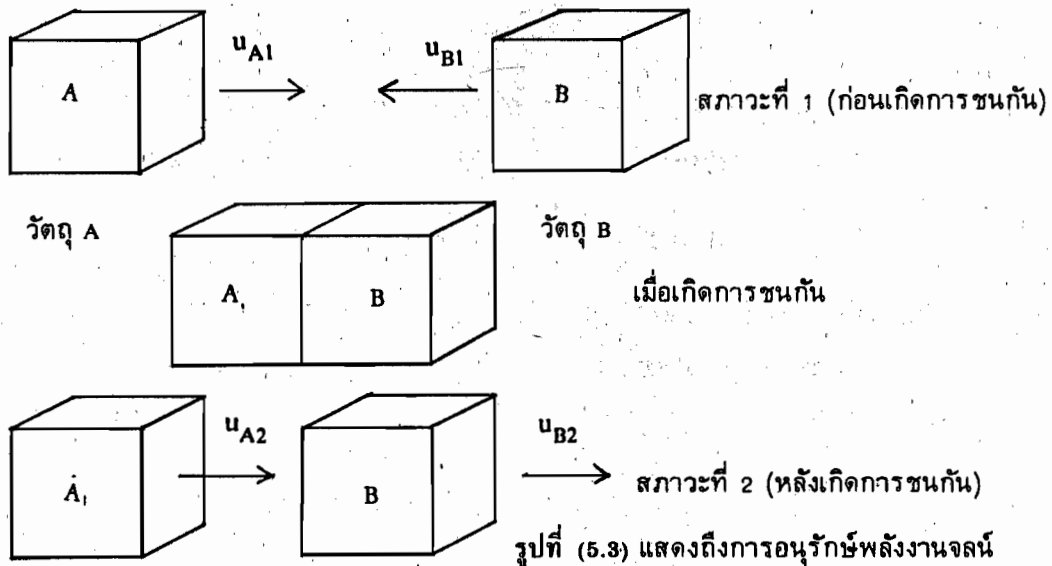
\therefore งานที่เกิดจากการขยายตัวของก๊าซเท่ากับ 5.87×10^4 จูล

หมายเหตุ 1 psia ย่อมาจาก pound per square inch atmosphere หรือ $\text{lbs}/(\text{inch})^2$ เปลี่ยนไปเป็น $144 \text{ lbs}/\text{ft}^2$

5.4 กฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ (The First Law of Thermodynamics)

กฎนี้เกี่ยวกับการอนุรักษ์พลังงาน (The Law of Conservation of Energy) ซึ่งกล่าวไว้ว่า

“พลังงานไม่อาจทำให้เกิดขึ้นได้หรือถูกทำลายได้ แต่อาจมีการเปลี่ยนพลังงานจากรูปหนึ่งไปเป็นอีกรูปหนึ่งได้ โดยพลังงานก่อนและหลังการเปลี่ยนแปลงจะต้องเท่ากัน” จะพิจารณาได้จากการทดลองที่แสดงไว้ในรูป (5.3) ซึ่งประกอบไปด้วยแท่งโลหะสี่เหลี่ยม A ซึ่งมีมวลเท่ากับ w_A เคลื่อนที่ด้วยความเร็วเท่ากับ u_{A1} และแท่งไม้สี่เหลี่ยม B ซึ่งมีมวลเท่ากับ w_B เคลื่อนที่ด้วยความเร็วเท่ากับ u_{B1} เมื่อกำหนดให้ไม่มีแรงเสียดทานระหว่างผิวของวัตถุกับพื้นขณะที่วัตถุเคลื่อนที่ ภายหลังจากที่วัตถุ A และ B ชนกันแล้วความเร็วของวัตถุทั้งสองจะเปลี่ยนไปเป็น u_{A2} และ u_{B2} ตามลำดับ



