

## บทที่ 4

### กฎข้อที่ 1 ของเทอร์โมไดนามิกส์

(The First Law of Thermodynamics)

ความดัน อุณหภูมิและปริมาตร ฯลฯ เป็นค่าที่ทดลองวัดได้ เช่น ความดัน เราวัดได้โดยใช้มาโนมิเตอร์แบบใช้ปรอท อุณหภูมิก็เริ่มจากการใช้ความรู้สึกของเราที่สัมผัสได้ว่าร้อนหรือเย็น เมื่อวัตถุซึ่งร้อนและเย็นมาสัมผัสกันก็จะเกิดการแลกเปลี่ยนพลังงานซึ่งเราเรียกว่าการไหลของความร้อนจนกระทั่งเกิดสมดุลเชิงความร้อน ซึ่งหมายถึงวัตถุทั้งสองมีอุณหภูมิเท่ากันจึงจะหยุดการไหลของความร้อน เมื่อให้วัตถุดังกล่าวเป็นระบบในการเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ เราจะเปรียบเทียบอุณหภูมิของระบบทั้งสองกับระบบที่สามโดยจะกล่าวได้ว่า "ถ้าระบบทั้งสองต่างสมดุลเชิงความร้อนกับระบบที่สามแล้วระบบทั้งสองนั้นจะสมดุลเชิงความร้อนต่อกันด้วย" ข้อความที่กล่าวมานี้เรียกว่ากฎข้อที่ศูนย์ของเทอร์โมไดนามิกส์ (the zeroth law of thermodynamics) การวัดอุณหภูมิเรามักจะพบในรูปขององศาของความร้อน สำหรับเครื่องมือที่ใช้วัดเราเคยกล่าวมาแล้วในบทที่ 1 คือเทอร์โมมิเตอร์ ดังนั้นเราอาจกล่าวได้ว่าระบบที่สามก็คือเทอร์โมมิเตอร์

เมื่อนักศึกษารู้เกี่ยวกับกฎข้อที่ศูนย์ของเทอร์โมไดนามิกส์แล้ว ต่อไปในส่วนนี้จะกล่าวถึงสมการแสดงสถานะของแก๊ส งานของระบบและกฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ต่อไป

#### 4.1 สมการแสดงสถานะของแก๊สอุดมคติ

(The equation of state of an ideal gas)

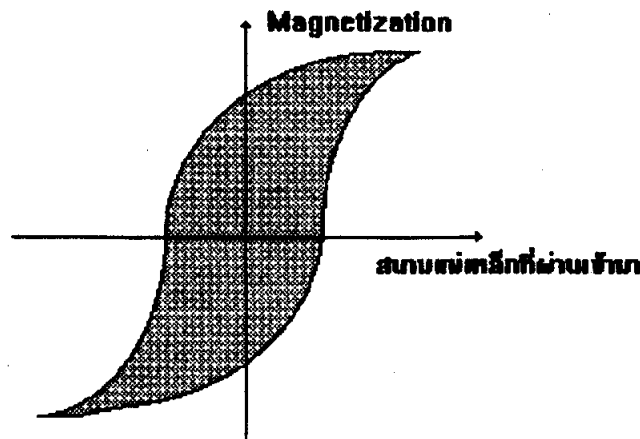
การอธิบายสภาวะสมดุลของของไหล (fluid) อาจบอกในลักษณะของความหนาแน่นได้ว่าของไหลยังไม่อยู่ในภาวะสมดุลถ้าทุก ๆ จุดของของไหลยังคงเป็นฟังก์ชันกับเวลา ส่วนในสภาวะสมดุลความหนาแน่นของทุก ๆ จุดจะคงรูป (uniform) และไม่ขึ้นกับเวลา สภาวะสมดุลนี้เราสามารถอธิบายได้ด้วยพารามิเตอร์แมโครสโคปิกเพียงไม่กี่ตัวได้ พารามิเตอร์ดังกล่าวนี้ถือว่าเป็นตัวแปรแมโครสโคปิก (macroscopic variables) เมื่อระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงไปสู่สภาวะสมดุลใหม่ โดยที่ตัวแปรเหล่านี้จะขึ้นถึงสมบัติของระบบและจะขึ้นกับสถานะของ

ระบบเท่านั้น เราจึงเรียกตัวแปรเหล่านี้ว่าเป็น ฟังก์ชันของสถานะ (function of state) สถานะของของไหลเนื้อเดียว (homogeneous fluid) เราอาจอธิบายด้วยมวล  $M$  ปริมาตร  $V$  และความดัน  $P$  ดังนั้นอุณหภูมิ  $T$  จึงเป็นฟังก์ชันของสถานะซึ่งอาจหาได้จาก

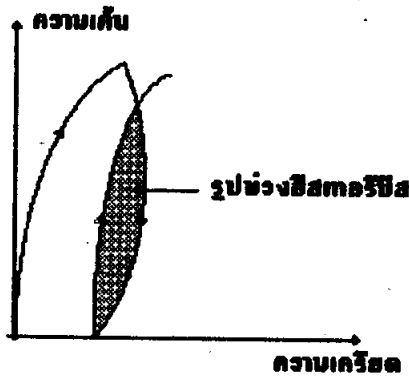
$$T = f(P, V, M) \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

เราเรียกสมการ (4.1) นี้ว่าสมการแสดงสถานะของของไหล และจากสมการนี้ เราอาจเลือกตัวแปรอิสระอื่น ๆ เพื่อแสดงสถานะของของไหลได้ เช่น เลือก  $M, V$  และ  $T$  เพื่อหาค่า  $P$  ได้

การพิจารณาของไหลดังกล่าวมาแล้ว เราสมมุติว่าสมบัติเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ไม่ขึ้นกับรูปร่างจึงทำให้ระบบง่ายต่อการศึกษา สำหรับระบบที่ซับซ้อนต้องใช้พารามิเตอร์หลายตัวมาช่วยในการคำนวณในแต่ละสถานะ ทำให้ได้สมการแสดงสถานะที่ซับซ้อนขึ้น การอธิบายจะผิดพลาด (breakdown) ถ้าสถานะที่เป็นอยู่ไม่ขึ้นอยู่เฉพาะค่าพารามิเตอร์ปัจจุบันแต่ยังขึ้นกับค่าในอดีตด้วย เช่น ในกรณีปรากฏการณ์ฮีสเทอรีซิส (hysteresis effects) เช่น เกิดในสารเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetic materials) หรือการผิดรูป (deformation) แบบพลาสติกของของแข็ง ตามตัวอย่างแรกการทำให้เป็นแม่เหล็ก (magnetization) ไม่ได้เป็นฟังก์ชันเดียวของสนามแม่เหล็กที่ผ่านเข้ามาให้ดูรูปที่ 4.1 ในตัวอย่างหลัง



รูปที่ 4.1 ฮีสเทอรีซิสในสารเฟอร์โรแมกเนติก  
(Hysteresis in a ferromagnetic material)



รูปที่ 4.2 รูปวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ในความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและความเค้น

ความเครียด (strain) ไม่ได้เป็นฟังก์ชันเดียวของความเค้น (stress) ที่ใช้ ให้ดูรูปที่ 4.2

