

## บทที่ 2

# กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1

### 2.1 กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 (the first law of thermodynamics)

ในระหว่างปี พ.ศ.2383-2392 นักฟิสิกส์ ชื่อ เจฟฟูลัดทดลองเกี่ยวกับการไหลของความร้อนกับงานโดยอาศัยกฎการทรงพลังงาน (the principle of the conservation of energy) ผลสำคัญในการทดลองเรื่องนี้เพื่อแสดงว่า ปริมาณงานที่ต้องการเพื่อทำให้อุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้น จะไม่ขึ้นกับงานไม่ว่าจะเป็นงานแบบใดก็ตาม อุณหภูมิของระบบที่เปลี่ยนไป (ซึ่งเกิดจากงาน) ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงภายในของระบบด้วย มีการเปลี่ยนแปลงสภาวะของระบบเกิดขึ้นซึ่งเรียกว่าพลังงานภายใน (internal energy) มีสัญลักษณ์ว่า  $U$

สำหรับระบบที่มีความร้อนคงที่ กล่าวคือไม่มีความร้อนถ่ายเทเข้าหรือถ่ายเทออกจากระบบ (นั่นคือ  $Q = 0$ ) ปริมาณงานที่ทำให้แก่ระบบจะเท่ากับการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -W$$

เมื่อ  $U_2$  = พลังงานภายในที่สภาวะสุดท้าย

$U_1$  = พลังงานภายในที่สภาวะแรก

$W$  = งาน

การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในมีค่าเป็นบวก แสดงว่าพลังงานภายในของระบบเพิ่มขึ้น ถ้าระบบมีการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม (non adiabatic system) ความร้อนอาจถ่ายเทเข้าหรือออกจากระบบ งานที่ให้สำหรับการเปลี่ยนอุณหภูมิของระบบนี้จะไม่ใช่งานชนิดเดียวกับงานที่ให้สำหรับระบบที่มีความร้อนคงที่ ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในของระบบเกิดจากการถ่ายเทพลังงานในรูปของความร้อนกับงานที่ทำ ซึ่งจะเห็นได้ว่าเป็นไปตามกฎการทรงพลังงาน นั่นคือ

$$\Delta U = (-W) + Q$$

หรือ 
$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W$$

ดังนั้น กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 จึงกล่าวได้ว่า การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในเกิดจากงานที่ทำรวมกับความร้อนที่ถ่ายเท เขียนเป็นสมการได้ ดังนี้

$$dU = \delta Q - \delta W \quad \dots\dots\dots 2.1$$

เมื่อ  $\Delta U = U_2 - U_1$  = การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน  
 $Q$  = ปริมาณความร้อนที่ถ่ายเท  
 $W$  = งาน

เมื่อหารสมการ (2.1) ด้วย มวลหรือจำนวนโมล จะได้ค่าจำเพาะ ดังสมการ

$$du = \delta q - \delta w \quad \dots\dots\dots 2.2$$

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| ความร้อนที่ถ่ายเทให้แกระบบ  | $Q$ เป็น + |
| ความร้อนที่ถ่ายเทออกจากระบบ | $Q$ เป็น - |
| งานที่ได้จากระบบ            | $W$ เป็น + |
| งานที่ทำให้กับระบบ          | $W$ เป็น - |

ค่า  $U$ ,  $Q$  และ  $W$  เป็นพลังงาน มีหน่วยเป็น จูล (ในระบบเอสไอ)

พลังงานภายในขึ้นกับสภาวะของระบบ นั่นคือ เป็นฟังก์ชันของสภาวะของระบบเท่านั้น

ถ้าระบบเป็นกระบวนการวัฏจักรซึ่งไม่จำเป็นต้องผันกลับ เราจะได้การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในเป็นศูนย์ ( $U_2 = U_1 = 0$ ) และ  $Q = W$  นั่นคือ ความร้อนสุทธิ (net heat) ที่ถ่ายเทเข้าสู่ระบบ มีค่าเท่ากับงานสุทธิ (net work) ที่ได้จากระบบ เมื่อดูตามกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 แล้ว เราไม่สามารถสร้างเครื่องยนต์ที่ทำงานแบบครบรอบซึ่งแต่ละรอบสามารถทำงานให้ได้มากกว่าความร้อนที่ถ่ายเทเข้าไป เราเรียกเครื่องยนต์ชนิดนี้ว่า เครื่องยนต์เคลื่อนที่แบบเพอเพอชวลชนิดที่หนึ่ง (perpetual motion machine of the first kind) บางครั้งกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 จะกล่าวว่า เป็นไปไม่ได้ที่จะสร้างเครื่องยนต์เคลื่อนที่แบบเพอเพอชวลชนิดที่หนึ่ง