จากการทดลองจะได้รับความสัมพันธ์ในรูปของพลังงานจลน์ ดังนี้

พลังงานจลน์ก่อนเกิดการชนกัน = พลังงานจลน์ภายหลังเกิดการชนกัน

$$\frac{1}{2} w_A u_{A1}^2 + \frac{1}{2} w_B u_{B1}^2 = \frac{1}{2} w_A u_{A2}^2 + \frac{1}{2} w_B u_{B2}^2$$

เมื่อเทอม $\frac{1}{2} w u^2$ คือ พลังงานจลน์ (KE) จากสมการข้างบนเขียนใหม่ได้ว่า

$$(KE)_{A1} + (KE)_{B1} = (KE)_{A2} + (KE)_{B2}$$

$$\text{หรือ } (KE)_1 = (KE)_2$$

จากสมการจะเห็นว่า พลังงานจลน์ทั้งหมดก่อนที่วัตถุทั้งสองจะเข้าชนกันจะมีค่าเท่ากับ พลังงานจลน์ทั้งหมดภายหลังจากที่เกิดการชนกัน แม้ว่าวัตถุทั้งสองจะมีการเปลี่ยนแปลงความเร็วไปจากเดิมเมื่อเกิดการชนกันก็ตาม ซึ่งเป็นการสนับสนุนกฎของการอนุรักษ์พลังงานที่จะนำมาใช้ในกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์

5.4.1 พลังงานภายใน (internal energy) E

ก่อนพิจารณากฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ ควรจะทำความเข้าใจกับความหมายของพลังงานภายในของระบบเสียก่อน กล่าวคือ พลังงานทั้งหมดของระบบย่อยประกอบไปด้วยพลังงานจลน์ พลังงานศักย์ และพลังงานภายในซึ่งหมายถึงพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการหมุน (rotation) การสั่นสะเทือน (vibration) ของโมเลกุล รวมทั้งพลังงานอิเล็กตรอนิกและพลังงานนิวเคลียร์ภายในโมเลกุลด้วย เราเขียนพลังงานรวมของระบบเป็นสมการได้ดังนี้

$$E_{\text{total}} = KE + PE + E \quad \dots\dots\dots(5.22)$$

เมื่อ KE คือพลังงานจลน์ และ PE คือพลังงานศักย์ และ E คือพลังงานภายใน ถ้าหากระบบเปลี่ยนสถานะ จะได้พลังงานของระบบเปลี่ยนไปดังนี้

$$\Delta E_{\text{รวม}} = \Delta KE + \Delta PE + \Delta E \quad \dots\dots\dots(5.23)$$

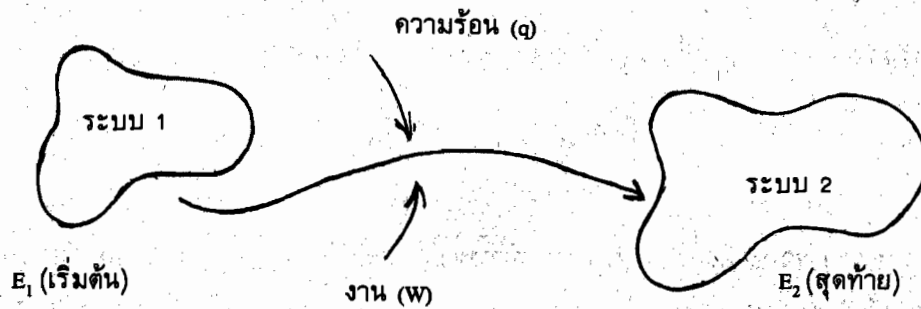
ในวิชาเทอร์โมไดนามิกส์ เรามักจะให้ระบบอยู่นิ่งกับที่ ดังนั้น ΔKE และ ΔPE จะมีค่าเท่ากับศูนย์ เพราะฉะนั้นพลังงานรวมของระบบที่เปลี่ยนไปนั้นเป็นค่าของการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในนั่นเองคือ

$$E_{\text{รวม}} = \Delta E \quad \dots\dots\dots(5.24)$$

เมื่อ ΔE คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของระบบ

5.4.2 พิจารณากฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์

ทราบกันดีแล้วว่ากฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์เป็นกฎที่เกี่ยวกับการอนุรักษ์พลังงาน ซึ่งจะพิจารณาได้จากรูปที่ (5.4)



