

# บทที่ 1

## ระบบอุณหพลศาสตร์

วิชาอุณหพลศาสตร์เป็นวิชาที่ก่อตัวถึงพลังงานและการเปลี่ยนแปลงของพลังงาน พลังงานมีหลากหลายแบบ เช่น พลังงานไฟฟ้า พลังงานความร้อน พลังงานนิวเคลียร์ พลังงานจากปิโตรเลียม ฯลฯ วิชาอุณหพลศาสตร์สามารถวิเคราะห์พลังงานเหล่านี้ได้ โดยทั่วไปมุ่งศึกษาเกี่ยวกับพลังงาน 2 แบบ คือ พลังงานความร้อนและงาน และยังศึกษา คุณสมบัติต่าง ๆ ของสารที่มีความสัมพันธ์กับงานและความร้อน หลักเกณฑ์ต่าง ๆ ของ อุณหพลศาสตร์ได้จากการสังเกตจากการทดลอง (ซึ่งเป็นปริมาณที่มีขนาดใหญ่) เช่นเดียว กับวิทยาศาสตร์แขนงอื่น ๆ แล้วนำหลักเกณฑ์เหล่านั้นมาสร้างเป็นกฎพื้นฐานซึ่งเป็นที่รู้จัก เช่น กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 ข้อที่ 2 และข้อที่ 3

นักศึกษาที่ศึกษานี้จะเป็นต้องเข้าใจถึงคำนิยามและหลักเบื้องต้นให้ลึกซึ้ง เลี้ยงก่อน จึงจะสามารถนำเอาความรู้เหล่านี้ไปใช้ในการแก้ปัญหาต่าง ๆ ได้ โดยไม่จำเป็น ต้องห้องจำสูตร

อุณหพลศาสตร์ได้เริ่มมีขึ้นในราชศตวรรษที่ 19 โดยครั้งแรกเป็นผลของการปรับปรุง ประสิทธิภาพของเครื่องจักรไอน้ำ ซึ่งเป็นเครื่องจักรที่มีการใช้ الحرีส์ความร้อน (heat) เข้าไป แล้วสิ่งที่ได้มาหรือออกแบบคือ งานกล (mechanical work) ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า **Thermodynamic** เกี่ยวข้องโดยตรงกับ **Thermal** และ **Mechanical** หรือ **Dynamical** ด้วยเหตุนี้กฎพื้นฐานต่าง ๆ ของวิชานี้จึงเป็นที่รู้จักมากขึ้น ปัจจุบันนี้หลักเกณฑ์ต่าง ๆ ของอุณหพลศาสตร์นำไปใช้ ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ หลากหลาย ได้แก่ การสร้างเครื่องทำความเย็นหรือเครื่องปรับอากาศ การประดิษฐ์ตู้เย็น โรงจักรพลังไอน้ำ เครื่องซักผ้า รถยนต์ เซลล์เชื้อเพลิง การออกแบบ เครื่องจักรต่าง ๆ การสร้างพลังงานนิวเคลียร์ และอื่น ๆ อีกหลายอย่างในชีวิตประจำวัน

### 1.1 ระบบอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic Systems)

1.1.1 ระบบ (system) ในวิชาอุณหพลศาสตร์ ระบบหมายถึง สารหรือบางส่วน ของสารที่ต้องการศึกษา นอกจากนี้ยังเกี่ยวโยงไปถึงส่วนที่แน่นอนของจักรวาลซึ่งอยู่

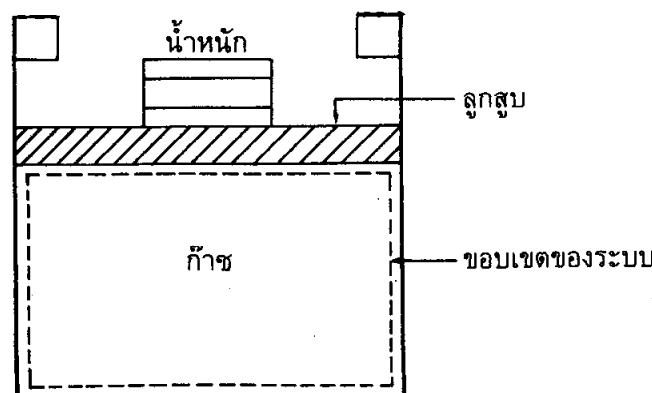
ภายในผิวปิด (closed surface) ที่เรียกว่า ขอบเขตของระบบ (boundary of system) ขอบเขตของระบบไม่คำนึงว่าจะมีรูปร่างคงที่หรือไม่ (ทั้งในด้านรูปร่างหรือปริมาตร) เช่น ของไหลซึ่งขยายตัวด้านลูกสูบ ปริมาตรของของไหลในระบบอกรสูบ (สมมุติเป็นขอบเขตของระบบ) เพิ่มขึ้นซึ่งก็คือขอบเขตของระบบ โดยปกติแล้วระบบจะใช้กับมวลคงที่ (constant mass)

บัญหาทั่วไปในอุณหพลศาสตร์เกี่ยวกับการแลกเปลี่ยนภายในของพลังงานระหว่างระบบที่กำหนดให้กับระบบอื่น ๆ สิ่งต่าง ๆ ที่อยู่ภายนอกระบบ คือ สิ่งแวดล้อม (surroundings) ระบบและสิ่งแวดล้อมแยกออกจากกันได้โดยขอบเขตของระบบ ขอบเขตเหล่านี้อาจจะเคลื่อนที่ได้หรืออยู่กับที่ จึงอาจกล่าวได้อีกแบบว่า สิ่งแวดล้อม คือ สิ่งที่อยู่นอกเหนือจากระบบและมีความสัมพันธ์กับระบบนั้นเอง เช่น น้ำบรรจุอยู่ในภาชนะที่เป็นตัวนำความร้อน ถ้าพิจารณาหน้าในด้านที่เกี่ยวกับอุณหภูมิของน้ำ ทางอุณหพลศาสตร์ถือว่าน้ำเป็นระบบและภาชนะหรืออุปกรณ์นอก เป็นสิ่งแวดล้อม

ระบบในวิชาอุณหพลศาสตร์แบ่งออกเป็น 3 แบบด้วยกัน ได้แก่ ระบบโดดเดียว ระบบปิด และระบบเปิด

ระบบโดดเดียวหรือระบบอิสระ (isolated system) คือ ระบบที่ไม่ถูกรบกวนจากสิ่งแวดล้อม กล่าวได้ว่าไม่มีงานหรือความร้อนไหลผ่านขอบเขตของระบบเลย นั่นคือไม่มีพลังงานแลกเปลี่ยนภายในระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ตัวอย่างของระบบโดดเดียวคือ น้ำบรรจุในภาชนะที่เป็นฉนวน ซึ่งทำด้วยยางหรือวัสดุที่ไม่ทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อน การพิจารณาความร้อนที่จะแลกเปลี่ยนหรือพลังงานภายในระหว่างน้ำกับภาชนะจะไม่มีในการณ์น้ำเป็นระบบโดดเดียว

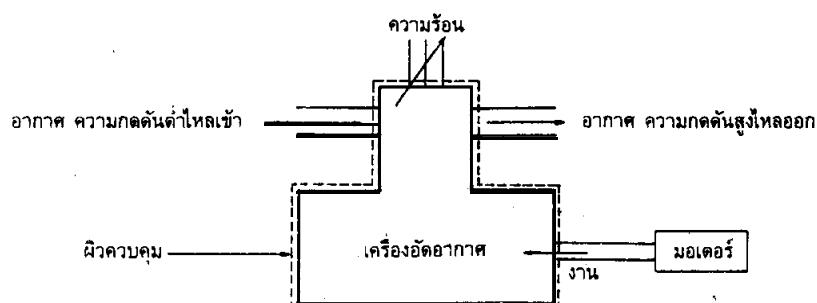
ระบบปิดหรือระบบมวลคงที่ (closed system or fixed mass system) คือ ระบบที่ไม่มีมวลสารไหลผ่านขอบเขตของระบบ แต่พลังงาน (ความร้อนและงาน) อาจไหลผ่านขอบเขตของระบบได้ ตัวอย่างของระบบปิด คือ รูปที่ 1.1 ก๊าซที่บรรจุอยู่ในกระบอกสูบ คือ



รูปที่ 1.1 ตัวอย่างของระบบปิด

ระบบมวลที่จะศึกษา ขอบเขตของระบบแสดงด้วยเส้นประ ถ้าจุดตะเกียงแล้วว่างไว้ได้ กระบวนการอุ่น กำชับในกระบวนการอุ่นเมื่อได้รับความร้อนจากตะเกียงจะมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น และขยายตัวดันลูกสูบเคลื่อนที่สูงขึ้น ขณะที่ลูกสูบเลื่อนสูงขึ้น ขอบเขตของระบบจะเคลื่อนที่ตามไปด้วย ความร้อนหรืองานจะถ่ายเทผ่านขอบเขตของระบบในกระบวนการนี้ แต่ปริมาณมวลสารของระบบยังคงเดิม

ระบบเปิดหรือปริมาตรควบคุม (open system or control volume) คือ ระบบที่มีมวลสารมีการไหลเข้าหรือออกจากระบบได้ เช่นเดียวกับความร้อนและงาน ตัวอย่างของระบบเปิดคือ เครื่องอัดอากาศ (air compressor) ซึ่งมีมวลของอากาศไหลเข้าและออกจากเครื่องอัดอากาศ



รูปที่ 1.2 เครื่องอัดอากาศ

ดังรูปที่ 1.2 เริ่มด้วยการแสดงปริมาตรควบคุมล้อมรอบเครื่องมือที่จะศึกษา ผิวของปริมาตรควบคุมมีชื่อว่า ผิวควบคุม (control surface) มวลสารสามารถไหลผ่านผิวควบคุมได้ดีเช่นเดียว กับความร้อนและงาน

1.1.2 สถานะของระบบ (state of a system) สถานะของระบบในอุณหพลศาสตร์ หมายถึง ค่าแหน่งอนที่วัดได้จากการทดลอง ปริมาณดังกล่าวเรียกว่า ตัวแปรของสถานะ (state variables) หรือคุณสมบัติ (properties) หรือแกนอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic coordinates) สถานะของระบบอาจแสดงได้โดยการสังเกตคุณสมบัติมหภาคของระบบ ซึ่งได้แก่ ความกดดัน อุณหภูมิ และความหนาแน่น