## 2.2 ความจุความร้อน (heat capacity)

เมื่อความร้อนถ่ายเทเข้าสู่ระบบหนึ่ง การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิอาจเกิดขึ้นได้หรือไม่ย่อมขึ้นอยู่กับกระบวนการ ถ้าระบบอยู่ภายใต้การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจาก  $T_1$  ไปเป็นอุณหภูมิ  $T_2$  ซึ่งการถ่ายเทของปริมาณความร้อน  $Q$  จะเป็นความจุความร้อนเฉลี่ยของระบบ (mean heat capacity) แทนด้วย  $\bar{C}$  ในกระบวนการดังกล่าว หมายความว่า เป็นอัตราส่วนระหว่างความร้อนที่ถ่ายเทเข้าสู่ระบบกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น นั่นคือ

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \quad \dots\dots\dots 2.3$$

ความจุความร้อนจะนิยมใช้สัญลักษณ์  $C$  มากกว่า  $\bar{C}$  ทั้ง  $Q$  และ  $(T_2 - T_1)$  ต่างมีปริมาณน้อย ๆ ดังนั้นอัตราส่วนนี้จึงอาจใช้ค่าลิมิต

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT} \quad \dots\dots\dots 2.4$$

$C$  ในระบบเอสไอ มีหน่วยเป็น จูลต่อองศา (J/K)

ความร้อนจำเพาะ (specific heat capacity) ของสาร มีสัญลักษณ์ว่า  $c$  หมายถึงค่าความจุความร้อนของระบบต่อมวลของระบบ เขียนได้ว่า

$$\begin{aligned} c &= \frac{C}{m} \\ &= \frac{dQ}{mdT} \\ &= \frac{dq}{dT} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots 2.5$$

ความร้อนจำเพาะโมลาร์ (molar specific heat capacity).  $c$  เขียนได้

$$\begin{aligned} c &= \frac{C}{n} \\ &= \frac{dQ}{ndT} \\ &= \frac{dq}{dT} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots 2.6$$

$c$  มีหน่วยเป็น จูลต่อกิโลกรัม-องศา หรือจูลต่อกิโลกรัมโมล-องศา

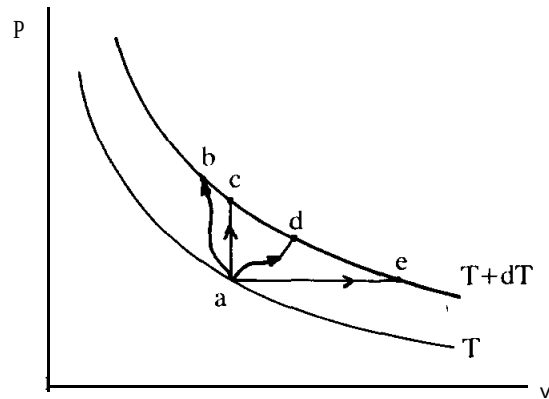
ปริมาณความร้อนทั้งหมด ( $Q$ ) ที่ถ่ายเทเข้าสู่ระบบเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก  $T_1$  เป็น  $T_2$  จะได้

$$\begin{aligned} Q &= \int dQ \\ &= \int_{T_1}^{T_2} C dT \end{aligned} \quad \dots\dots\dots 2.7$$

ถ้าสารมีมวล  $m$  และความร้อนจำเพาะ  $c$  จะได้

$$\begin{aligned} Q &= m \int_{T_1}^{T_2} dq \\ &= m \int_{T_1}^{T_2} c dT \end{aligned} \quad \dots\dots\dots 2.8$$

## ความร้อนขึ้นกับเส้นทาง



รูปที่ 2.1 ความร้อนขึ้นกับเส้นทาง

พิจารณารูปที่ 2.1 จะเห็นว่าที่สภาวะแรกของระบบ คือที่จุด a จะมีกระบวนการเกิดขึ้นได้ 4 แบบด้วยกันซึ่งจากอุณหภูมิ T ไปเป็นอุณหภูมิ  $T+dT$  จะได้เส้น ab, ac, ad และ ae ตามลำดับ

เนื่องจาก  $\delta q$  เป็นปริมาณความร้อนที่ขึ้นกับเส้นทางเช่นเดียวกับงาน ดังนั้น  $c = \frac{\delta q}{dT}$  ของแต่ละเส้นทาง จึงมีค่าได้ต่าง ๆ กันในแต่ละกระบวนการ อาจกล่าวได้ว่า ความร้อนจำเพาะของสารมีค่าได้อันันต์