โดยทั่วไปสมการแสดงสถานะของสารใด ๆ มีลักษณะที่ซับซ้อนมากซึ่งอาจหาได้จาก การทดลองและไม่สามารถหาจากการวิเคราะห์แบบธรรมดา ยกเว้นแก๊สสมบูรณ์หรือแก๊สอุดมคติและแก๊สจริงที่ความดันต่ำจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของแก๊สที่มีมวลคงที่ได้จากสมการ\*

$$PV = \text{ค่าคงที่} \dots \dots \dots (4.2)$$

โดยให้อุณหภูมิคงที่ สมการ (4.2) นี้เป็นความสัมพันธ์ที่แสดงสถานะต่าง ๆ ของระบบที่อุณหภูมิเดียวกันเราจึงเรียกว่า *ไอโซเทอร์ม (isotherm)* เราจึงอาจนิยามแก๊สอุดมคติได้อีกแบบหนึ่งว่าเป็นของไหลที่มีสมบัติตามสมการ (4.2) เมื่อ T คงที่ เช่นเดียวกันแก๊สจริงที่มีความดันใกล้ศูนย์ก็พอประมาณได้ตามสมการนี้ เราอาจนิยามสเกลอุณหภูมิ T ของแก๊สอุดมคติได้จาก

$$T \propto \lim_{P \rightarrow 0} PV \dots \dots \dots (4.3)$$

ดังนั้นสเกลอุณหภูมิจึงอาจหาได้ถ้าเรากำหนดจุดขึ้นจุดหนึ่งบนกราฟตามนิยาม จุดดังกล่าวนี้มีการกำหนดเป็นจุดร่วมสาม (triple point) ของน้ำ จุดดังกล่าวนี้เป็นจุดที่แสดงอุณหภูมิที่น้ำแข็ง (ice) น้ำ (water) และไอน้ำ (vapour) อยู่ร่วมกัน

\* รายละเอียดที่มาเชิงสถิติให้ดูบทที่ 6 สมการ 6.31

ได้อย่างสมดุล ที่เลือกจุดนี้เพราะว่าจุดร่วมสามเป็นจุดที่ระบบมีค่าของ T และ P แบบนี้อยู่จุดเดียว เมื่อเลือกอุณหภูมิที่จุดร่วมสาม  $T_{tr}$  แล้วจะทำให้ขนาดของค่าของสเกลที่ใช้กับแก๊สมีค่าใกล้เคียงกับของค่าเซลเซียสมากที่สุดหมายถึงในการวัดที่ต่ำที่สุดแล้วจะให้ความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างจุดไอน้ำเดือด(steam) และจุดเยือกแข็งมีค่าเป็น 100 องศา จากแนวคิดนี้จะได้ว่า

$$T_{tr} = 273.16 \text{ K} \quad \dots\dots\dots(4.4)$$

เป็นนิยามของจุดร่วมสามซึ่งนานาชาตินำมาใช้ในปี ค.ศ.1954 (ในอนาคตเมื่อมีการวัดที่ถูกต้องมาก ๆ อาจให้ความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างจุดไอน้ำเดือดและจุดเยือกแข็งตามสเกลอุณหภูมินี้ไม่ใช่ 100.00 องศาก็ได้) ตามสมการ(4.4)นี้เราเขียน K(Kelvin)แทนสเกลของแก๊สซึ่งก็กลายเป็นสเกลอุณหภูมิสัมบูรณ์เชิงเทอร์โมไดนามิกส์ โดยหลักการแล้วค่าอุณหภูมิสัมบูรณ์อื่น ๆ จะหาได้จากสมการ(4.3)และ(4.4)และยังได้อุณหภูมิของจุดเยือกแข็งเป็น 273.15 K

ค่าคงที่ของฟังก์ชันในสมการ(4.3)ยังไม่ได้ใส่ไว้ซึ่งเราอาจหาได้จากการทดลองโดยใช้เทอร์โมมิเตอร์แบบแก๊ส กรณีแก๊สโมเลเดี่ยวในปริมาตร v จะได้

$$Pv = RT$$

หรือ n โมลในปริมาตร V จะได้

$$PV = nRT \quad \dots\dots\dots(4.5)$$

โดย R คือค่าคงที่ของแก๊ส(gas constant)ซึ่งมีค่า

$$R = 8.31 \times 10^3 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \dots\dots\dots(4.6)$$

จากเลขอาวคาโดร

$$N_A = 6.02 \times 10^{26} \text{ molecules/kmol} \quad \dots\dots(4.7)$$

เราสามารถคำนวณหา ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์(Boltzmann's constant) k หรือค่าคงที่ของแก๊สต่อโมเลกุลได้จาก

$$k = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J molecule}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \dots\dots(4.8)$$

สมการแสดงสถานะของแก๊สอุดมคติที่มี N โมเลกุลจึงเขียนได้เป็น\*

$$PV = NkT \quad \dots\dots\dots(4.9)$$

ปริมาณเชิงกายภาพที่น่าสนใจในสมการนี้คือพลังงาน kT เมื่อพิจารณาตามเงื่อนไขฟิสิกส์ดั้งเดิมในทฤษฎีบทส่วนย่อยที่เท่ากันของพลังงาน(equipartition of energy) kT คือขนาดของพลังงานของหนึ่งโมเลกุลของวัตถุแบบแมโครสโคปิก

-----

\*ดูรายละเอียดเชิงสถิติในบทที่ 6 สมการ(6.27)

ที่อุณหภูมิ  $T$  ดังนั้นเมื่อพิจารณาอนุภาคที่  $T$  เท่ากับ  $290\text{ K}$  (อุณหภูมิห้อง) จะได้

$$kT = 4.0 \times 10^{-21}\text{ J} = 0.025\text{ eV} \dots\dots (4.10)$$

โดยที่  $\text{eV} =$  อิเล็กตรอนโวลต์ (electron volt)  $= 1.60 \times 10^{-19}$  จูล (J) หน่วยอิเล็กตรอนโวลต์เป็นหน่วยของพลังงานระดับอะตอม เช่นพลังงานของการแตกตัว (ionization energy) ของอะตอมมีค่าอยู่ระหว่าง  $4\text{ eV}$  ถึง  $24\text{ eV}$  พลังงานยึดเหนี่ยวของของแข็งมีค่าอยู่ระหว่าง  $0.1\text{ eV}$  ถึง  $10\text{ eV}$  ต่อโมเลกุล ขึ้นกับชนิดของแรงยึดเหนี่ยว (binding force)

#### 4.2 กฎข้อที่ 1 ของเทอร์โมไดนามิกส์

กฎข้อที่ 1 ของเทอร์โมไดนามิกส์เป็นกฎของการอนุรักษ์พลังงาน พิจารณาระบบที่ล้อมรอบด้วยผนังที่กันไม่ให้มีการส่งผ่านความร้อนซึ่งเราเรียกว่าผนังแบบนี้ว่าผนังแอดิแบติก (adiabatic walls) เราอาจเปลี่ยนสถานะของระบบนี้ได้โดยการให้งานจากภายนอก โดยใช้งานกล  $W$  เพื่อทำงานให้แก่ระบบในการเปลี่ยนสถานะของระบบจากสถานะ 1 ไปสู่สถานะใหม่ 2 ตามประวัติศาสตร์มีการทดลองให้เห็นจริงก่อนคนอื่นคือการทดลองของจูล (James P. Joule) ซึ่งตีพิมพ์ในปี ค.ศ. 1843 เรื่อง สมมูลกลความร้อน (mechanical equivalent of heat) ให้ดูรูปที่ 4.3 และ 4.4 กรณีแรกเป็นการทำงานให้แก่ระบบโดยใช้การเคลื่อนที่ของน้ำหนัก กรณีที่สองให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านความต้านทานแล้ววัดแรงดันตกคร่อมซึ่งเป็นการให้พลังงานแก่ระบบเหมือนกัน