ระบบต่าง ๆ เมื่อยู่โดยอิสระหรือเป็นระบบโดดเดี่ยวอาจจะมีการเปลี่ยนแปลง สถานะของระบบเกิดขึ้นได้ แม้ว่าจะไม่มีแรงจากภายนอกระบบมากกระทำหรือไม่มีแรง ระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมก็ตาม ในที่สุดระบบก็จะอยู่ในสมดุล (equilibrium) สมดุล เป็นพหุดิกรูมพื้นฐานที่สำคัญในธรรมชาติ สิ่งต่าง ๆ จะพยายามปรับตัวให้อยู่ในสมดุลเสมอ

เช่น ในรูปที่ 1.1 (หน้า 2) ก้าวที่ประกอบกันเป็นระบบอยู่ในสภาวะสมดุลความร้อน (thermal equilibrium) อุณหภูมิของก้าวทุก ๆ แห่งในระบบจะเท่ากันตลอด จึงกล่าวได้ว่าอุณหภูมิเป็นคุณสมบัติของระบบ และเมื่อพิจารณาถึง สมดุลกํา (mechanical equilibrium) ซึ่งเกี่ยวกับความกดดัน ถ้าระบบอยู่ในสภาวะสมดุลกํา ความกดดันที่จุดต่าง ๆ ในระบบไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา แต่จะมีการเปลี่ยนแปลงความกดดันกับระดับความสูงเนื่องจากอิทธิพลของแรงโน้มถ่วง แม้ว่าภายในได้สภาวะสมดุลจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงความกดดันที่ดำเนินไปได้ ก็ตาม การเปลี่ยนแปลงความกดดันกับระดับความสูงจะมีค่าน้อยมากและอาจตัดทิ้งได้ สมดุลกําอาจหมายถึงระบบมีความสมดุลของแรงภายในของระบบและขณะเดียวกันไม่มีแรงภายนอกหรือปฏิกิริยาระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังมีสมดุลทางเคมี (chemical equilibrium) ซึ่งโครงสร้างภายในของระบบไม่มีการเปลี่ยนแปลง

เมื่อได้ที่ระบบมีเงื่อนไขไปตามสมดุลทั้งสามแบบแล้ว ก็กล่าวได้ว่าระบบนั้นอยู่ในสภาวะสมดุลทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic equilibrium) สภาวะสมดุลทางอุณหพลศาสตร์สามารถอธิบายได้ในเกณฑ์ของคุณสมบัติของระบบที่ไม่เกี่ยวข้องกับเวลา หรือไม่เป็นพังก์ชันของเวลา

1.1.3 คุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ คุณสมบัติของสารแต่ละอย่างที่สภาวะที่กำหนดจะมีค่าเพียงค่าเดียวเท่านั้น และคุณสมบัติเหล่านี้จะมีค่าเหมือนเดิมที่สภาวะที่กำหนด ไม่ว่าสารนั้นจะผ่านวิธีการใด ๆ ก่อนที่จะมาถึงสภาวะนั้น ดังนั้นคุณสมบัติถ้าเป็นมาได้ ที่เขียนอยู่กับสภาวะของระบบแต่ไม่เขียนกับทางเดิน (path) ที่ระบบนั้นจะมาถึงสภาวะที่กำหนด อาจกล่าวได้ว่าสภาวะอาจแสดงได้ด้วยคุณสมบัติต่าง ๆ

คุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์แบ่งได้เป็น 2 ชนิด ดังนี้

1. คุณสมบัติอินтенซีฟ (intensive property) หมายถึง ปริมาณมหาศาลของระบบซึ่งไม่ขึ้นกับมวลของระบบหรือเป็นอิสระต่อมวลของระบบ เช่น ปริมาณสารจำนวนหนึ่งที่สภาวะหนึ่งถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วนเท่า ๆ กัน แต่ละส่วนยังมีค่าของคุณสมบัติอินтенซีฟเหมือนเดิม ตัวอย่าง ได้แก่ ความกดดัน อุณหภูมิ และความหนาแน่น

2. คุณสมบัติอิเล็กซ์เพนซีฟ (extensive property) หมายถึง ปริมาณมหาศาลของระบบที่ขึ้นอยู่กับมวลของระบบ หรือมีค่าแบ่งเปลี่ยนโดยตรงกับมวลของระบบ เช่น สารจำนวนหนึ่งถ้าแบ่งครึ่ง แต่ละส่วนจะมีคุณสมบัติอิเล็กซ์เพนซีฟไม่เท่ากันกับตอนที่ยังไม่ได้แบ่งครึ่ง ตัวอย่าง ได้แก่ ปริมาตร พลังงานภายใน และเอนโทรปีของระบบ

ถ้าหารคุณสมบัติอีกซีฟด้วยมวลหรือจำนวนโมลของระบบ จะได้คุณสมบัติอินเทนซีฟ โดยปกติเราจะเขียนสูตรต่าง ๆ ในรูปของคุณสมบัติอินเทนซีฟเพื่อทำให้สูตรเหล่านี้ไม่ขึ้นกับมวล

อัตราส่วนระหว่างคุณสมบัติอีกซีฟกับมวล เรียกว่า ค่าจำเพาะ (specific value) ใช้อักษรตัวเล็กแทนค่าจำเพาะ อักษรตัวใหญ่แทนคุณสมบัติอีกซีฟ ด้วยอย่างเช่น

$$v = \frac{V}{m}$$

$$= \frac{1}{e}$$

เมื่อ  $v$  = ปริมาตรทั้งหมดของระบบ

$v$  = ปริมาตรจำเพาะของระบบ

$m$  = มวลของระบบ

$e$  = ความหนาแน่น

อัตราส่วนระหว่างคุณสมบัติอีกซีฟกับจำนวนโมลของระบบ เรียกว่า ค่าจำเพาะโมลล์ (molal specific value) เช่น

$$v = \frac{V}{n}$$

$$= \frac{V}{m/M}$$

$$= M \cdot \frac{1}{e}$$

เมื่อ  $v$  = ปริมาตรทั้งหมดของระบบ

$v$  = ปริมาตรจำเพาะโมลล์ของระบบ

$n$  = จำนวนโมลของระบบ

$m$  = มวลของระบบ

$M$  = น้ำหนักโมเลกุล

$e$  = ความหนาแน่น

เนื่องจากปริมาตรต่อมวลและปริมาตรต่อโมล มีสัญลักษณ์เหมือนกัน คือ  $v$  ดังนั้นเพื่อไม่ให้เกิดความสับสนว่าเป็นค่าใดແນ່ ในสมการจะมีค่าอื่น ๆ บ่งชี้ให้ทราบว่าค่าไหน ๆ เป็นค่าปริมาตรจำเพาะหรือค่าปริมาตรจำเพาะโมลล์

1.1.4 กระบวนการ (process) การเปลี่ยนแปลงของสภาพจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อคุณสมบัติของระบบเปลี่ยนแปลงไปหนึ่งอย่างหรือมากกว่าหนึ่งอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 1.1 ถ้ายกน้ำหนักที่วางบนลูกสูบออกหนึ่งอัน ลูกสูบจะเลื่อนขึ้นและการเปลี่ยนแปลงสภาพ

จะเกิดขึ้น เพราะความกดดันลดลง และปริมาตรจำเพาะเพิ่มขึ้น ทางเดินของสภาวะต่างๆ ที่ระบบผ่านมีชื่อว่า กระบวนการ (process) กระบวนการจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อมีการเปลี่ยนแปลง สภาวะของระบบ

ถ้าขณะที่มีการเปลี่ยนแปลง คุณสมบัติของระบบเปลี่ยนไปโดยสม่ำเสมอทั่วระบบ และเปลี่ยนไปจากสมดุลน้อยมาก (infinitesimally from equilibrium) กระบวนการนี้เรียกว่า กระบวนการผันกลับหรือกระบวนการย้อนกลับ (reversible process) ซึ่งอาจให้ความหมาย ในรูปที่เกี่ยวกับพิศทางที่สามารถผันกลับได้โดยไม่มีอนามัยมีการเปลี่ยนแปลงหรือความแตกต่างในพิศทางไปและพิศทางย้อนกลับมาสู่จุดเดิม ถ้าพิศทางไม่สามารถย้อนกลับได้ โดยมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยของระบบ (infinitesimal change) กระบวนการนี้เรียกว่า กระบวนการไม่ผันกลับหรือกระบวนการย้อนกลับไม่ได้ (irreversible process) คำว่าผันกลับ และไม่ผันกลับจะพบในอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 แท้จริงแล้วกระบวนการที่ไม่ผันกลับ ในอุณหพลศาสตร์มิได้หมายความว่าระบบจะสามารถกลับไปสู่สภาวะดั้งเดิมไม่ได้

กระบวนการผันกลับเป็นกระบวนการทางอุดมคติ ซึ่งเมื่อสาร (ก๊าซ) ในระบบ อุณหพลศาสตร์ถูกทำให้เปลี่ยนสภาวะด้วยกระบวนการย้อนกลับไปที่สภาวะเดิมแล้วสามารถนำสารนั้นเปลี่ยนกลับมาที่สภาวะเดิมได้ และขณะที่เปลี่ยนสภาวะต้องไม่ทำให้สิ่งแวดล้อมเปลี่ยนแปลง ในทางปฏิบัติกระบวนการผันกลับไม่มี

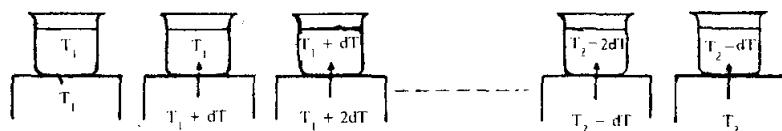
เพื่อความเข้าใจในกระบวนการผันกลับและกระบวนการไม่ผันกลับ พิจารณา ก๊าซที่บรรจุอยู่ในระบบอุกสูบที่มีลูกสูบเคลื่อนที่ได้ ถ้าดันลูกสูบลงอย่างรวดเร็ว ความกดดัน อุณหภูมิและความหนาแน่นที่อยู่ภายใต้ลูกสูบจะมีค่ามากกว่าที่อื่น ๆ กระบวนการนี้ คือกระบวนการไม่ผันกลับ การอัดก๊าซอย่างผันกลับต้องทำให้ลูกสูบเคลื่อนที่ลงอย่างช้า ๆ เพื่อป้องกันการบีบปืนและเพื่อให้เวลาสำหรับความกดดันและอุณหภูมิมีค่าเท่า ๆ กัน ทุกจุด