เราสนใจความร้อนจำเพาะเพียง 2 เส้นทางเท่านั้น คือ เส้น ae และ ac เราเรียก ความร้อนจำเพาะในกระบวนการของระบบที่มีปริมาตรจำเพาะคงที่ว่า ความร้อนจำเพาะ ณ ปริมาตรคงที่ แทนด้วย  $c_v$  คือเส้น ac ส่วนเส้น ae เป็นเส้นที่แทนความร้อนจำเพาะในกระบวนการของระบบที่มีความกดดันคงที่เรียกว่า ความร้อนจำเพาะ ณ ความกดดันคงที่ แทนด้วย  $c_p$

### พิจารณาหา $c_v$

เนื่องจากปริมาตรจำเพาะ ( $v$ ) คงที่สำหรับกระบวนการนี้ เราได้  $dv = 0$  ตามกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1

$$\begin{aligned} du &= \delta q - \delta w \\ \text{แต่} \quad \delta w &= p dv \\ \therefore du &= \delta q - p dv \end{aligned}$$

และ  $dv = 0$

$$\therefore (du)_v = (dq)_v$$

$$\therefore c_v = \frac{(dq)_v}{(dT)_v}$$

$$\therefore c_v = \frac{(du)_v}{(dT)_v}$$

$$\text{หรือ } c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad \dots\dots\dots 2.9$$

### พิจารณาหา $c_p$

เนื่องจากความกดดัน (p) คงที่สำหรับกระบวนการนี้ เราจึงได้  $dp = 0$  เรานิยามคุณสมบัติเอนทาลปีขึ้นใหม่ เรียกว่า เอนทาลปี (enthalpy) ดังนี้

$$H = U + pV$$

และค่าจำเพาะเรียกว่า เอนทาลปีจำเพาะ คือ

$$h = u + pv$$

$$dh = du + pdv + vdp$$

เมื่อ p คงที่ จะได้

$$dh_p = du_p + pdv_p$$

$$= dq_p$$

$$\therefore (dh)_p = (dq)_p$$

$$\therefore c_p = \frac{(dq)_p}{(dT)_p}$$

$$\therefore c_p = \frac{(dh)_p}{(dT)_p}$$

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad \dots\dots\dots 2.10$$

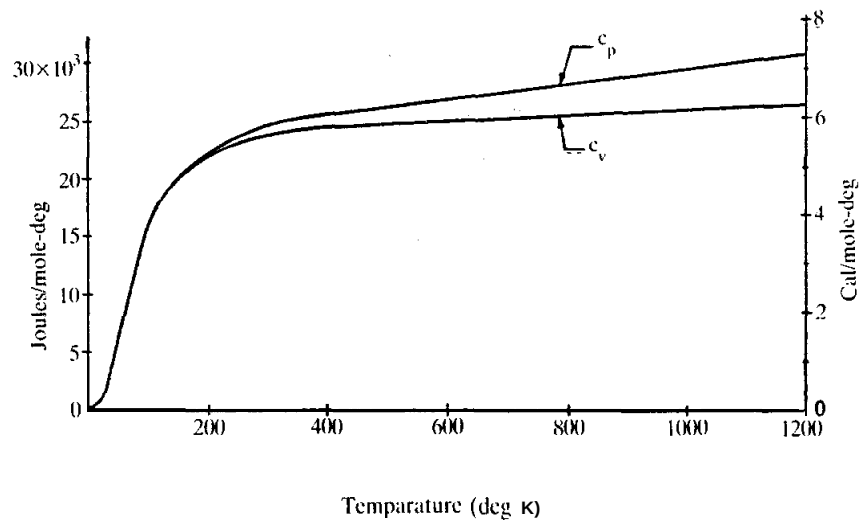
ความร้อนจำเพาะจะเหมือนกับคุณสมบัติของอุณหพลศาสตร์ซึ่งจะเปลี่ยนอย่างเห็นได้ตามอุณหภูมิและความกดดันของสาร สำหรับของเหลวและของแข็งแล้ว  $c_p$  และ  $c_v$  เกือบจะเท่ากันซึ่งในขณะของก๊าซนั้นต่างกัน ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 Typical values of Specific Heats