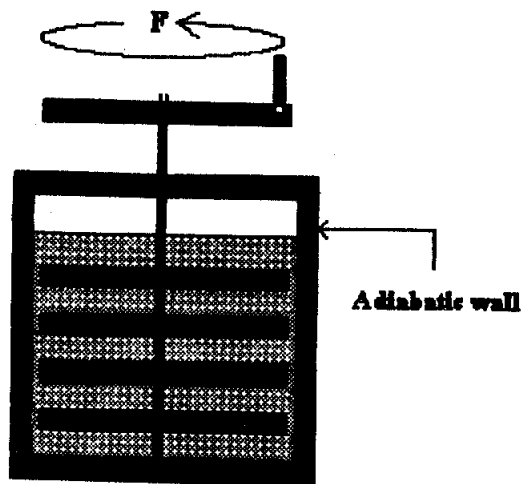
เรานิยามฟังก์ชันของสถานะ (function of state)  $E$  ของระบบอิสระเชิงความร้อน (thermally isolated system) ที่จะมีการเปลี่ยนจากสถานะ 1 ไปสู่สถานะใหม่ 2 งานที่กระทำต่อระบบดังกล่าวนี้มีค่าเท่ากับค่า  $E$  ที่เปลี่ยนไป นั่นคือ

$$W = \Delta E = E_2 - E_1 \dots\dots\dots (4.12)$$

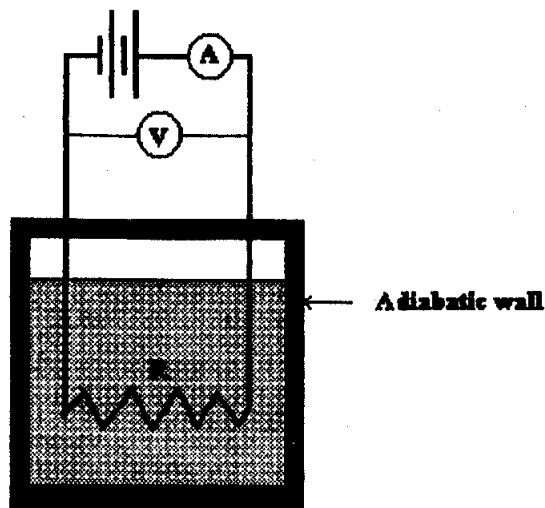
เราเรียกค่า  $E$  นี้ว่าพลังงานของระบบที่จะมีค่าเปลี่ยนไปเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสถานะใด ๆ

ถ้าเราพิจารณาต่อไปว่าการเปลี่ยนสถานะของระบบไม่เป็นอิสระเชิงความร้อน การเปลี่ยนสถานะจากสถานะ 1 ไปสู่สถานะ 2 งาน  $W$  ที่กระทำต่อระบบจะไม่เท่ากับพลังงานที่เพิ่มขึ้น  $\Delta E$  ของระบบแต่จะมี

$$Q = \Delta E - W \dots\dots\dots (4.13)$$



รูปที่ 4.3 การให้งานเชิงกลกับของเหลวในแคลอริมิเตอร์ (calorimeter) ในการทดลองเรื่องสมมูลกลความร้อนของจุล



รูปที่ 4.4 พลังงานไฟฟ้าที่ให้แก่ของเหลวในแคลอริมิเตอร์

ซึ่งเป็นความร้อนที่เข้าหรือออกจากระบบ สมการ (4.13) นี้เป็นสมการทั่วไปของกฎข้อที่ 1 ของเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งเป็น กฎการอนุรักษ์พลังงานของกระบวนการที่เกิดขึ้นกับวัตถุต่าง ๆ เรื่องที่เกี่ยวข้อกับความร้อนที่กล่าวมานี้เป็นสมบัติที่ได้มาจากการทดลองวัดความร้อน (calorimetry experiments)

ค่าพลังงาน  $E$  ของระบบแมโครสโคปิกนั้นพิจารณาตามกฎของกลศาสตร์แบ่ง

ได้เป็น 2 ชนิดคือ

1. พลังงานเนื่องจากการเคลื่อนที่ของมวลในระบบ

2. พลังงานภายใน (internal energy) ของระบบ

พลังงานเนื่องจากการเคลื่อนที่ของมวล เราพิจารณาว่าประกอบด้วยพลังงานจลน์ของศูนย์กลางมวลของระบบนี้รวมกับพลังงานศักย์ซึ่งเกิดจากมีสนามของแรงภายนอกผ่านเข้ามา เช่นระบบอาจอยู่ในสนามของแรงโน้มถ่วง เป็นต้น ในวิชาฟิสิกส์เชิงสถิติ เราจะสนใจเฉพาะสมบัติภายในของระบบไม่สนใจการเคลื่อนที่ของมวลทั้งหลาย เราจึงสนใจระบบที่อยู่หนึ่งส่วนพลังงานศักย์ที่เกิดจากสนามภายนอกเราจะละไว้ ดังนั้นเราจะไม่แยกแยะระหว่างพลังงานดังกล่าวนี้กับพลังงานภายในของระบบ

พลังงานภายในของระบบคือ พลังงานซึ่งเกี่ยวข้องกับค่าของระดับขั้นความเสรีภายใน (internal degrees of freedom) นั่นคือพิจารณาพลังงานจลน์ของการเคลื่อนที่ของโมเลกุล (จากกรอบอ้างอิงที่ระบบอยู่หนึ่ง) รวมกันกับพลังงานศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล ในกรณีแก๊สอุดมคติพลังงานภายในคือผลรวมของพลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่เชิงเส้น (translational motion) ของโมเลกุลรวมกับพลังงานที่เกิดจากการหมุน (rotation) ของโมเลกุล เป็นต้น กรณี ผลึก (crystal) พลังงานภายในประกอบด้วยพลังงานจลน์และพลังงานศักย์จากการกวัดแกว่งของอะตอมรอบ ๆ จุดสมดุลในแลตทิซ (lattice) ของผลึกนั้น ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าพลังงานภายในคือพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนไหวของโมเลกุลแบบสุ่ม (random) ของระบบ เราจะพบในตอนหลังว่าอุณหภูมิของระบบเป็นตัวบ่งบอกค่าพลังงานภายในซึ่งเรายังกล่าวได้ว่าเป็นพลังงานความร้อนของระบบได้ด้วย

พลังงานภายในของระบบเป็นฟังก์ชันของสถานะ (function of state) สำหรับของไหลเราอาจเขียนว่า

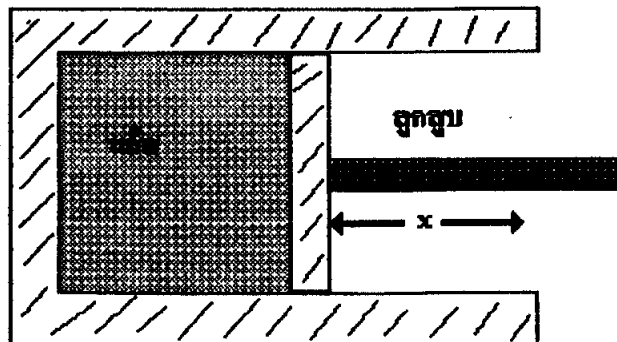
$$E = E(P, T)$$

หรือ

$$E = E(V, T)$$

ขึ้นอยู่กับตัวแปรอิสระที่เราจะเลือกเพื่อแสดงสถานะของของไหล (โดยกำหนดให้มวลคงที่หรือกำหนดขนาดของระบบแล้วดูการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรอื่น ๆ) ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของระบบจากสถานะ 1 ไปเป็นสถานะ 2 หรือค่า  $\Delta E$  ตามสมการ (4.13) ก็คือความแตกต่างของ 2 ระดับของพลังงานคือสถานะ  $E_1$  และ