สมมติว่าเราต้องการต้มน้ำในแก้วจากอุณหภูมิ  $T_1$  ไปเป็นอุณหภูมิ  $T_2$  ตามรูปที่ 1.3 เราทำโดยนำน้ำไปตั้งบนเตาไฟ ซึ่งเป็นกระบวนการไม่ผันกลับอย่างยิ่ง เพราะอุณหภูมิของเตาไฟสูงกว่าน้ำอย่างมาก และน้ำที่ก้นแก้วร้อนกว่าส่วนอื่น ๆ อีกด้วย



รูปที่ 1.3 การต้มน้ำอย่างไม่ผันกลับ

วิธีที่จะให้ความร้อนกับน้ำในแก้วอย่างผันกลับ ทำได้โดยหากน้ำเป็นจำนวนมากที่มีอุณหภูมิดังนี้  $T_1 + dT$ ,  $T_1 + 2dT$ , ...,  $T_2 - dT$ ,  $T_2$  ตามรูปที่ 1.4 ภาชนะดังกล่าวต้องบรรจุน้ำที่มีขนาดใหญ่ เพื่อว่าเมื่อมีการถ่ายเทความร้อนให้แก่น้ำในแก้วแล้วจะไม่ทำให้อุณหภูมิของน้ำในภาชนะเหล่านั้นเปลี่ยนแปลงไป ภาชนะดังกล่าวเรียกว่า แหล่งความร้อน (heat reservoirs) เรานำแก้วน้ำที่มีอุณหภูมิ  $T_1$  ไปวางบนแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิ  $T_1 + dT$  จะกระทั้งเกิดสมดุลความร้อน ทำให้น้ำในแก้วมีอุณหภูมิ  $T_1 + dT$  และยกไปวางบนแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิ  $T_1 + 2dT$  จะกระทั้งเกิดสมดุลความร้อนอีกครั้ง ทำให้น้ำในแก้วมีอุณหภูมิ  $T_1 + 2dT$  ต่อจากนั้นก็ทำให้น้ำมีอุณหภูมิเปลี่ยนไปเรื่อยๆ จนกระทั้งน้ำมีอุณหภูมิสุดท้ายเป็น  $T_2$  ตามที่ต้องการ วิธีนี้มีการแลกเปลี่ยนความร้อนเกิดขึ้นจากอุณหภูมิของแหล่งความร้อนกับแก้วน้ำ น้ำจะต้องอยู่ในสภาวะสมดุลตลอดเวลา กระบวนการนี้จึงเป็นอย่างผันกลับ



รูปที่ 1.4 การต้มน้ำอย่างผันกลับ

## 1.2 สมการสภาวะ (equation of state)

สมการสภาวะของสารเป็นความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรของระบบ (ความกดดัน ปริมาตรจำเพาะ และอุณหภูมิ) ซึ่งสารมีเนื้อเดียวกันตลอด (homogeneous substance) สมการสภาวะเขียนในเทอมทั่วไปได้ดังนี้

$$F(p, v, T) = 0 \quad \dots\dots\dots 1.1$$

หรืออาจเขียนในรูปพังก์ชันต่างๆ ดังสมการ

$$p = f_1(v, T) \quad \dots\dots\dots 1.2$$

โดยมี  $v, T$  เป็นตัวแปรอิสระ และ  $p$  ขึ้นอยู่กับตัวแปรอิสระเหล่านั้น

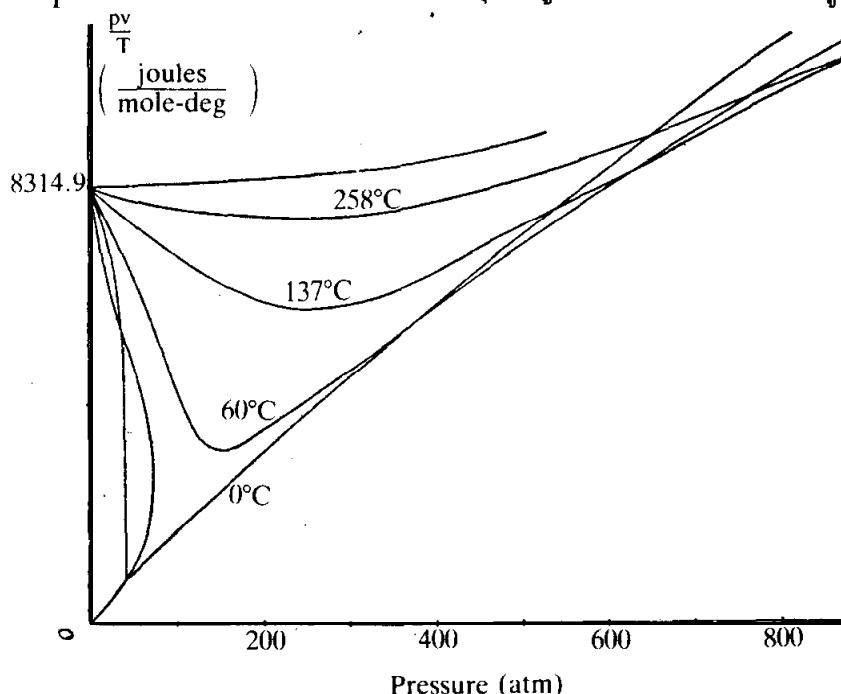
ในการองเดียวกัน จะได้

$$v = f_2(T, p) \quad \dots\dots\dots 1.3$$

$$T = f_3(p, v) \quad \dots\dots\dots 1.4$$

สมการทั้ง 4 นี้ แท้จริงก็คือสมการเดียวกัน จะแตกต่างกันก็เพียงการเปลี่ยนรูปตัวแปรอิสระและไม่อิสระเท่านั้น เนื่องจากแต่ละค่าของทั้ง 3 สมการ คือ ค่า  $p, v$  และ  $T$  จะบอกค่าของสภาวะของระบบ นั่นคือ แต่ละค่าก็เป็นสมการสภาวะของระบบ

1.2.1 สมการสภาวะของก๊าซอุดมคติ (equation of state of an ideal gas) จากการทดลองโดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ วัดความกดดัน ปริมาตร อุณหภูมิ และมวลของก๊าซ สำหรับปริมาตรนั้นเราใช้ปริมาตรจำเพาะโมลล์แทนปริมาตรจริง ( $v = \frac{V}{n}$ ) และรวบรวมข้อมูลที่ได้ที่อุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$  ค่าหนึ่งแล้วหาอัตราส่วนของ  $\frac{pv}{T}$  เขียนกราฟระหว่าง  $\frac{pv}{T}$  (แกนตั้ง) กับ  $p$  (แกนนอน) ที่อุณหภูมิต่างๆ จะได้กราฟดังรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 กราฟระหว่าง  $\frac{pv}{T}$  กับ  $p$

ผลจากการทดลองจะเห็นว่า กราฟดัดแกน  $\frac{pv}{T}$  ที่จุดเดียวกัน สำหรับก๊าซทุกชนิด และทุกอุณหภูมิตัวอย่าง เมื่อความกดดันเข้าใกล้ศูนย์บรรยายากาศ  $\frac{pv}{T}$  ที่จุดนี้จึงเรียกว่าค่าคงที่ของก๊าซสามัญ (universal gas constant) แทนด้วย  $R$

ตั้งนั้นที่ความกดดันต่ำๆ ก๊าซทุกชนิดจะมีสมการสภาวะดังนี้

$$\frac{pv}{T} = R \quad \dots\dots\dots 1.5$$

$$pv = RT \quad \dots\dots\dots 1.6$$

$$\text{หรือ } pV = nRT \quad \dots\dots\dots 1.7$$

สำหรับก๊าซอุดมคติมีนิยามได้ว่า “ที่ความกดดันและอุณหภูมิใด ๆ ก๊าซจะมีสมการสภาวะเป็น  $pv = RT$  เสมอ”



1.2.2 สมการสภาวะของกําชอื่น ๆ (other equations of state) จากสมการสภาวะของกําช  $PV = RT$  นั้นมีข้อบกพร่องในการนำไปใช้ กําลังคือใช้ได้กับกําซอุดมคติและกําซจริง (ซึ่งมีความกดดันต่ำ ๆ หรือมีอุณหภูมิสูง ๆ) บางชนิดเท่านั้น จึงได้มีการปรับปรุงทั้งทางทดลองและทางทฤษฎีเพื่อให้ได้มาซึ่งสมการสภาวะของกําซในรูปทั่วไป (ใช้ได้กับกําซทุกชนิดจริง ๆ) ต่อมาได้มีการสร้างสมการสภาวะของกําซจริงให้สมบูรณ์ขึ้นโดยใช้ได้กับกําซจริงทุกรูปแบบ ในปี ค.ศ.1873 (พ.ศ.2416) นักฟิสิกส์ชาวดัชเชือ วาน เดอ วาลส์ (van der Waals) ได้สร้างสมการสภาวะของกําซขึ้น เรียกว่า สมการสภาวะของ wan deo valss ซึ่งมีดังนี้

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad . \quad 1.9$$

สำหรับ  $a$  และ  $b$  นั้นเป็นค่าคงที่ของกําซแต่ละชนิดซึ่งจะแตกต่างไปตามชนิดของกําซ นั้นคือ  $a$  และ  $b$  ขึ้นอยู่กับชนิดของสาร ดังในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ค่าคงที่  $a$  และ  $b$  ในสมการของ wan deo valss เมื่อ  $P$  มีหน่วยเป็นนิวตัน/ $m^2$ ,  $v$  เป็น  $m^3/\text{กิโลกรัม-โมล}$ ,  $T$  เป็นเคลวิน,  $R = 8.31 \times 10^3$  จูลต่อกิโลกรัมโมล-องศา