รูปที่ (5.4) แสดงถึงการอนุรักษ์พลังงานโดยให้งานและความร้อนต่อระบบเมื่อระบบมีการเปลี่ยนสถานะ - จาก 1 ไปเป็น 2

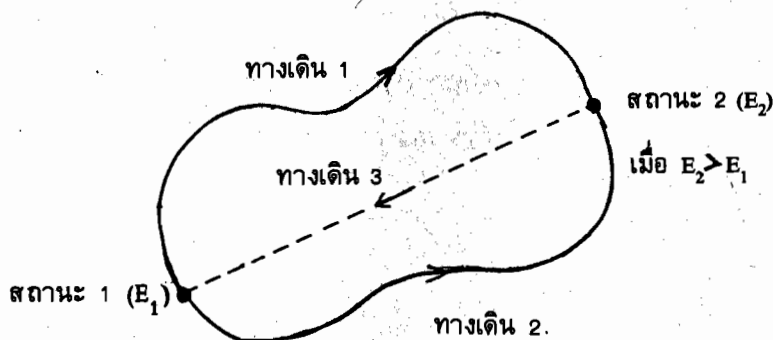
จากรูปจะเห็นว่า เมื่อให้ความร้อนและงานต่อระบบ 1 ซึ่งมีพลังงานภายในเป็น E_1 แล้วระบบ 1 จะเปลี่ยนไปเป็นระบบ 2 ที่มีพลังงานภายในเป็น E_2 ซึ่งมีพลังงานภายในมากกว่า E_1 เพราะความร้อนและงานที่ให้ต่อระบบจะถูกเปลี่ยนไปเป็นพลังงานภายในทั้งหมด ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน (ΔE) จะมีค่าเท่ากับผลรวมของความร้อน (q) ที่ให้แก่ระบบบวกกับงานที่ทำต่อระบบระหว่างที่มีการเปลี่ยนแปลงจากสถานะ 1 ไปเป็นสถานะ 2 ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ว่า

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_2 - E_1 \\ &= q + W\end{aligned}\quad \text{.....(5.25)}$$

กำหนดเครื่องหมาย

ถ้าความร้อน (q) มีเครื่องหมายเป็นบวก หมายถึง ระบบดูดความร้อนเข้าไป แต่ถ้าความร้อนมีเครื่องหมายเป็นลบ หมายถึง ระบบจะคายความร้อนออกมา

ในสมการ (5.25) นี้ค่า ΔE เป็นฟังก์ชันของสถานะ (state function) จะไม่ขึ้นอยู่กับทางเดินของระบบ แต่จะขึ้นอยู่กับสถานะเริ่มต้นและสถานะสุดท้ายเท่านั้น ซึ่งจะพิจารณาให้เห็นได้จากการเปลี่ยนแปลงของระบบจากสถานะ 1 ไปยังสถานะ 2 ที่มีพลังงานภายในสูงกว่าคือ $E_2 > E_1$ ดังแสดงไว้ในรูปที่ (5.5)



รูปที่ (5.5) แสดงการเปลี่ยนแปลงของระบบจากสถานะ 1 ไปยังสถานะ 2

จากรูปจะเห็นว่าทางเดินจากสถานะ 1 ไปยังสถานะ 2 มีหลายเส้นทาง แต่จะพิจารณาเพียงสองทางเดินเท่านั้น คือทางเดิน 1 และทางเดิน 2 และให้ทางเดินทั้งสองกลับมาอยู่ที่สถานะ 1 (ตอนเริ่มต้น) โดยทางเดิน 3