$E_u$  ซึ่งกำหนดในสมการ(4.12) แต่  $Q$  และ  $W$  ไม่เป็นฟังก์ชันของสถานะโดยที่  $Q$  คือค่าความแตกต่างของปริมาณความร้อนของสถานะ 1 และ 2 เช่นเดียวกันกับงานของระบบ  $W$  เป็นค่าความแตกต่างของงานในสถานะ 1 และ 2 ที่ขึ้นกับกระบวนการ งานและการไหลของความร้อนเป็นรูปแบบของการถ่ายเทพลังงาน (energy transfer) ที่แตกต่างกัน ความแตกต่างที่เห็นได้ชัดคือ งานเป็นการถ่ายเทพลังงานผ่านระดับชั้นความเร็วเชิงแมโครสโคปิกที่เราสังเกตเห็นได้ของระบบส่วนการไหลของความร้อนเป็นการถ่ายเทพลังงานผ่านระดับไมโครสโคปิกหรือระดับชั้นความเร็วภายใน ตัวอย่างของการถ่ายเทพลังงานทั้งสองแบบเราพิจารณาได้จากกรณีแก๊ส ถ้ามีแก๊สบรรจุอยู่ในกระบอกสูบที่หุ้มด้วยฉนวน ด้านหนึ่งปิดอีกด้านหนึ่งมีลูกสูบเคลื่อนที่ได้ดังรูปที่ 4.5 ซึ่งมีการทำงานให้แก๊สโดยการอัดระดับชั้นความเร็วเชิงแมโครสโคปิกก็คือพิกัดแสดงตำแหน่ง  $x$  ของลูกสูบ ขณะ



รูปที่ 4.5 การอัดแก๊สแบบแอดเดียแบติก (adiabatic compression)

ลูกอัดแก๊สก็จะมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น โมเลกุลแก๊สก็ร้อนขึ้นเพราะการชนกันแบบยืดหยุ่น (elastic collisions) ระหว่างโมเลกุลแก๊สกับลูกสูบซึ่งทำให้ได้รับพลังงานเพิ่มขึ้น และเป็นผลให้เกิดมีการถ่ายเทพลังงานไปทั่วทั้งแก๊สเนื่องจากการชนกันระหว่างโมเลกุลด้วย ทั้งนี้สมมุติว่าแก๊สอยู่ภายในภาชนะที่มีผนังคงที่ตายตัวและมีความแตกต่างของอุณหภูมิ (temperature gradient) ภายในแก๊ส ถ้าพิจารณา



ส่วนย่อยของพื้นที่ที่ตั้งฉากกับความแตกต่าง (หรือเกรเดียนต์) ดังกล่าวการถ่ายเทพลังงานสุทธิจะเกิดผ่านพื้นที่ดังกล่าวนี้ กระบวนการที่กล่าวนี้คือการนำความร้อน (thermal conductivity) ในแก๊ส อธิบายในระดับโมเลกุลจะได้ว่าโมเลกุลเคลื่อนที่ผ่านส่วนของพื้นที่จากด้านตรงข้ามซึ่งมีพลังงานจลน์เฉลี่ยที่แตกต่างกับอีกด้านซึ่งหมายถึงมีอุณหภูมิที่แตกต่างกันในแต่ละบริเวณที่โมเลกุลเหล่านี้เคลื่อนย้ายไป

สมการ (4.13) แสดงการอนุรักษ์ของพลังงานสำหรับการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัด ถ้ากรณีการเปลี่ยนแปลงน้อย ๆ (infinitesimal changes) เราเขียนได้เป็น

$$dE = d'Q + d'W \quad \dots\dots\dots(4.14)$$

โดยที่  $dE$  คือพลังงานที่เปลี่ยนไปน้อย ๆ ของระบบมีค่าเท่ากับงานปริมาณน้อย ๆ  $d'W$  และความร้อนที่ถ่ายเทปริมาณน้อย ๆ  $d'Q$  โดยเราเขียน  $d'Q$  และ  $d'W$  (ไม่ใช่  $dW$  และ  $dQ$ ) เพื่อเน้นว่าปริมาณทั้งสองนี้ไม่ได้เปลี่ยนไปตามฟังก์ชันของสถานะ เราจะกล่าวถึงเรื่องนี้อีกครั้งในหัวข้อ 4.3

กรณีมีการเปลี่ยนจากสถานะแน่นอนสถานะ 1 ไปยังสถานะ 2 เราคำนวณจาก  $\Delta E$  ในสมการ (4.13) หรือ  $(Q+W)$  โดยที่  $Q$  และ  $W$  มีค่าขึ้นกับกระบวนการในการเปลี่ยนจากสถานะ 1 ไปสู่สถานะ 2 หรือ *ขึ้นกับเส้นทางของกระบวนการ* (สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงปริมาณน้อย ๆ ดังกล่าวมาแล้วในย่อหน้าข้างบน) ส่วนกรณีการเปลี่ยนแปลงไปด้วยปริมาณน้อย ๆ แบบแอดเดียบัตติกซึ่งมี  $Q=0$  งานที่ได้้นั้นคำนวณจากสถานะเริ่มต้นและสุดท้ายเท่านั้นดังที่เราพบในสมการ (4.12) ในทำนองเดียวกันกรณีการเปลี่ยนแปลงที่ไม่มีการงาน ( $W=0$ ) เราก็คำนวณจากเฉพาะความร้อนที่ถ่ายเท  $Q$  ซึ่งถือเป็นกรณียกเว้น

มีกรณีที่สำคัญคือการเปลี่ยนแปลงแบบผันกลับได้ (reversible changes) เป็นกระบวนการที่สามารถดำเนินกลับทิศทางเดิมได้ด้วยการเปลี่ยนแปลงไปที่ละน้อย ๆ ตามเงื่อนไขที่ให้มา กระบวนการผันกลับได้จะต้องสอดคล้องกับเงื่อนไข 2 อย่างดังนี้

1. ต้องเป็นกระบวนการกึ่งสมดุล (quasistatic process)
2. ต้องไม่เกิดปรากฏการณ์ฮีสเทอรีซิส

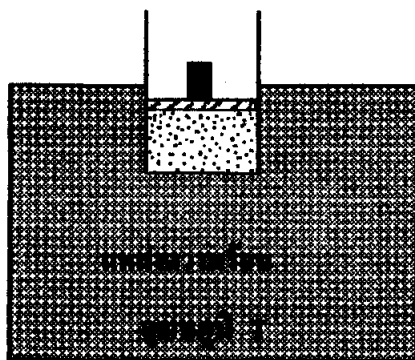
กระบวนการกึ่งสมดุล เรานิยามว่าเป็นกระบวนการที่ระบบมีสถานะสมดุลที่เกิดติดต่อกันมาดังนั้นจึงเป็นกระบวนการในอุดมคติ เพื่อจะให้เห็นการเปลี่ยนแปลงจริง ๆ ต้องให้ระบบมีความดันต่าง ๆ และมีอุณหภูมิต่าง ๆ และเมื่อให้ค่าที่แตก