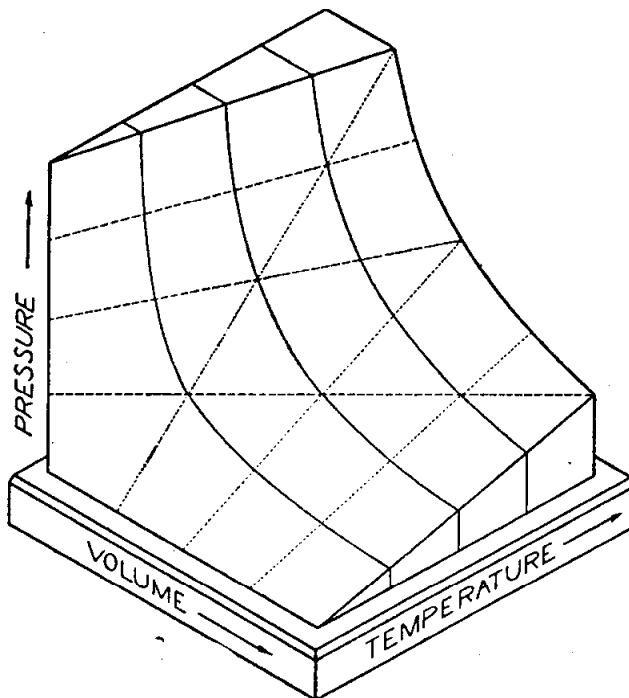
สาร	$a$ นิวตัน- $m^2/(กิโลกรัม-โมล)^2$	$b$ $m^3/\text{กิโลกรัม-โมล}$
He	$3.44 \times 10^{-3}$	0.0234
H <sub>2</sub>	24.x	0.0266
O <sub>2</sub>	138	0.0318
CO <sub>2</sub>	366	0.0429
H <sub>2</sub> O	5x0	0.0319
Hg	292	0.0055

### 1.3 ผิวพีวีที (p-v-T surfaces)

สมการสภาวะจะมีความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรทั้งสาม คือ ความกดดัน ปริมาตร จำเพาะ และอุณหภูมิ ถ้าเราเขียนค่าของตัวแปรทั้งสามให้ตั้งฉากซึ่งกันและกัน เราจะได้สมการที่เรียกว่า ผิวพีวีที ดังนั้น ผิวพีวีทีก็คือ ผิวที่เกิดจากการเขียนสมการสภาวะของสารที่ได้จากแกน  $p$ ,  $v$  และ  $T$  ซึ่งตั้งฉากซึ่งกันและกัน

สำหรับกําซอุดมคติจะมีผิวพีวีทีดังแสดงในรูปที่ 1.6 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า

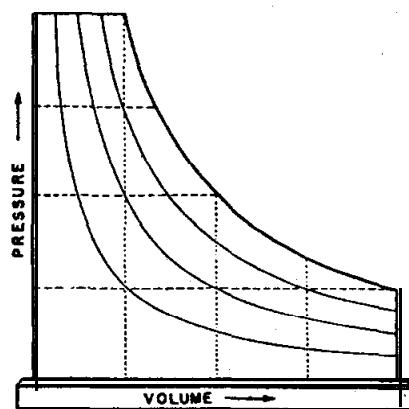
1. ทุก ๆ สภาวะสมดุลของกําซอุดมคติจะแทนด้วยคุณบันผิวพีวีที หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า ทุก ๆ จุดบนผิวพีวีทีจะแสดงสภาวะสมดุล
2. กระบวนการผันกลับจะแทนด้วยเส้น (lines) ต่าง ๆ บนผิวพีวีที



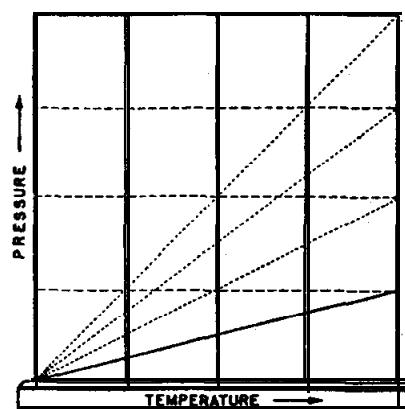
รูปที่ 1.6 ผิวพีวีทีของกําชອุณหภูมิ

ในรูปที่ 1.6 จะเห็นเส้นบนผิวพีวีทีซึ่งตัดกับผิวของระนาบที่ตั้งฉากทั้ง 3 แกน มีเส้นทึบ (full lines) ตัดกับระนาบ (plane) ซึ่งตั้งฉากกับแกนอุณหภูมิ (temperature axis) การเปลี่ยนแปลงแบบนี้อุณหภูมิกคงที่เรียกว่า **isothermal process** เส้นที่เป็นจุด (dotted lines) ตัดกับระนาบที่ตั้งฉากกับแกนปริมาตรการเปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาตรคงที่ เรียกว่า **isometric process** และเส้นประ (dashed lines) ตัดกับระนาบที่ตั้งฉากกับแกนความกดดัน แทนการเปลี่ยนแปลงเมื่อความกดดันคงที่ เรียกว่า **isobaric process**

จากรูปที่ 1.6 ถ้าคิดเพียง 2 ระบบจะได้ 2 รูป คือ รูปที่ 1.7 และรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.7 ผิวพื้นที่บันระนาบ p-v



รูปที่ 1.8 ผิวพื้นที่บันระนาบ p-T

#### 1.4 งาน (work)

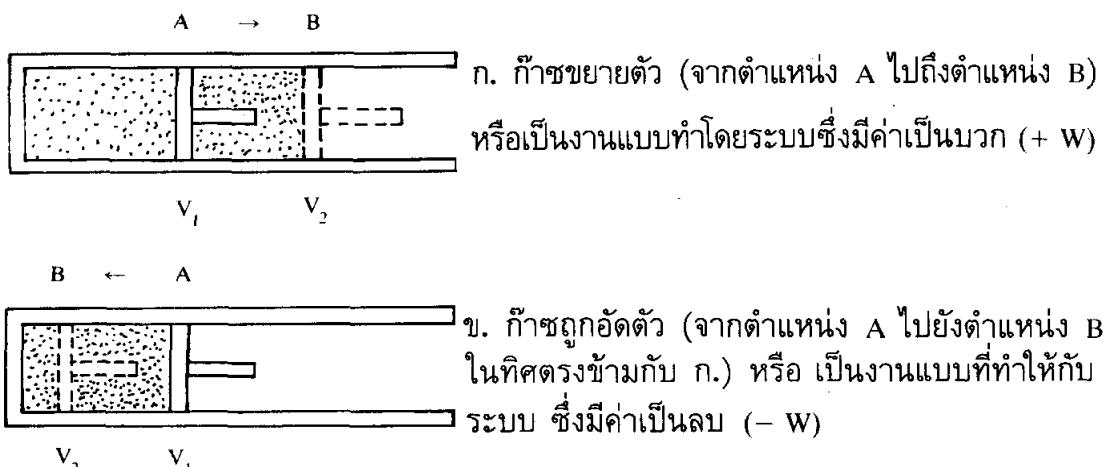
งานมักจะมีความหมายว่าเป็นแรง  $F$  ที่ทำให้ระบบเกิดการเคลื่อนที่เป็นระยะทาง  $dx$  และการเคลื่อนที่ของระบบจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางของแรง นั่นคือ

$$\text{อัล} W = F dx \quad \dots\dots\dots 1.20$$

เมื่อ อัล  $W$  = งาน,  $F$  = แรง และ  $dx$  = ระยะทางในทิศทางของแรง

ส่วนงานในอุณหพลศาสตร์เป็นผลของการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ถ้าระบบทั้งระบบมีแรงกระทำต่อสิ่งแวดล้อมแล้วเกิดการเคลื่อนที่ งานที่ทำโดยระบบนี้ก็คือ งานภายนอก (external work) เช่น ก้าชที่บันรัฐอยู่ในระบบออกสูบที่มีความกดดันสูงมากกว่า แรงดันที่ก้าชขยายตัวจะดันให้ออกสูบเคลื่อนที่ ระบบจะทำงานภายนอกต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังมีงานที่เกิดขึ้นเนื่องจากบางส่วนของระบบกระทำต่อส่วนอื่นของระบบ เรียกว่า งานภายใน (internal work) การกระทบกันระหว่างโมเลกุลหรืออิเล็กตรอนทำให้เกิดงานภายในขึ้น งานภายในไม่มีบทบาทมากนักในวิชาอุณหพลศาสตร์ งานที่ทำให้เกิดการกระทบกันระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมเท่านั้นที่มีความหมาย งานที่ทำโดยระบบหรืองานที่ออกจากระบบ (work done by a system) จะมีเครื่องหมายบวก (+  $W$ ) และงานที่ทำให้กับระบบหรืองานที่ใส่เข้าไปในระบบ (work done on a system) จะมีเครื่องหมายลบ (-  $W$ ) ดังแสดงในรูปที่ 1.9

ให้  $W$  แทนงานที่ทำโดยระบบ งานที่ใส่เข้าไปในระบบได้แก่ งานที่ให้แก่ปั๊ม เครื่องอัดลม งานที่ออกจากระบบได้แก่ งานที่เกิดจากกังหันไอน้ำ กังหันก๊าซ



รูปที่ 1.9 แสดงชนิดของงานที่เกิดขึ้น

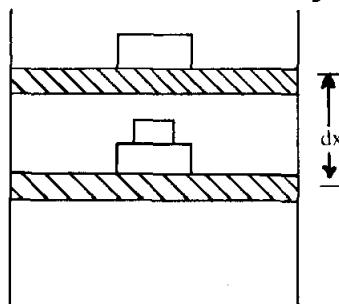
หน่วยของงาน ดังได้กล่าวมาแล้วว่า งานที่เกิดจากระบบ เช่น งานที่เกิดจากการขยายตัวของก๊าซดันลูกสูบเคลื่อนที่ออกไปเป็นงานบวก ส่วนงานที่ให้แก่ระบบ เช่น งานที่ทำต่อลูกสูบอัดก๊าซเป็นงานลบ ดังนั้น งานบวกหมายถึงพลังงานที่ออกจากระบบ และงานลบหมายถึง พลังงานที่ใส่ให้แก่ระบบ

จากคำนิยามของงานจะได้ว่า งาน คือ ผลคูณของแรงหนึ่งหน่วย (หนึ่งนิวตัน) กระทำเป็นระยะทางหนึ่งหน่วย (หนึ่งเมตร) หน่วยของงานในหน่วยเอสโตร คือ จูล (Joule) ดังนั้น