ถ้าสมมติว่า ΔE เป็นฟังก์ชันของสถานะแล้ว ในขบวนการวัฏจักรคือ สถานะ 1 ไป

ไปสถานะ 2 แล้วกลับมาสถานะ 1 อีก เราจะได้ ΔE_{121} ดังนี้

$$\begin{aligned}\Delta E_{121} &= \Sigma q + \Sigma W \\ &= 0\end{aligned}$$

เมื่อ Σ เป็นเครื่องหมายแสดงถึงผลรวม

พิจารณาทางเดิน 1 เมื่อเริ่มต้นที่สถานะ 1 ไปยังสถานะ 2 ตามทางเดิน 1 และกลับมาสถานะ 1 ตามทางเดิน 3 ซึ่งเป็นขบวนการวัฏจักร จะได้ ΔE_{121} ดังนี้

$$\begin{aligned}\Delta E_{121} &= \Sigma q + \Sigma W \\ &= (q_1 + q_3) + (W_1 + W_3) \\ &= (q_1 + W_1) + (q_3 + W_3) \quad \dots\dots\dots(A)\end{aligned}$$

พิจารณาทางเดิน 2 โดยเริ่มต้นจากสถานะ 1 ไปยังสถานะ 2 ตามทางเดิน 2 และกลับมาอยู่สถานะ 1 ตามทางเดิน 3 ซึ่งเป็นขบวนการวัฏจักร จะได้ ΔE_{121} ดังนี้

$$\begin{aligned}\Delta E_{121} &= \Sigma q + \Sigma W \\ &= (q_2 + q_3) + (W_2 + W_3) \\ &= (q_2 + W_2) + (q_3 + W_3) \quad \dots\dots\dots(B)\end{aligned}$$

เมื่อเปรียบเทียบสมการ (A) และสมการ (B) จะได้ว่าสมการทั้งสองต่างก็เป็นขบวนการวัฏจักรที่เริ่มต้นจากสถานะ 1 ไปยัง 2 และกลับมาสถานะ 1 อันเดียวกัน ดังนั้นสมการ (A) จะเท่ากับสมการ (B) ซึ่งจะได้

$$\begin{aligned}(q_1 + W_1) + (q_3 + W_3) &= (q_2 + W_2) + (q_3 + W_3) \\ q_1 + W_1 &= q_2 + W_2 \\ \therefore \Delta E_1 &= \Delta E_2 \quad \dots\dots\dots(C)\end{aligned}$$

จากสมการ (C) ทำให้เราสรุปได้ว่า การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของระบบ (ΔE) ที่เกิดขึ้นจากทางเดิน 1 และทางเดิน 2 โดยเริ่มต้นจากสถานะ 1 ไปยังสถานะ 2 อันเดียวกัน จะได้ค่า ΔE เท่ากัน ดังนั้น ΔE จะเป็นฟังก์ชันของสถานะ ไม่ขึ้นอยู่กับทางเดิน แต่จะขึ้นอยู่กับสถานะตอนเริ่มต้นกับสถานะตอนสุดท้ายเท่านั้น ทั้งที่ w_1 ไม่เท่ากับ w_2 เพราะงานไม่เป็นฟังก์ชันของสถานะ (ได้พิสูจน์มาแล้ว) ทำให้ q_1 ไม่เท่ากับ q_2 ไปด้วย จึงบอกได้ว่าความร้อนก็ไม่เป็นฟังก์ชันของ

สถานะเช่นเดียวกับงาน

ได้แสดงให้เห็นแล้วว่า ΔE เป็นฟังก์ชันของสถานะ ทำให้สมมติฐานตอนต้นเป็นจริง กล่าวคือ ในขบวนการวัฏจักรจะให้ ΔE เป็นศูนย์ เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\Delta E_{121} = \sum q + \sum W = 0 \quad \dots\dots\dots(5.26)$$

ตัวอย่างที่ 5.3 จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (ΔE) ในการทำให้ น้ำ 1 กรัม ที่ 100°C กลายเป็นไอในกระบอกสูบที่เคลื่อนที่ได้โดยไม่มีแรงเสียดทาน กำหนดให้ความดันภายนอกเท่ากับ 1 บรรยากาศ และความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของน้ำเท่ากับ 40670 จูล/โมล ความหนาแน่นของน้ำเท่ากับ 1.0 กรัม/มล