ต่างเป็นปริมาณน้อย ๆ จะทำให้ระบบมีสถานะที่ใกล้เคียงสมดุลในขณะนั้น ๆ ได้ หรือ อาจกล่าวได้ว่ากระบวนการนี้ต้องดำเนินไปอย่างช้า ๆ ตามเงื่อนไขดังกล่าวแต่ ในทางปฏิบัติแล้วให้กระบวนการดำเนินไปอย่างช้า ๆ เทียบได้กับช่วงเวลาของการเกิดสมดุล (relaxation times) ที่เกี่ยวข้องก็อาจพิจารณาได้ว่าเป็นภาวะ กึ่งสมดุลได้

### 4.3 งานที่ขึ้นกับเส้นทาง

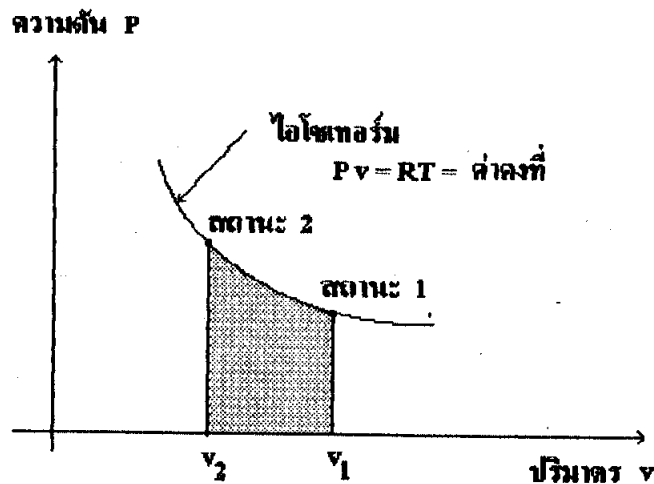
(The work depends on the path)

บทบาทที่สำคัญของกระบวนการผันกลับได้คืองานที่กระทำต่อระบบจะกำหนด ได้ด้วยสมบัติของระบบ พิจารณาการอัดแก๊สแบบอุณหภูมิคงที่ (isothermal) ใน กระบอกสูบที่มีลูกสูบ (piston) ตามรูปที่ 4.6 เพื่อให้เป็นการอัดแบบอุณหภูมิคงที่ ให้กระบอกสูบนี้อิมมersion อยู่ในอ่างความเย็น (heat bath) ซึ่งมีอุณหภูมิ T ความหมายของอ่างความเย็นในที่นี้หมายถึงวัตถุซึ่งจุความร้อนไว้ได้มากมาย เมื่อเทียบกับระบบที่จะรับความร้อนดังนั้นอุณหภูมิของอ่างความเย็นจึงคงที่เสมอ แม้มีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับระบบ ดังนั้นระบบซึ่งอยู่ในภาวะสมดุลเชิงความร้อนกับอ่างความเย็นจะมีอุณหภูมิคงที่เท่ากับอุณหภูมิของอ่างความเย็น เพื่อให้ มีการอัดแบบกึ่งสมดุลนำหนักที่วางบนลูกสูบนั้นต้องค่อย ๆ เพิ่มทีละน้อย ๆ ในแต่



รูปที่ 4.6 การอัดแก๊สแบบอุณหภูมิคงที่

ละชั้นที่เพิ่มน้ำหนักเราต้องคอยดูภาวะสมดุลเชิงความร้อนและเชิงกลด้วย แต่ละ  
 ขณะใด ๆ สมดุลใด ๆ ค่าความดันของแก๊สหาได้จากสมการแสดงสถานะ (equation of state) ในพจน์ของปริมาตร  $V$  อุณหภูมิ  $T$  และมวล  $M$  ของแก๊ส ที่  
 นี้เราลองมาพิจารณาปริมาตรแก๊สอุดมคติต่อ 1 โมล (mole) หรือ  $v = V/n$  เส้น  
 ทางที่แสดงสถานะสมดุลที่เกิดจากการอัดแบบกึ่งสมดุลนี้เป็นไปตามสมการ (4.5)  
 โดยที่  $T$  คืออุณหภูมิของแหล่งความร้อน เส้นบ่งอุณหภูมิดังที่หรือเส้นไอโซเทอร์ม  
 (isotherm) เขียนบนไดอะแกรม  $(P, v)$  ดังในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 เส้นไอโซเทอร์มของแก๊สอุดมคติ พื้นที่  
 และงานคืองาน  $w$  ที่กระทำต่อแก๊สเนื่องจากการอัด  
 แบบอุณหภูมิดังที่จากปริมาตร  $v_1$  เป็น  $v_2$

งานที่กระทำต่อแก๊สเนื่องจากการอัดจากปริมาตร  $v$  เป็น  $v+dv$  คือ

$$d'w = -Pdv \quad \dots\dots\dots(4.15a)$$

ในการอัดจะมี  $dv < 0$  จึงทำให้  $d'w > 0$  ในการเปลี่ยนค่าอย่างแน่นอน (finite change) จากปริมาตร  $v_1$  ไปเป็น  $v_2$  งานที่กระทำต่อระบบคือ

$$w = - \int_{v_1}^{v_2} P dv = RT \ln (v_1/v_2) \quad \dots\dots(4.16)$$

การเปลี่ยนแปลงที่เป็นไปอย่างช้า ๆ สามารถหาค่าออกมาได้อย่างชัดเจน

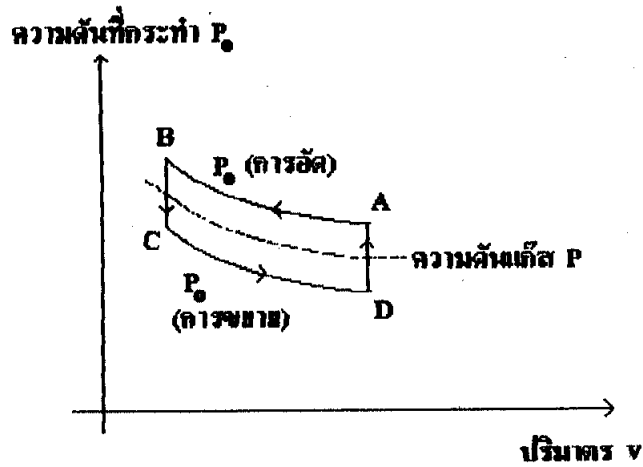
กว่าการเปลี่ยนแปลงซึ่งเป็นไปอย่างรวดเร็ว เช่น กรณีการอัดแก๊สในรูปที่ 4.6 ให้เรานึกถึงลูกสูบที่เริ่มต้นถูกยึดไว้ให้อยู่ในตำแหน่งที่คงที่โดยมีน้ำหนักวางทับอยู่ ทำให้มีความดัน  $P_0$  บนลูกสูบซึ่งมีค่ามากกว่าความดัน  $P$  ของแก๊ส ถ้าปล่อยลูกสูบ (ไม่ยึดไว้) จะทำให้ปริมาตรของแก๊สเปลี่ยนไป ( $dv < 0$ ) ดังนั้นงานที่น้ำหนักที่วางทับกระทำต่อระบบมีค่า  $d'w = -P_0 dv$  เมื่อ  $P_0 > P$  จะได้ว่า (จำไว้ว่า  $dv < 0$ )