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N.m}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N.m}$$

พิจารณาระบบที่มีก๊าซบรรจุอยู่ในระบบอกรสูบและมีลูกสูบติดอยู่ ลูกสูบมีพื้นที่หน้าตัดเท่ากับ  $A$  ซึ่งเคลื่อนที่ได้คลื่อนในระบบอกรสูบ ดังรูปที่ 1.10 เมื่อเราดูหน้าก้อนเล็ก ๆ หนึ่งก้อนออกจากลูกสูบ จะทำให้ลูกสูบเคลื่อนที่สูงขึ้น เป็นระยะทาง  $dx$  คำนวน ทางานที่เกิดจากระบบได้ดังนี้



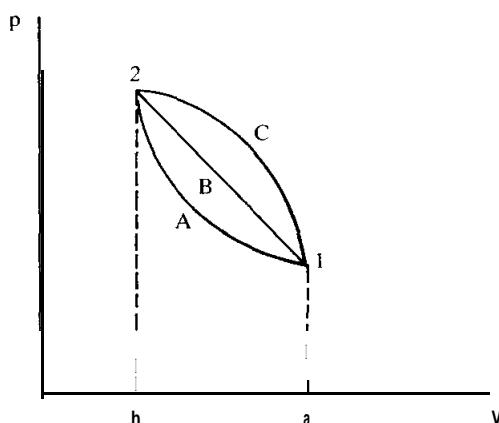
$p$  คือ ความกดดันของก๊าซที่บรรจุอยู่ในระบบอกรสูบ ดังนั้น

รูปที่ 1.10 งานที่เกิดขึ้น



เมื่อ  $W_2$  เป็นงานที่ทำในระหว่างกระบวนการอัดจากสภาวะ 1 ไปยังสภาวะ 2 ดูจาก p – V diagram จะเห็นว่าพื้นที่ภายใต้เส้นโค้ง 1–2 คือ พื้นที่  $a12ba$  ซึ่งเป็นงานที่ทำในระหว่างกระบวนการอัดนี้ ปริมาตรของระบบภายในหลังการอัดจะลดลง และพื้นที่  $a12ba$  จะแทนงานที่ใส่ให้กับระบบ แต่ถ้ากระบวนการเริ่มจากสภาวะ 2 ไปหาสภาวะ 1 ตามเส้นทางเดิม พื้นที่ภายใต้เส้นโค้งนี้คือ  $b21ab$  จะแทนงานที่ออกจากระบบ

### 1.5 งานขึ้นกับเส้นทาง (work depends on the path)



รูปที่ 1.12 p – V diagram

พิจารณา p – V diagram ตามรูปที่ 1.12 จะเห็นว่าระบบเปลี่ยนจากสภาวะ 1 ไปเป็นสภาวะ 2 ตามทางเดิน (paths) ได้หลายทาง หาก ทาง A, ทาง B และ ทาง C เนื่องจากพื้นที่ภายใต้เส้นโค้งของแต่ละเส้นทางจะแทนงานสำหรับแต่ละกระบวนการ ดังนั้น จึงเห็นได้ว่าจำนวนงานที่เกิดขึ้นในแต่ละกรณี นอกจากจะเป็นพังก์ชันของสภาวะเริ่มต้น และสภาวะสุดท้ายแล้ว ยังขึ้นอยู่กับทางเดินจากสภาวะหนึ่งไปสู่สภาวะอื่น ๆ ด้วย กล่าวได้ว่า งานเป็นพังก์ชันทางเดิน (path function) ซึ่งทางคณิตศาสตร์เรียก รพ ว่าเป็น ดิฟเพอเรนเชียลไม่นอน (inexact differential)

เรามีพังก์ชันจุดและพังก์ชันทางเดิน (point and path functions) หรือดิฟเพอเรนเชียล นันอนและไม่นอน (exact and inexact differentials) คุณสมบัติของอุณหพลศาสตร์ เป็นพังก์ชันจุด เพราะจุดที่กำหนดบนโค้งจะสามารถหารด้วยกันได้ ดังนั้นจึงมีค่า คุณสมบัติแต่ละชนิดของจุดนั้นคงที่ ดิฟเพอเรนเชียลของพังก์ชันจุดจึงเป็นดิฟเพอเรนเชียล นันอน การอินทิเกรตจึงเป็นแบบง่าย ๆ ดังนี้ คือ

$$\int_{1}^{2} dV = V_2 - V_1$$

เมื่อ  $V_2$  และ  $V_1$  เป็นปริมาตรที่สภาวะ 2 และสภาวะ 1 ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงของปริมาตรจะขึ้นอยู่กับสภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้ายเท่านั้น

งานเป็นพังก์ชันทางเดิน เพราะการหาค่าของงานได้จะต้องทราบทางเดินของสภาวะเริ่มต้นไปจนถึงสภาวะสุดท้าย ดิฟเฟอเรนเชียลของพังก์ชันทางเดินเป็นดิฟเฟอเรนเชียลไม่นេនอน ใช้สัญลักษณ์  $\int_1^2 \text{d}W$  (ส่วน d ใช้แทนดิฟเฟอเรนเชียลนេน) ดังนั้นจึงเขียนงานได้ดังนี้

$$\int_1^2 \text{d}W = \text{W}_2 \quad \dots \dots \dots 1.23$$

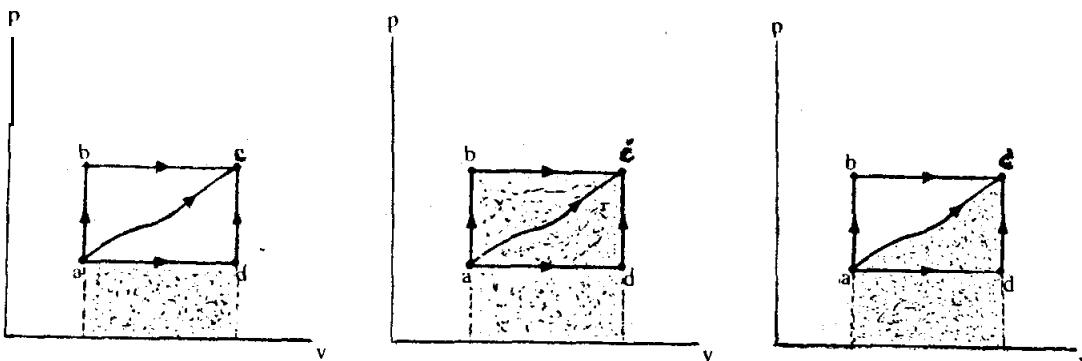
เมื่อหารงานด้วยจำนวนของสาร (มวลหรือจำนวนโมล) จะได้ค่าจำเพาะของงานคือ  $\delta w$  หรือ  $\text{w}_2$

$$\delta w = pdv \quad \dots \dots \dots 1.24$$

$$\text{w}_2 = \int_1^2 \delta w \quad \dots \dots \dots 1.25$$

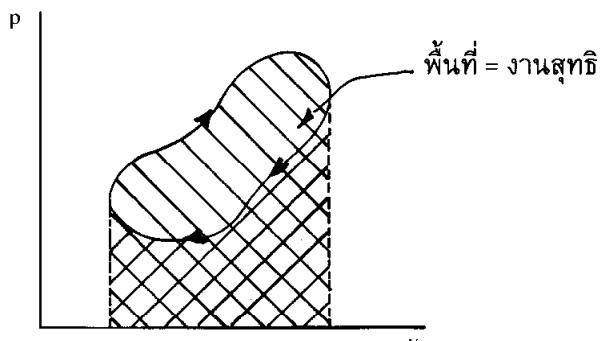
ถ้าจะให้เข้าใจความหมายยิ่งขึ้น ควรเขียน  $\text{w}_{2,A}$  แทนงานที่เกิดขึ้นในระหว่างการเปลี่ยนแปลงจากสภาวะ 1 ไปยังสภาวะ 2 ตามเส้นทางเดิน A (รูปที่ 1.12) ข้อควรสังเกตว่าคือ  $\text{w}_2$  นั้นเป็นงานที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของสภาวะจาก 1 ไปเป็น 2 เท่านั้น ไม่ใช่งานที่สภาวะ 1 หรืองานที่สภาวะ 2 ดังนั้นงานที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสภาวะ 1 ไปเป็นสภาวะ 2 จึงเขียน  $\text{w}_2 - \text{w}_1$  ไม่ได้

$$\int_1^2 \text{d}W \neq \text{w}_2 - \text{w}_1$$



รูปที่ 1.13 แสดงงานขึ้นกับเส้นทาง

จากภาพในรูปที่ 1.13 จะเห็นได้ว่า งานที่ได้มี 3 แบบด้วยกัน (เกิดจาก 3 เส้นทาง) งานแต่ละแบบมีค่าไม่เท่ากัน ระบบสามารถเปลี่ยนแปลงได้หลากหลายทาง (path) โดยเริ่มจากสภาวะเริ่มต้น a ไปยังสภาวะสุดท้าย c ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า งานเป็นปริมาณที่ขึ้นกับเส้นทาง



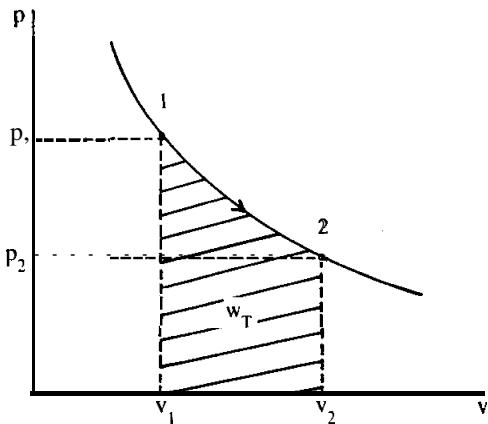
รูปที่ 1.14 งานสูบดูดจากการวนการวัฏจักร

กระบวนการวัฏจักร (cyclic process) มีความสำคัญในวิชาอุณหพลศาสตร์ กระบวนการวัฏจักรหมายถึง กระบวนการที่ระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบใดแบบหนึ่ง แล้วย้อนกลับมาสู่สภาพเริ่มต้น นั่นคือ สภาพะสุดท้ายจะเหมือนกับสภาพะเริ่มต้นหรือ คณสมบัติต่าง ๆ ของระบบกลับมาสู่จุดเริ่มต้น วัฏจักรประกอบด้วยกระบวนการอย่างน้อย ตั้งแต่สองกระบวนการขึ้นไป ตามรูปที่ 1.14 งานสูบดูด คือ งานที่ได้จากการลบด้วยงาน ที่ใส่ให้แก่ระบบ (คิดเครื่องหมายแล้ว) ซึ่งก็คือพื้นที่ที่ล้อมรอบด้วยเส้นที่แทนการเปลี่ยนแปลง ครอบคลุมนั่นเอง