วิธีทำ ความหนาแน่นของน้ำเท่ากับ 1.0 กรัม/มล

ดังนั้น น้ำ 1 กรัมจะมีปริมาตรเท่ากับ 1 มล หรือเท่ากับ 0.001 ลิตร

จากโจทย์ เมื่อน้ำกลายเป็นไอ ที่อุณหภูมิ 373.15 K ภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศ

แล้ว

ถ้าไอน้ำมีพฤติกรรมเป็นก๊าซอุดมคติจะได้สมการ $PV = nRT$

$$\text{ดังนั้น ปริมาตรของไอน้ำ (V)} = \frac{nRT}{P}$$

$$= (1/18) \text{ mol } (0.0821 \text{ liter.atm/K.mol}) (373.15 \text{ K})/1 \text{ atm}$$

$$= 1.702 \text{ liter}$$

$$\text{เนื่องจาก } \Delta V = V_2 - V_1$$

$$= (1.702 - 0.001) \text{ liter}$$

$$\therefore \Delta V = 1.701 \text{ liter}$$

งานที่เกิดขึ้นจากน้ำกลายเป็นไอ เป็นงานที่ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม ที่ความดันภายนอก

คงที่

$$\therefore W = -P_{\text{ext}} (\Delta V)$$

$$= - (1 \text{ atm}) (1.701 \text{ liter})$$

$$= - (1.701 \text{ liter.atm}) (101.3 \text{ J/1 liter atm})$$

$$= - 172.31 \text{ J}$$

น้ำที่ 373.15 K จะกลายเป็นไอน้ำได้ก็ต่อเมื่อได้รับความร้อนเข้าไปเท่ากับความร้อนแฝงของ

การกลายเป็นไอของน้ำ

∴ น้ำ 1 กรัมต้องใช้ความร้อนในการกลายเป็นไอ = $\frac{40670}{18} = 2259.44$ จูล
จากกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ จะได้ว่า

$$\begin{aligned}\Delta E &= q + W \\ &= 2259.44 \text{ J} + (-172.31 \text{ J}) \\ &= 2.087 \text{ kJ}\end{aligned}$$

การที่น้ำ 1 กรัม เปลี่ยนไปเป็นไอน้ำที่อุณหภูมิเดียวกันคือ 100°ซ จะมีพลังงานภายในเพิ่มขึ้นเท่ากับ 2.087 กิโลจูล

ตัวอย่างที่ 6.4 ในการเปลี่ยนสถานะของระบบตามทางเดิน 1 ระบบจะดูดความร้อนเข้าไปเท่ากับ 800 จูล เมื่อระบบกลับเข้าสู่สถานะเริ่มต้นตามทางเดิน 2 ระบบ จะคายความร้อนออกมาพร้อมทั้งทำงานต่อสิ่งแวดล้อมเท่ากับ 400 จูลและ 1.6 กิโลจูล จงคำนวณงานของระบบที่เกิดขึ้นตามทางเดิน 1 วิธีทำ จากกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ จะได้ว่า

$$\Delta E = q + W$$

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของระบบ

$$\begin{aligned}\text{ตามทางเดิน 1} \quad \Delta E_1 &= q_1 + W_1 \\ &= 800 \text{ J} + W_1 \quad \dots\dots\dots(1)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{ตามทางเดิน 2} \quad \Delta E_2 &= q_2 + W_2 \\ &= (-400 \text{ J}) + (-1.6 \text{ kJ}) \quad \dots\dots\dots(2)\end{aligned}$$

เนื่องจากว่าในขบวนการวัฏจักร จะได้ว่า $\Delta E = 0$

$$\text{เนื่องจาก} \quad \Delta E = 0$$

$$\therefore \Delta E_1 + \Delta E_2 = 0 \quad \dots\dots\dots(3)$$

แทนค่าสมการ (1) และ (2) ในสมการ (3) จะได้ผลลัพธ์คือ

$$800 \text{ J} + W_1 + (-2000 \text{ J}) = 0$$

$$\therefore W_1 = 1200 \text{ J}$$

งานที่เกิดขึ้นจากสิ่งแวดล้อมทำต่อระบบเท่ากับ 1.20 กิโลจูล

แบบฝึกหัดบทที่ 5

5.1 จงหา PV work ของขบวนการต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