$$d'w > -Pdv \quad \dots\dots\dots (4.15b)$$

อสมการ (inequality) นี้ยังใช้ได้กับกรณีมีการขยายตัวอย่างทันทีทันใดของแก๊สตัวอย่าง เช่น การยกตัวของลูกสูบอย่างทันทีทันใดเป็นผลทำให้มีแก๊สจำนวนน้อยๆ ไปอยู่บริเวณใกล้ ๆ ลูกสูบในตอนเริ่มต้นยกตัวขึ้น งานที่แก๊สทำได้ (หรือ  $-d'w$ ) ระหว่างการขยายตัวนั้นจะมีค่าน้อยกว่างานที่แก๊สทำได้ขณะขยายตัวอย่างช้า ๆ ซึ่งจะมีมีความดันแก๊สสม่ำเสมอ ดังนั้นจะได้ว่า  $-d'w < Pdv$  สอดคล้องกับสมการ (4.15b) ตัวอย่างที่จะเห็นได้ชัดเจนของกระบวนการแบบนี้คือการขยายตัวของแก๊สเข้าไปในบริเวณสุญญากาศ (vacuum) ซึ่งจะกล่าวถึงในตอนท้ายของบทนี้ ตามตัวอย่างนี้จะไม่มีการที่แก๊สทำได้ ( $d'w = 0$ ) แต่จะได้  $Pdv$  มีค่าเป็นบวก การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊สอย่างทันทีทันใดนี้จะเกิดเกรเดียนต์ของความดัน (pressure gradients) ขึ้น การทำให้เกรเดียนต์เท่ากันทั่วทั้งการไหลของมวลแก๊สดังกล่าวเป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้

งานที่กระทำต่อระบบในรูปที่ 4.8 นั้นเป็นการอัดแก๊สจากปริมาตร  $v$  เป็น  $v+dv$  ตามสมการ (4.15a) นั้นต้องไม่มีแรงเสียดทานระหว่างกระบอกสูบและลูกสูบ กรณีเช่นนี้เท่านั้นที่จะทำให้ความดันที่กระทำ (applied pressure)  $P_0$  จากน้ำหนักและความดันของแก๊ส  $P$  มีค่าเท่ากัน นั่นคือ  $P_0 = P$  ซึ่งกรณีนี้เท่านั้นงานที่กระทำต่อระบบเนื่องจากความดันที่กระทำ ( $d'w = -P_0 dv$ ) มีค่าเท่ากับ  $-Pdv$  แต่ถ้ามีความเสียดทานขณะอัดแก๊สความดันที่กระทำ  $P_0$  จะต้องมีค่ามากกว่าความดันของแก๊ส  $P$  ทั้งนี้เพื่อให้ชนะแรงเสียดทานได้จึงทำให้งานที่กระทำ  $d'w > -Pdv$  นั้นหมายถึงเราได้อสมการ (4.15b) อสมการนี้ยังเป็นจริงกับกรณีการขยายตัวของแก๊สขณะมีความเสียดทาน ความสัมพันธ์ระหว่างความดันที่กระทำ  $P_0$  และความดันแก๊ส  $P$  ดังกล่าวแสดงไว้ในรูปที่ 4.8 โดยที่เส้นโค้งประแสงความดันแก๊ส  $P$  เส้นโค้งทับแสดงความดันที่กระทำ  $P_0$  ของกรณีการอัดและขยาย กรณีไม่มีความเสียดทาน  $P_0 = P$  เส้นโค้งทับทั้งสองจะทับเส้นโค้งประแสง ถ้าเราพิจารณาทั้งวัฏจักร (cycle) ABCDA โดยเริ่มจากการอัดแล้วจึงไปสู่การขยายตัวของแก๊ส

จะได้ว่าแรงที่กระทำก่อให้เกิดงานต่อระบบมีค่าเป็นบวกมีค่าเท่ากับพื้นที่ของวัฏจักร ABCDA งานดังกล่าวจะกลายเป็นพลังงานความร้อนเนื่องจากความเสียด



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันที่กระทำ  $P_0$  และปริมาตร  $v$  ของแก๊ส

ทานหมายถึงว่าทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นซึ่งถ้าดูการทดลองตามรูป 4.8 พลังงานความร้อนนี้จะไหลเข้าสู่แหล่งความร้อน เส้นทาง ABCDA มีลักษณะเป็นเส้นโค้งแบบฮีสเทอริซิสคล้ายคลึงกับกรณีที่เกิดในรูปที่ 4.1 และ 4.2 กระบวนการฮีสเทอริติก (hysteretic processes) ดังกล่าวทั้งหมดนี้เป็นแบบผันกลับไม่ได้ การทำให้เกิดการย้อนกลับตามเงื่อนไขภายนอก (external conditions) ต่อระบบนี้ไม่สามารถดำเนินไปตามเส้นทางเดิมได้แต่จะดำเนินไปตามเส้นทางใหม่ จะมีเฉพาะในกระบวนการผันกลับได้เท่านั้นที่งานซึ่งกระทำต่อระบบจะมีค่าอยู่ในพจน์พารามิเตอร์ของสถานะของระบบ เช่นในตัวอย่างที่กล่าวมาอยู่ในรูป  $P$  และ  $v$  เราสามารถสรุปงานในกระบวนการผันกลับได้ และกระบวนการผันกลับไม่ได้ดังสมการ

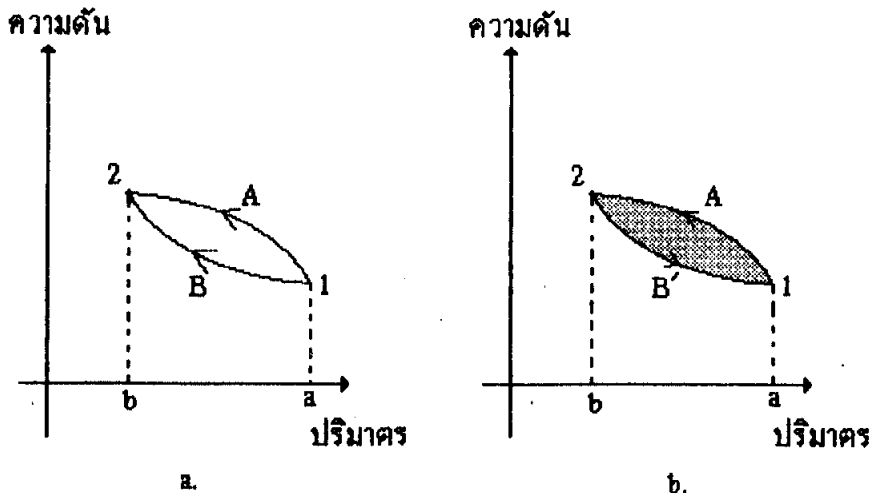
$$d'w \geq -Pdv \quad \dots \dots \dots (4.15c)$$

โดยที่  $d'w$  คืองานที่กระทำต่อระบบโดยส่วนประกอบภายนอก ขณะที่  $P$  และ  $v$  เป็นพารามิเตอร์ในสถานะของระบบ เครื่องหมายเท่ากับแสดงการเปลี่ยนแปลงแบบผันกลับได้ส่วนเครื่องหมายมากกว่าแทนการเปลี่ยนแปลงที่ผันกลับไม่ได้

งานที่ทำได้ในการเปลี่ยนแปลงแบบผันกลับได้ยังขึ้นกับเส้นทางหรือหมายถึงขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงสถานะในแต่ละกระบวนการ ดังนั้นเราสามารถเชื่อมต่อ