### 1.6 งานของระบบที่เป็นก้าชอุดมคติ

คำนวณงานจากการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการต่าง ๆ แบบผังกลับ เมื่อ ระบบเป็นก้าชอุดมคติดังต่อไปนี้

1.6.1 งานจากกระบวนการเมื่ออุณหภูมิกันที่ การณ์ที่ก้าชอุดมคติขณะขยายตัว ได้สัมผัสกับสิ่งแวดล้อมซึ่งเป็นตัวนำความร้อน ณ อุณหภูมิกันที่ ก้าชก็จะมีอุณหภูมิกันที่ด้วย การขยายตัวแบบนี้เรียกว่า การขยายตัวเมื่ออุณหภูมิกันที่

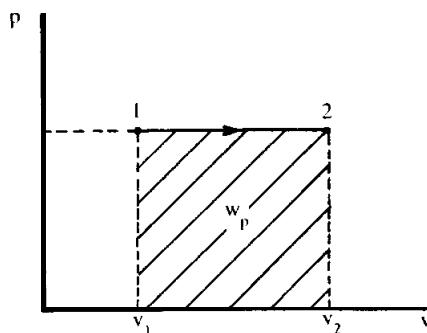


รูปที่ 1.15 งานภายใต้กระบวนการเมื่ออุณหภูมิกันที่



1.6.3 งานจากกระบวนการเมื่อความกดดันคงที่ จะเห็นงานเกิดขึ้นภายใต้เส้น 1-2 เมื่อความกดดันคงที่ตามรูปที่ 1.17 ดังนั้นเราจะหานา้ได้จากการสมการ

$$\begin{aligned} {}_1w_2 &= \int_1^2 pdv \\ &= \int_{v_1}^{v_2} pdv \\ {}^w_p &= {}_1w_2 = p(v_2 - v_1) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots 1.29$$

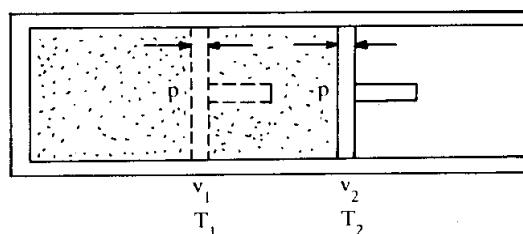


รูปที่ 1.17 งานในกระบวนการเมื่อความกดดันคงที่

สำหรับงานจากกระบวนการเมื่อความร้อนคงที่จะได้กล่าวเมื่อได้เรียนกฤษฎณ์พลศาสตร์ข้อที่ 1 ในบทที่ 2 ต่อไป

## 1.7 สัมประสิทธิ์การขยายตัวตามบาก์ และการอัดตัว

1.7.1 สัมประสิทธิ์การขยายตัวตามบาก์ (coefficient of cubical expansion) เป็นอัตราส่วนการขยายตัวของวัตถุต่อปริมาตรเดิม เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นหนึ่งองศา ณ ความกดดันคงที่ ใช้สัญลักษณ์  $\beta$



รูปที่ 1.18 ระบบอุกสูบ

วัตถุมีปริมาตร  $V_1$  ณ อุณหภูมิ  $T_1$  และขยายตัวจนมีปริมาตร  $V_2$  ณ อุณหภูมิ  $T_2$  ดังรูปที่ 1.18 จะเห็นว่าเมื่อระบบขยายตัวแล้ว ความกดดัน ( $p$ ) ของระบบไม่เปลี่ยนแปลง (เท่ากับ  $p$  ก่อนขยายตัว) นั่นคือ  $p$  คงที่ ดังนั้นจะได้ว่า อัตราส่วนของปริมาตรที่เปลี่ยนไปของวัตถุ ต่อหนึ่งหน่วยอุณหภูมิ ณ ความกดดันคงที่ ก็คือ  $\beta$

ค่าเฉลี่ยของสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามบาร์ก์ คือ  $\frac{\text{ปริมาตรที่เปลี่ยน}/\text{ปริมาตรเดิม}}{\text{o}\text{ุณหภูมิที่เปลี่ยนไป}}$

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

เมื่อความกดดันคงที่ จะได้

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{dV}{VdT} = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \\ &= \frac{1}{V} \frac{(dV)_p}{(dT)_p} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

ค่าจำเพาะ

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

1 . 3 0

$$\therefore \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \beta V$$

สำหรับแก๊ซอุดมคติ

$$\because PV = RT$$

$$V = \frac{RT}{P}$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P}$$

$$\therefore \beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{R}{P}$$

$$\text{นั่นคือ } \beta = \frac{1}{T}$$

.....1.31

จะเห็นว่า  $\beta$  ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิอย่างเดียว โดยเท่ากับส่วนกลับของอุณหภูมิสมบูรณ์

1.7.2 การอัดตัว (compressibility) เป็นอัตราส่วนของวัตถุต่อปริมาตรเดิม เมื่อความกดดันเปลี่ยนไป ณ อุณหภูมิคงที่ ใช้สัญลักษณ์  $K$

$$\begin{aligned} \bar{K} &= - \frac{V_2 - V_1}{V_1(p_2 - p_1)} \\ &= - \frac{dV}{Vdp} \end{aligned}$$

เมื่ออุณหภูมิคงที่ เรียกว่า Isothermal compressibility (K)

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

ค่าจำเพาะ         $K = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$  ..... 1.32

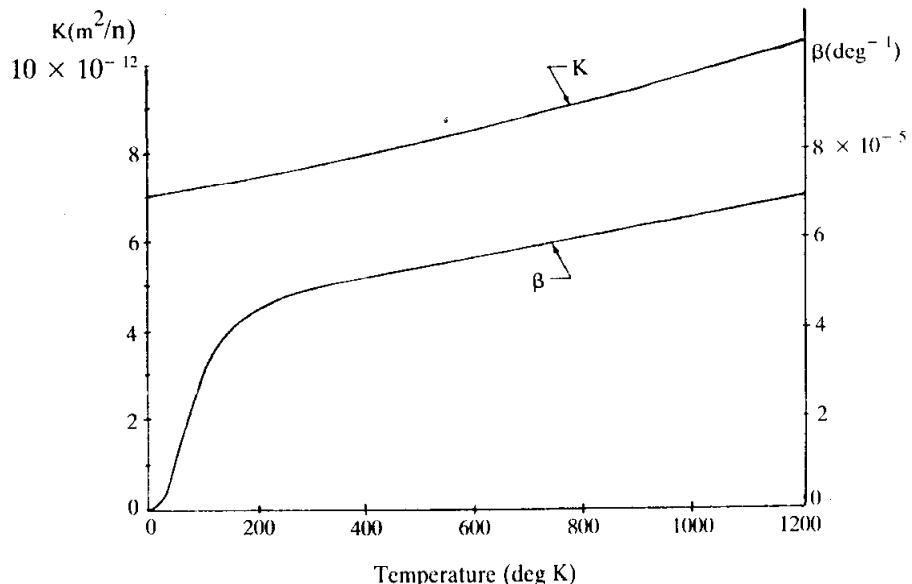
$$\therefore \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -Kv$$

เครื่องหมายลบในสมการแสดงให้เห็นว่า ปริมาตรของวัตถุลดลงอันเนื่องจากการเพิ่มความกดดัน จึงเป็นค่าลบของเทอม  $\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)$  โดยมี  $v$  เป็นลบ (-) และ  $pv$  เป็นบวก (+) ดังนั้นค่าของ  $K$  จึงมีค่าเป็นบวกเสมอ จากการพิจารณาสมการจะได้ว่า หน่วยของ  $K$  จะเป็นสัดส่วนของผันกับหน่วยของความกดดัน ในหน่วยเอสโตร์ค  $K$  จะเป็นตารางเมตรต่อนิวตัน

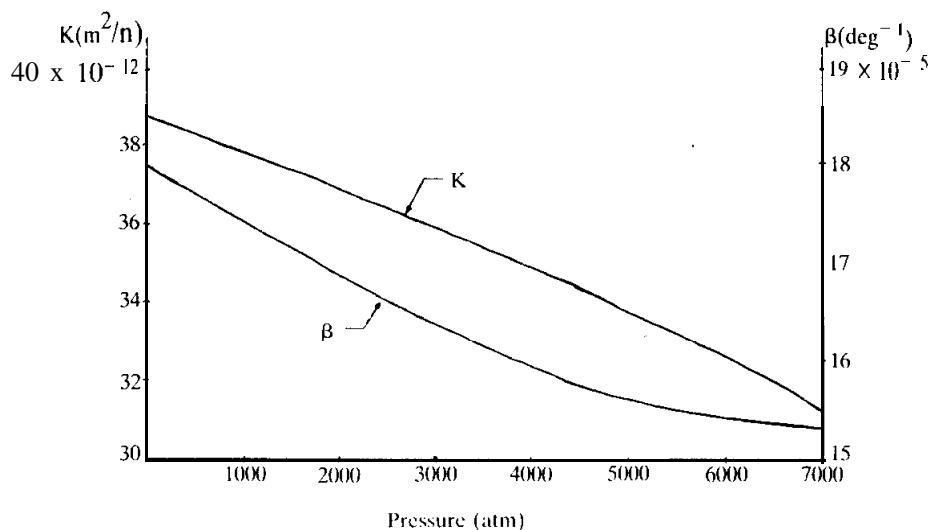
สำหรับแก๊สอุดมคติ

$$K = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( -\frac{RT}{p^2} \right) = \frac{1}{p}$$
 ..... 1.33

ค่า  $\beta$  และ  $K$  ของของแข็งและของเหลวไม่สามารถคำนวณได้จากสมการสภาวะแต่สามารถวัดได้จากการทดลอง ดังรูปที่ 1.19 และ 1.20 ตามลำดับ