- ก. ขบวนการที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร
- ข. ขบวนการขยายตัวของก๊าซอุดมคติในสูญญากาศ
- ค. ขบวนการที่เกิดขึ้นที่ความดันภายนอกคงที่
- ง. ขบวนการขยายตัวของก๊าซอุดมคติที่อุณหภูมิคงที่

5.2 ก. จงหางานที่เกิดขึ้น เมื่อ 50 กรัมของก๊าซไนโตรเจนถูกอัดตัวแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่ จากความดัน 1 บรรยากาศไปเป็น 20 บรรยากาศที่อุณหภูมิ 25°ซ

ข. จงหางานที่ก๊าซไนโตรเจนขยายตัวต้านกับความดันของบรรยากาศที่คงที่กลับไปสู่สถานะเริ่มต้นที่อุณหภูมิคงที่ กำหนดให้ก๊าซไนโตรเจนมีพฤติกรรมแบบก๊าซอุดมคติ

5.3 จงแสดงให้เห็นว่าในการขยายตัวของ n โมลของก๊าซอุดมคติจากปริมาตร V_1 ไปเป็น V_2 ที่อุณหภูมิคงที่ T จะได้อ่านมากที่สุด (maximum work) เท่ากับ $nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

5.4 ภาชนะใบหนึ่งบรรจุก๊าซอุดมคติจำนวน 10 ลิตร อยู่ที่อุณหภูมิ 27°ซ และความดัน 25 บรรยากาศ ถ้าก๊าซนี้ขยายตัวแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่จนมีปริมาตร 50 ลิตร จงคำนวณหา

- ก. งานที่ก๊าซทำต่อสิ่งแวดล้อม
- ข. ความดันสุดท้ายของก๊าซ
- ค. ปริมาณความร้อนที่ต้องให้ก๊าซในการขยายตัว

5.5 ในการขยายตัวของก๊าซอุดมคติแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่ T จากปริมาตรเริ่มต้น V_1 ไปเป็นปริมาตรสุดท้าย $10 V_1$ และงานที่เกิดขึ้นเท่ากับ 41.84 กิโลจูล เมื่อความดันของก๊าซเริ่มต้นเท่ากับ 100 บรรยากาศ

- ก. จงคำนวณหา V_1
- ข. ถ้าจำนวนโมลของก๊าซเท่ากับ 2 จงหาอุณหภูมิคงที่ T

5.6 จงคำนวณหางานที่ใช้ในการเคลื่อนรถจากหยุดนิ่งให้เคลื่อนที่ด้วยความเร็วเท่ากับ 100 กิโลเมตร/ชั่วโมง โดยไม่คิดแรงเสียดทานใด ๆ ที่เกิดขึ้น กำหนดให้รถมีน้ำหนักเท่ากับ 2000 กิโลกรัม

5.7 ในการขยายตัวของก๊าซอุดมคติที่อุณหภูมิคงที่ จากความดัน P_1 ไปเป็น P_2 ซึ่งมีความดันน้อยกว่า จงเปรียบเทียบการขยายตัวของก๊าซอุดมคติเมื่อเป็นแบบผันกลับได้กับการขยายตัวแบบอย่างอิสระ (free expansion) ในกรณี

ก. งานที่ทำโดยก๊าซ

ข. การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (ΔE)

ค. ปริมาณความร้อนที่ก๊าซนี้ดูดเข้าไป

5.8 ในการเปลี่ยนสถานะของก๊าซอุดมคติจำนวน 2 โมล ที่ความดัน 2 บรรยากาศจากอุณหภูมิ 200 K ไปเป็น 400 K ที่ความดันคงที่ จงคำนวณงานในขบวนการดังกล่าว