สถานะ 1 และ 2 ในรูปที่ 4.7 ได้หลายเส้นทางไม่ใช่เส้นทางที่อุณหภูมิเท่ากัน (isotherm) เส้นเดียวที่แสดงไว้ ลองดู 2 เส้นทางดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.9a งานที่ทำได้จากการเปลี่ยนจากสถานะ 1 ไปยังสถานะ 2 ผ่านเส้นทาง A หรือ B มีค่าเท่ากับพื้นที่ใต้เส้นโค้งทั้งสองตามลำดับ กรณีเส้นทาง A จะได้

$$w_A = \int_a^b P dv$$



รูปที่ 4.9 a. งานที่ทำได้จากการเปลี่ยนจากสถานะ 1 ไปยังสถานะ 2 b. งานที่ทำได้สุทธิในกระบวนการวัฏจักรมีค่าเท่ากับพื้นที่แรเงา

และมีค่าคล้ายคลึงกับกรณีเส้นทาง B งานที่ทำได้ขึ้นกับเส้นทางผลที่ได้นี้มีค่าต่างกันดังในรูปที่ 4.9b ให้พิจารณากระบวนการวัฏจักร(cyclic process) การเปลี่ยนแปลงจากสถานะ 1 ไปตามเส้นทาง A ไปยังสถานะ 2 แล้วกลับไปตามเส้นทาง B' ที่เป็นการย้อนเส้นทาง B ในรูปที่ 4.9b ไปจนถึงสถานะ 1 งานที่กระทำต่อระบบในวัฏจักรนี้แทนด้วยพื้นที่แรเงาดังรูปที่ 4.9b และมีค่า

$$-\oint P dv = w_A - w_B \quad (\text{ไม่เท่ากับ } 0)$$

ดังนั้นงานที่ทำได้ครบรอบวัฏจักรไม่ได้หายไปไหน แต่ในทางตรงข้ามการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน(internal energy)ต่อโมลหรือ e ครบรอบวัฏจักรใด ๆ มีค่าหายไปตามสมการ

$$\oint de = 0$$

ทั้งนี้เพราะว่าที่จุดใด ๆ บนเส้นทาง (เช่นที่จุด 1 ในรูปที่ 4.9b) e มีค่านแน่นอน (definite) พลังงานภายในมีลักษณะเป็น ฟังก์ชันของสถานะ

พิจารณาพจน์ของงานในสมการ (4.14) และพจน์ของความร้อนในสมการดังกล่าว และอาศัยสมการ (4.15a) โดยยังคงพิจารณาในรูปของของไหล (fluid) ทั้งหมดเราจะได้กฎข้อที่ 1 ของการเปลี่ยนแปลงแบบผันกลับได้เป็น

$$d'Q = dE + PdV \quad \dots\dots\dots(4.17)$$

จากสมการนี้เราจะได้ค่าความจุความร้อน (heat capacities) ที่เรามักจะใช้ คำว่าความร้อนจำเพาะ (specific heat) แทนที่ความจุความร้อนเมื่อพิจารณาว่าเป็นความจุความร้อนต่อมวลหรือถ้าพิจารณาของไหล 1 โมล เราจะได้ความจุความร้อนโมลาร์ (molar heat capacities) โดยเราจะแทน Q, E และ V ด้วยตัวเล็กเป็น d'q = de + PdV เมื่อ d'Q ไม่ได้เป็นฟังก์ชันของสถานะ ค่าความจุความร้อนจึงขึ้นกับกระบวนการให้ความร้อนต่อระบบ

ค่าความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่หาได้จากสมการ

$$C_V = (d'Q/\partial T)_V = (\partial E/\partial T)_V \quad \dots\dots\dots(4.18a)$$

ซึ่งแสดงอัตราส่วนของปริมาณความร้อน d'Q ต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนไป dT โดยให้ปริมาตร V ของระบบมีค่าคงที่ ในสมการสุดท้ายของ (4.18a) เราพิจารณาว่า E เป็นฟังก์ชันของ V และ T หรือ

$$E = E(V, T)$$

ความจุความร้อนที่ความดันคงที่ก็คล้ายคลึงกันนิยามว่า

$$C_P = (d'Q/\partial T)_P = (\partial E/\partial T)_P + P(\partial V/\partial T)_P \quad \dots\dots(4.18b)$$

ซึ่งเราต้องพิจารณาว่าทั้ง E และ V ต่างเป็นฟังก์ชันของ P และ T ปัญหานี้จึงเป็นการพิจารณาตัวแปรไม่อิสระ

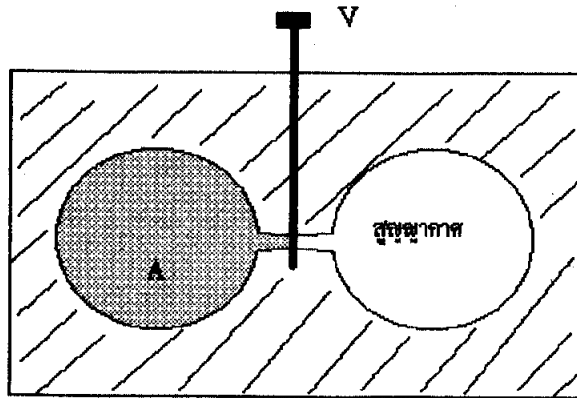
เพื่อเป็นการสรุปหัวข้อนี้เมื่อเรานำเอาสมการ (4.18) มาใช้กับแก๊สอุดมคติ เราอาศัยความจริงที่ว่าแก๊สอุดมคติมีพลังงานภายในขึ้นอยู่กับอุณหภูมิหรือ

$$E = E(T) \quad \dots\dots\dots(4.19)$$

การอธิบายสมการ (4.19) นี้ก็คือ เมื่อแก๊สอุดมคติหรือแก๊สสมบูรณ์จู่อยู่ในปริมาตรใดปริมาตรหนึ่งแล้วโมเลกุลของแก๊สไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน ดังนั้นช่องว่างเฉลี่ยระหว่างโมเลกุลจึงไม่มีผลใด ๆ

การทดลองเพื่อพิสูจน์สมการ (4.19) นี้ได้จากการทดลองของจูล (Joule's experiment) โดยพิจารณาการขยายตัวของแก๊สในสูญญากาศดังแสดงไว้ในรูปที่

4.10 เริ่มต้นบริเวณ A มีแก๊สบรรจุอยู่ส่วนบริเวณ B เป็นสุญญากาศ พิจารณาทุกส่วนถือเป็นระบบอิสระ เมื่อเปิดลิ้น(valve) V แก๊สจากบริเวณ A จะขยาย



รูปที่ 4.10 การขยายตัวอย่างอิสระ (free expansion) ของแก๊สที่อยู่อย่างอิสระ (isolated gas) จากบริเวณ A ไปยังบริเวณ B ผ่านลิ้นตรงกลาง

(expand) ไปยังบริเวณ B จนในที่สุดแก๊สสู่สภาวะสมดุลอีกครั้งภายใต้เงื่อนไขการทดลองนี้ไม่มีงานเกิดขึ้นกับระบบและไม่มีความร้อนเข้าสู่ระบบ  $W=Q=0$  ดังนั้นจากกฎข้อที่ 1 พลังงานภายในของแก๊สจึงไม่เปลี่ยนแปลงนั่นคือ  $\Delta E=0$  กรณีแก๊สจริง (real gas) การขยายตัวอย่างอิสระแบบนี้จะทำให้อุณหภูมิลดลงเล็กน้อยเนื่องจากเกิดงานต้านแรงยึดเหนี่ยวในแก๊ส แต่ถ้ามีความดันน้อย ๆ (เป็นเงื่อนไขของแก๊สอุดมคติ) อุณหภูมิที่เปลี่ยนไปในน้อยจนอาจตัดทิ้งได้