รูปที่ 1.19 K และ  $\beta$  ของทองแดง ที่ความกดดันคงที่ 1 บรรยากาศ



รูปที่ 1.20 K และ  $\beta$  ของปาราที่อุณหภูมิคงที่ 0°C

สมมติให้  $x, y$  และ  $z$  เป็นตัวแปรทั้งสาม ความสัมพันธ์ของตัวแปรเหล่านี้ในรูปที่ว่าไปทางอุณหพลศาสตร์ จะเป็นไปตามสมการ

$$F(x, y, z) = 0$$

ถ้าให้  $y$  และ  $z$  เป็นตัวแปรอิสระ คือ  $x$  เป็นตัวแปรขึ้นกับค่า  $y$  และ  $z$  เขียน  $x$  ในรูปของฟังก์ชันได้ดังนี้

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

และเขียนในรูปของอนุพันธ์ย่อย (partial derivatives) ดังนี้

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

ในทำนองเดียวกัน  $y = f_2(x, z)$

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

แทนค่าสมการ  $dy$  ลงในสมการ  $dx$  เพื่อกำจัด  $dy$  ออกไป แล้วรวมรวมสัมประสิทธิ์ของ  $dx$  และ  $dz$  จะได้ว่า

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

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

.....\*

กำหนดให้  $dz = 0$  และ  $dx \neq 0$  สมการข้างบนจะเหลือ

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

จะได้ว่า      จะได้ว่า  $\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}$  ..... 1.34

และถ้ากำหนดให้  $dx = 0$  และ  $dz \neq 0$  สมการข้างบนจะเหลือ

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = 0 \quad \dots\dots\dots 1.35$$

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

หรือ       $\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \quad \dots\dots\dots 1.36$

สมการ (1.34) ถึง (1.36) ใช้มาทางอุณหพลศาสตร์ ถ้าระบบเป็นกําชเราจะมีตัวแปร 3 ตัว คือ  $p, v, T$  ถ้าเป็นกําชอุดมคติให้  $x = p, y = v$  และ  $z = T$  ดังนั้น

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

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

สมการ (1.34) จะเป็น

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

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

เมื่อแทนค่าทางซ้ายมือของสมการ (1.36) จะได้เท่ากับค่าทางขวา มีอยู่

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v &= \left( - \frac{RT}{v^2} \right) \left( \frac{R}{p} \right) \left( \frac{v}{R} \right) \\ &= - \frac{RT}{pv} \\ &= - 1 \end{aligned}$$

สำหรับสมการของวนเดอวัลส์เป็นสมการกำลังสามของ  $v(v^3)$  สามารถแก้สมการหาค่าของ  $p$  ได้ ดังนี้ในการคำนวณ  $\beta$  และ  $K$  ก็ใช้สมการ (1.34) และ (1.36) ซึ่งจะหาได้ดังนี้

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}$$

เนื่องจาก

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

เราได้

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b}$$

$$\text{และ } \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = - \frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

สำหรับก้าววนเดอวัลส์

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{Rv^2(v - b)}{RTv^3 - 2a(v - b)^2}$$

$$K = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{v^2(v - b)^2}{RTv^3 - 2a(v - b)}$$

..... 1.37

..... 1.38

นอกจานี้เรายังสามารถหาได้ในรูปของ  $\beta$  และ  $K$  ได้ดังนี้

จาก  $F(p, v, T) = 0$

เราให้  $v = f(T, p)$

$$\therefore dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

จาก  $dw = pdv$

$$\text{แทนค่า } dv \text{ จะได้ } dw = p \left[ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp \right]$$

$$\therefore \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \beta v$$

$$\text{และ } \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = - Kv$$

$$\therefore dw = p[(\beta v)dT + (-Kv)dp]$$

$$dw = pv(\beta dT - Kdp)$$

..... 1.39

..... 1.40

สำหรับก้าวอุดมคติ ซึ่งมี  $\beta = \frac{1}{T}$  และ  $K = \frac{1}{p}$  แทนค่าลงในสมการ (1.40) จะได้งาน

$$dw = pdv = RdT - vdp$$

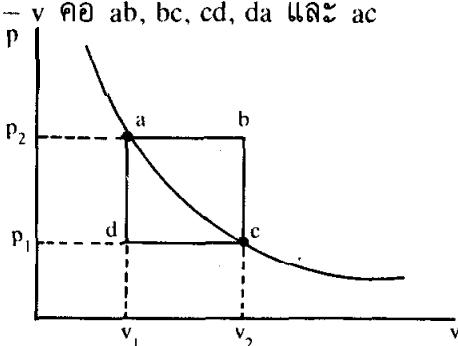
$$\therefore pdv + vdp = RdT$$

## สรุป

วิชาอุณหพลศาสตร์เป็นวิชาที่กล่าวถึงงานและความร้อนซึ่งเป็นพลังงานและการแลกเปลี่ยนกัน ระบบหมายถึงสารที่อยู่ภายในผิวปิดและมีมวลคงที่ สิ่งที่อยู่นอกระบบคือสิ่งแวดล้อม ระบบมี 3 อย่าง คือ ระบบโดดเดียว ระบบปิด และระบบเปิด สภาวะของระบบ เป็นค่าแน่นอนที่วัดได้จากการทดลอง ปริมาณดังกล่าวเรียกว่าตัวแปรของสภาวะหรือคุณสมบัติหรือแกนอุณหพลศาสตร์ ได้แก่ ความกดดัน อุณหภูมิ และความหนาแน่น ระบบอยู่ในสมดุลทางอุณหพลศาสตร์จะต้องมี 3 สมดุล คือ สมดุลความร้อน สมดุลกําล และสมดุล ทางเคมี คุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์มี 2 ชนิด คือ คุณสมบัติอินเทนซีฟซึ่งไม่ขึ้นกับมวล ของระบบ และคุณสมบัติเอ็กซ์เทนซีฟซึ่งขึ้นกับมวลของระบบ การเปลี่ยนแปลง และทางเดินของสภาวะของระบบทำให้เกิดกระบวนการ ซึ่งมีกระบวนการผันกลับและกระบวนการ เมื่อผันกลับ สมการสภาวะของสารเป็นความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรของระบบ สมการสภาวะ ของกําชอุดมคติมีสูตร  $pv = RT$  และยังมีสมการสภาวะของวนเดอوالส์ ซึ่งใช้ได้กับกําชทุกชนิด ผิวพื้นที่เป็นผิวที่เกิดจากการเขียนสมการสภาวะของสารลงบนแกนพี, วี และที่ซึ่งตั้งฉาก ซึ่งกันและกัน ทำให้เกิด 3 กระบวนการ คือกระบวนการเมื่ออุณหภูมิคงที่ กระบวนการเมื่อปริมาตรคงที่ และกระบวนการเมื่อความกดดันคงที่ งานในอุณหพลศาสตร์เป็นผลของการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม งานที่ได้จากการจะมีเครื่องหมายบวก งานที่เสียให้กับระบบจะมีเครื่องหมายลบ งานขึ้นกับเส้นทางและเป็นพังก์ชันทางเดินซึ่งเป็น พังก์ชันไม่แน่นอน งานของระบบที่เป็นกําชอุดมคติให้จากการอินทิเกรต  $pdv$  ซึ่งงานที่เกิด จากการกระบวนการเมื่อปริมาตรคงที่จะไม่มีงานเกิดขึ้น สมประสงค์การขยายตัวตามบากเป็นอัตราส่วนของการขยายตัวของวัตถุต่อปริมาตรเดิม เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเท่าไหร่ ความ กดดันคงที่ และการอัดตัวหมายถึง อัตราส่วนของการขยายตัวของวัตถุต่อปริมาตรเดิม เมื่อความกดดันเปลี่ยนไป ณ อุณหภูมิคงที่ สำหรับกําชอุดมคติมี  $\beta = \frac{1}{T}$  และ  $K = \frac{1}{P}$  และสามารถหาได้ในรูปความสัมพันธ์ ของ  $\beta$  และ  $K$

## แบบฝึกหัดบทที่ 1

1. ความหนาแน่นของน้ำในหน่วยซีจีเอส (cgs units) มีค่า 1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จงคำนวณหาสิ่งต่อไปนี้
  - (ก) ความหนาแน่นในหน่วยเมตริกเอมเคเอส (mks units)
  - (ข) ปริมาตรจำเพาะในหน่วยลูกบาศก์เมตรต่อกิโลกรัม
  - (ค) ปริมาตรจำเพาะโมลในหน่วยเอมเคเอส
  - (ง) คำนวนแบบเดียวกับน้ำเมื่อระบบเป็นอากาศที่ภาวะมาตรฐาน (STP) ซึ่งมีความหนาแน่นเป็น 0.00129 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร กำหนดให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของอากาศเท่ากับ 29 นั้นคือมวลของอากาศ 1 กิโลกรัมมี mol หนักเท่ากับ 29 กิโลกรัม
2. ที่ภาวะมาตรฐาน จงหามวลของอากาศในห้องซึ่งมีขนาด  $10 \text{ เมตร} \times 10 \text{ เมตร} \times 3 \text{ เมตร}$  น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของอากาศเท่ากับ 29 (นั่นคือ มวลของอากาศ 1 กิโลกรัม = โมลหนักเท่ากับ 29 กิโลกรัม) จงคำนวนน้ำหนักของอากาศเป็นปอนด์
3. ในภาพแสดงกระบวนการของแก๊สอุดมคติซึ่งเกิดขึ้นทั้งหมด 5 แบบ ที่ได้จากระนาบ  $p - v$  คือ ab, bc, cd, da และ ac



ให้เขียนกระบวนการทั้ง 5 แบบ ใน  
ก) ระนาบ  $p - T$   
ข) ระนาบ  $T - v$

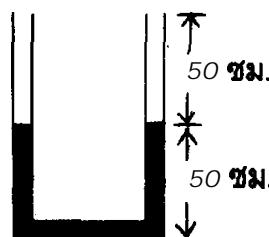
4. จากภาพในข้อ 3 ถ้า  $p_2 = 10 \times 10^5 \text{ นิวตันต่อตารางเมตร}$ ,  $p_1 = 4 \times 10^5 \text{ นิวตันต่อตารางเมตร}$ ,  $v_1 = 2.5 \text{ ลูกบาศก์เมตรต่อกิโลกรัมโมล}$  จงคำนวณหา
  - ก. อุณหภูมิ  $T$
  - ข. อุณหภูมิที่จุด b และ d
  - ค. ปริมาตรจำเพาะ  $v_2$
  - ง. ปริมาตร  $V$  ที่จุด a ถ้าระบบเป็นแก๊สไฮโดรเจนจำนวน 4 กิโลกรัมโมล
  - จ. มวลของออกซิเจนและปริมาตร  $v_1$  เท่ากับ 5 ลูกบาศก์เมตร

- ถังขนาด 0.5 ลูกบาศก์เมตร บรรจุก๊าซออกซิเจนที่ความกดดันสมบูรณ์ 150 บรรยากาศ อุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  ให้ออกซิเจนมีพฤติกรรมเหมือนก๊าซอุดมคติ ก) ถ้าม่วงในถังนั้นจะมี ก๊าซออกซิเจนอยู่กิกโลกรัม-โมล ข) หน้าที่นักออกซิเจนเป็นกิกโลกรัม ค) หน้าที่นักออกซิเจนเป็นปอนด์ ง) ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น  $500^{\circ}\text{C}$  จะทำความกดดัน จ) ที่อุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  จะต้องเอาออกซิเจนออกจากถังไปเท่าใด ความกดดันจะลดลงเป็น 15 บรรยากาศ
- ระบบออกซูบมีลูกสูบที่เคลื่อนที่ได้บรรจุก๊าซอุดมคติซึ่งมีความกดดัน  $p_1$  มีปริมาตร จำเพาะ  $v_1$  และอุณหภูมิ  $T_1$  ให้ความกดดันและปริมาตรจำเพาะเพิ่มขึ้นด้วยกันเพื่อ ว่าทุกขณะที่  $p$  และ  $v$  จะมีความสัมพันธ์ดังสมการ

$$p = kv$$

โดยมี  $k$  เป็นค่าคงที่ ก) จงหาค่าคงที่  $k$  ในเทอมของ  $p_1, T_1$  และ  $R$  ข) เขียนกราฟ แทนกระบวนการนี้ในระบบ  $p - v$  ค) จ豪อุณหภูมิเมื่อปริมาตรจำเพาะเป็น 2 เท่า ถ้า  $T_1 = 200$  เคลวิน

- ความกดดันมาตรฐาน 1 บรรยากาศ นิยามว่าเป็นความกดดันที่ทำให้ protox 76 เชนติเมตร ที่อุณหภูมิ  $0^{\circ}\text{C}$  และค่า  $g = 980.665$  เชนติเมตรต่อวินาที<sup>2</sup> ก) ถ้าม่วงทำใหม่ จึงต้องระบุอุณหภูมิและความเร่งเนื่องจากความโน้มถ่วงด้วย ข) จงคำนวณหาความ กดดันในหน่วยนิวตันต่อตารางเมตรที่ทำให้ protox 76 เชนติเมตร มีความหนาแน่น 13.6 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่  $g = 980$  เชนติเมตรต่อวินาที<sup>2</sup>
- หลอดแก้วรูปตัวยูดังในภาพมีพื้นที่หน้าตัดเท่ากันเท่ากับ 1 ตารางเซนติเมตร บรรจุ protox ประจำนั้นบำรุงมีเตอร์สูง 75 เชนติเมตรของprotox ถ้าเราปิดปลอด ด้านซ้ายที่ปลายบนแล้วต่อหลอดด้านขวาับเครื่องสูญญากาศ จงหาว่าระดับprotox ในหลอดด้านซ้ายจะลดลงเท่าใด ถ้าอุณหภูมิคงที่



- หลอดบรรจุก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ  $137^{\circ}\text{C}$  มีปริมาตรจำเพาะเท่ากับ 0.0700 ลิตรต่อกิโลกรัมโมล (ซึ่งเท่ากับ 0.0700 ลูกบาศก์เมตรต่อกิโลกรัมโมล) จงหาความกดดัน เป็นบรรยากาศจาก ก) สมการของก๊าซอุดมคติ ข) สมการของวนเดอ瓦ลล์ ค) คำนวณหาอัตราส่วนของ  $\frac{Pv}{T}$  ในหน่วยของจูลต่อกิโลกรัมโมลคงศักยภาพ

10. ไอ้น้ำที่ความกดดันคงที่ 20 บรรยากาศ ถูกใส่เข้าไปในระบบอุกสูบของเครื่องจักร ไอ้น้ำซึ่งของการเคลื่อนที่ของลูกสูบเท่ากับ 60 เซนติเมตร และลูกสูบมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 20 เซนติเมตร จงหางานที่ไอ้น้ำทำเป็นจูลต่อการเคลื่อนที่ 1 รอบ
11. น้ำ 1 กิโลกรัม เมื่อทำให้เป็นไอ้น้ำที่ความกดดันบรรยากาศจะมีปริมาตร 1.67 ลูกบาศก์เมตร จงคำนวณหางานที่ไอ้น้ำทำต่อความกดดันบรรยากาศ
12. ออกซิเจน 5 กิโลกรัม มีปริมาตร 10 ลูกบาศก์เมตร ที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน จงหางานที่ทำให้ปริมาตรลดลงเหลือ 5 ลูกบาศก์เมตร ก) ที่ความกดดันคงที่ ข) ที่อุณหภูมิคงที่ ค) จหาอุณหภูมิสุดท้ายในข้อ ก. ง) จหาความกดดันสุดท้ายในข้อ ข.
13. ก๊าซอุดมคิดมีจุดเริ่มต้นที่อุณหภูมิ  $T_1$  และความกดดัน  $p_1$  ขยายตัวอย่างผันกลับต้าน ลูกสูบจนมีปริมาตรเป็น 2 เท่าของปริมาตรเดิม อุณหภูมิของก๊าซเปลี่ยนไปขณะมีการขยายตัว เพื่อว่าทุกขณะ  $p = kv$  เมื่อ  $k$  มีค่าคงที่ ก) ให้เขียนการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการในระนาบ  $p - V$  ข) หางานที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการในระนาบ  $n, R, T_1$  และ  $p_1$
14. ก๊าซอุดมคิดมีความกดดันเริ่มแรกเป็น  $p_1$  และปริมาตรเป็น  $V_1$  ทำให้ร้อนที่ปริมาตรคงที่จนกระทั่งความกดดันเป็น 2 เท่า แล้วปล่อยให้ขยายตัวอย่างอุณหภูมิคงที่จนความกดดันลดลงมาเท่ากับความกดดันเดิม และถูกอัดที่ความกดดันคงที่จนมีปริมาตรเท่าเดิม ก) จงเขียนกระบวนการนี้ในระนาบ  $p - V$  และในระนาบ  $p - T$  ข) จงคำนวณงานสุทธิในการกระบวนการนี้ เมื่อ  $n = 2$  กิโลกรัมโมล  $p_1 = 2$  บรรยากาศ และ  $V_1 = 4$  ลูกบาศก์เมตร
15. ก) จงแสดงสมการหางานจำเพาะโมลาร์ของก๊าซwanเดอวัลส์ในการขยายตัวอย่างผันกลับที่อุณหภูมิคงที่  $T$  จากปริมาตรจำเพาะ  $v_1$  ไปเป็นปริมาตรจำเพาะ  $v_2$  ข) โดยการใช้ค่าคงที่ในตารางที่ 1.1 จงหางานเมื่อไอ้น้ำ 2 โมล ขยายตัวจากปริมาตร 30 ลูกบาศก์เมตร ไปเป็นปริมาตร 60 ลูกบาศก์เมตร ที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  ค) หางานสำหรับก๊าซอุดมคิด
16. สมการสภาวะของเคลอซิอุส คือ  $p(v - b) = RT$  ก) คำนวณสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามบาร์กและ การอัดตัวของสารที่มีสมการสภาวะแบบนี้ ข) จงพิสูจน์ว่า ถ้า  $a = 0$  และ ค่า  $\beta$  และ  $K$  สำหรับก๊าซwanเดอวัลส์ที่ได้ เช่นเดียวกับข้อ ก.
-

## ເລດທຳຕອບ

1. **n)**  $10^3 \text{ kg/m}^3$       **v)**  $10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$   
**c)**  $18 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg-mole}$   
**d)**  $1.29 \text{ kg/m}^3$ , **0.77**  $\text{m}^3/\text{kg}$ ,  $22.4 \text{ m}^3/\text{kg-mole}$
  2. **8.50 lbs**
  4. **n)** **300** K      **v)**  $T_b = 7.50 \text{ K}$ .  $T_d = 120 \text{ K}$   
**c)**  $6.25 \text{ m}^3/\text{kg-mole}$       **d)**  $10 \text{ m}^3$   
**e)** **64 kg**
  5. **n)**  $3.1 \text{ kg-mole}$       **v)** **98** kg  
**c)**  $215 \text{ lbs}$       **d)** **393** atm  
**e)** **2.8 kg-mole**
  6. **n)**  $k = \frac{p^2}{RT_1}$       **v)**  $800 \text{ K}$
  7. **v)**  $1.01 \times 10^5 \text{ N/m}^2$
  8. **25 cm**
  9. **n)**  $.480.4 \text{ atm}$       **v)** **506** atm  
**c)**  $8315, 8700 \text{ J/kg-mole-deg}$
  10. **3.8  $\times 10^4 \text{ J}$**
  11. **1.69  $\times 10^5 \text{ J}$**
  12. **n)**  $- 19.5 \times 10^4 \text{ J}$       **v)**  $- 27 \times 10^4 \text{ J}$   
**c)**  $150 \text{ K}$       **d)**  $7.8 \times 10^4 \text{ N/m}^2$
  13.  $\frac{3}{2} nRT_1$
  14. **3.1  $\times 10^5 \text{ J}$**
  15. **n)**  $w = RT \ln \left[ (v_2 - b)/(v_1 - b) \right] + a \left[ \left( \frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) \right]$   
**v)**  $21.4 \times 10^5 \text{ J}$       **c)** **21.5  $\times 10^5 \text{ J}$**
  16. **n)**  $\beta = \left( \frac{1}{T} \right) \left[ 1 - \left( \frac{b}{v} \right) \right], K = \left( \frac{1}{p} \right) \left[ 1 - \left( \frac{b}{v} \right) \right]$
-