ดังนั้นแก๊สอุดมคติจึงนิยามจาก 2 เงื่อนไขต่อไปนี้เป็นคือ

1. สอดคล้องกับสมการแอสตองสถานะ (4.9)

$$PV = NkT$$

2. พลังงานภายในไม่ขึ้นกับ P และ V แต่ขึ้นกับ T ตามสมการ (4.19)

$$E = E(T)$$

ดังนั้นจากสมการ (4.18a) และ (4.18b) สำหรับแก๊สอุดมคติเมื่อนำมาพิจารณาค่าความจุความร้อนต่อโมลหรือความร้อนจำเพาะจะได้

$$c_v = C_v/n \quad , \quad c_p = C_p/n$$



ตามลำดับและเมื่อนำสมการ(4.19)มาใช้จะได้

$$c_p - c_v = R \quad \dots\dots\dots(4.20)$$

โดยพจน์ทางขวามือของสมการได้มาจากสมการ(4.5)

งานที่เราได้มานี้เป็นงานที่ได้มาจากความดันของของไหล กฎการอนุรักษ์พลังงานตามสมการ(4.14)อาจอยู่ในรูปแบบพลังงานต่าง ๆ ก็ได้ขึ้นอยู่กับสภาพความจริงและเงื่อนไขต่าง ๆ

**สรุปท้ายบท**

**กระบวนการกึ่งสมดุล** นิยามว่าเป็น กระบวนการที่ระบบมีสถานะสมดุลที่เกิดขึ้นติดต่อกันมา ดังนั้นจึงเป็นกระบวนการในอุดมคติ

**กฎข้อที่ 1 ของเทอร์โมไดนามิกส์**

ก. แบบทั่วไป

$$\Delta E = Q + W$$

ข. กรณีการเปลี่ยนแปลงน้อย ๆ

$$dE = d'Q + d'W$$

(ในกรณีนี้เฉพาะ E เท่านั้นที่เป็นฟังก์ชันของสถานะ)

งานที่กระทำต่อของไหล (Work done on a fluid) ในกรณีการเปลี่ยนแปลงน้อย ๆ

$$d'W \geq -PdV$$

เครื่องหมาย = และ > แทนกรณีการเปลี่ยนแปลงแบบผันกลับได้และแบบผันกลับไม่ได้ตามลำดับ

**แหล่งความร้อน (Heat bath)** เป็นระบบที่มีอุณหภูมิคงที่เนื่องจากพิจารณาว่าเป็นแหล่งที่จุความร้อนไว้เป็นปริมาณมากเมื่อเทียบกับระบบอื่น เมื่อเอาระบบอื่นมาสัมผัสเชิงความร้อนกับแหล่งความร้อนแล้วอุณหภูมิของแหล่งความร้อนนี้ยังคงมีค่าคงเดิม



## แบบฝึกหัด

1. ให้แสดงว่ากระบวนการแอดิเอติกแบบกึ่งสมดุลในแก๊สสมบูรณ์ที่มีความร้อนจำเพาะคงที่ จะมี

$$Pv^\gamma = \text{ค่าคงที่}$$

(เมื่อ  $\gamma = c_p/c_v$ )

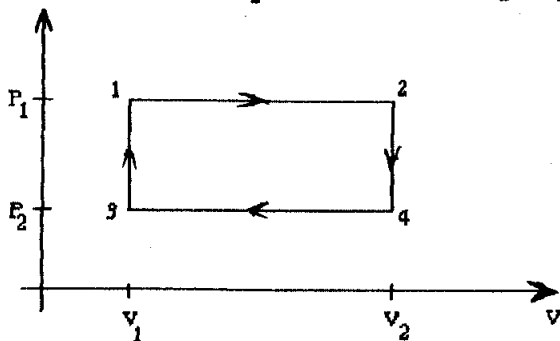
2. พลังงานโมลาร์ (molar energy) ของแก๊สอะตอมเดี่ยว (หรือ monatomic gas) ซึ่งเป็นไปตามสมการแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals)

$$E = (3/2)RT - (a/v)$$

โดยที่  $V$  คือปริมาตรโมลาร์ (molar volume) ที่อุณหภูมิ  $T$  และ  $a$  เป็นค่าคงที่ เริ่มต้นแก๊ส 1 โมลที่อุณหภูมิ  $T_1$  มีปริมาตร  $v_1$  แล้วให้แก๊สนี้ขยายตัวเชิงแอดิเอติกสู่สุญญากาศ จนกระทั่งมีปริมาตรสุดท้าย  $v_2$  จงหาอุณหภูมิสุดท้ายของแก๊สนี้

3. ให้คำนวณงานซึ่งกระทำกับมวล 1 โมลของแก๊สอุดมคติในการอัดกึ่งสมดุลแบบแอดิเอติกจากปริมาตร  $v_1$  ไปเป็น  $v_2$
4. เอนทัลปี (enthalpy)  $H$  ซึ่งนิยามว่ามีค่า  $H = E + PV$  ให้หาความจุความร้อนในพจน์ของ  $H$
5. แก๊สอุดมคติ 1 โมลดำเนินไปตามวัฏจักรกึ่งสมดุล (quasistatic cycle) ซึ่งประกอบด้วย 4 ระยะที่เกิดติดตามมา (successive stages) ดังในรูป โดยมีระยะที่เกิดดังนี้

1. จากสถานะ  $(P_1, v_1)$  ที่ความดันคงที่ไปเป็นสถานะ  $(P_1, v_2)$
2. ที่ปริมาตรคงที่ไปเป็นสถานะ  $(P_2, v_2)$
3. ที่ความดันคงที่ไปเป็นสถานะ  $(P_2, v_1)$
4. ที่ปริมาตรคงที่กลับไปสู่สถานะเริ่มต้น  $(P_1, v_1)$



ให้หางานที่กระทำต่อแก๊สในวัฏจักรและความร้อนที่แก๊สนี้ดูดกลืนในวัฏจักรดังกล่าว

6. จงตอบคำถามเช่นเดียวกับปัญหาในข้อ 5. กรณีที่อยู่ใน 4 ระยะของวัฏจักรนั้น เปลี่ยนเป็น
1. ที่ปริมาตรคงที่จาก  $(T_1, v_1)$  ไปเป็น  $(T_2, v_1)$
  2. ที่อุณหภูมิคงที่ไปเป็น  $(T_2, v_2)$
  3. ที่ปริมาตรคงที่ไปเป็น  $(T_1, v_2)$
  4. ที่อุณหภูมิคงที่กลับไปสู่  $(T_1, v_1)$
7. ให้คำนวณหาพลังงานภายในที่เปลี่ยนไปเมื่อน้ำ(เหลว) 1 โมลที่ความดัน 1 บรรยากาศและมีอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสกลายเป็นไอน้ำที่ความดันและอุณหภูมิเดิม เมื่อกำหนดให้ปริมาตรโมลาร์ของน้ำ(เหลว)และไอน้ำภายใต้เงื่อนไขดังกล่าวมีค่า  $18.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$  และ  $3.02 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ตามลำดับและความร้อนแฝง(latent heat)ของการกลายเป็นไอน้ำมีค่า  $4.06 \times 10^4 \text{ J/mol}$