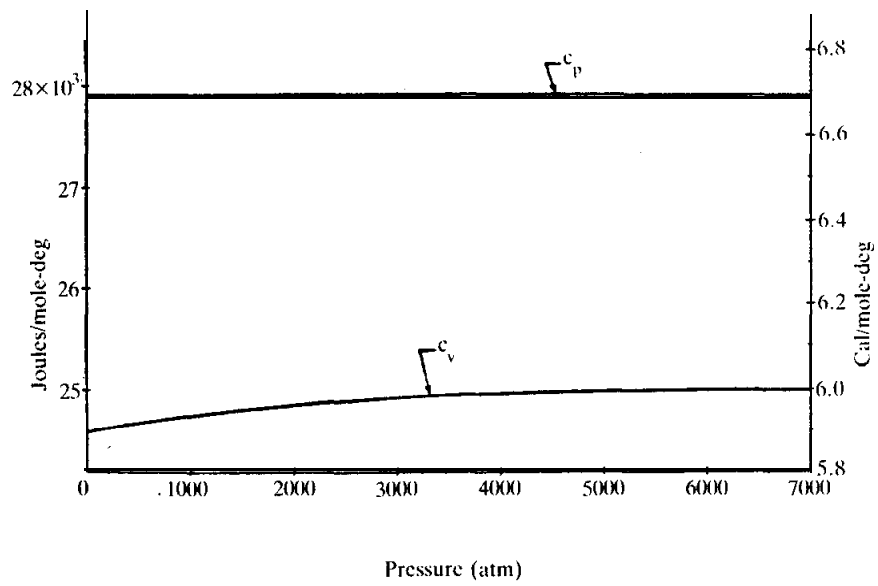
| Substance                          | $C_p$                               |                                       | $C_v$                               |                                       |
|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
|                                    | $\text{kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ | $\text{Btu/lbm} \cdot ^\circ\text{F}$ | $\text{kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ | $\text{Btu/lbm} \cdot ^\circ\text{F}$ |
| Solids ( $20^\circ\text{C}$ )      |                                     |                                       |                                     |                                       |
| Aluminum                           | 0.896                               | 0.214                                 |                                     |                                       |
| Copper                             | 0.383                               | 0.091                                 |                                     |                                       |
| Iron                               | 0.452                               | 0.108                                 |                                     |                                       |
| Silver                             | 0.234                               | 0.056                                 |                                     |                                       |
| Tungsten                           | 0.134                               | 0.032                                 |                                     |                                       |
| Brick                              | 0.84                                | 0.201                                 |                                     |                                       |
| Glass wool                         | 0.7                                 | 0.167                                 |                                     |                                       |
| Wood (pine)                        | 2.0                                 | 0.669                                 |                                     |                                       |
| Liquids ( $20^\circ\text{C}$ )     |                                     |                                       |                                     |                                       |
| Water                              | 4.18                                | 1.00                                  |                                     |                                       |
| Freon 12                           | 0.966                               | 0.231                                 |                                     |                                       |
| Ammonia                            | 4.8                                 | 1.15                                  |                                     |                                       |
| Engine oil                         | 1.9                                 | 0.45                                  |                                     |                                       |
| Mercury                            | 0.14                                | 0.033                                 |                                     |                                       |
| Ethylene glycol                    | 2.38                                | 0.57                                  |                                     |                                       |
| Gases (1 atm. $20^\circ\text{C}$ ) |                                     |                                       |                                     |                                       |
| Air                                | 1.005                               | 0.24                                  | 0.718                               | 0.1715                                |
| Hydrogen                           | 14.32                               | 3.42                                  | 10.17                               | 2.43                                  |
| Carbon dioxide                     | 0.846                               | 0.202                                 | 0.653                               | 0.156                                 |

เนื่องจากความร้อนจำเพาะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ จากรูปที่ 2.2 แสดงเส้น  $c_p$  และ  $c_v$  ของทองแดงซึ่งเป็นความร้อนจำเพาะโมลาร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ณ ความกดดัน 1 บรรยากาศ ในรูปจะเห็นว่าที่อุณหภูมิต่ำ ๆ เส้น  $c_p$  และ  $c_v$  จะทับกัน (เท่ากัน) และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เส้น  $c_p$  จะแยกออกจาก  $c_v$  โดยมีค่าสูงขึ้นในขณะที่  $c_v$  มีค่าเกือบจะคงที่ประมาณ  $3R$  คือ  $25 \times 10^3$  จูลต่อกิโกลกรัมโมล-องศา ซึ่ง  $c_v$  จะเป็นจริง สำหรับของแข็งเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ผู้ที่ทดลองในเรื่องนี้คือ Dulong และ Petit ซึ่งจะได้กล่าวในบทต่อไป

สำหรับรูปที่ 2.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงความกดดันต่างๆ ของ  $c_p$  และ  $c_v$  ของปรอทที่อุณหภูมิกงที่ สารทุกชนิดจะมีลักษณะเช่นนี้ การเปลี่ยนแปลงทางความกดดันจะน้อยกว่าการเปลี่ยนแปลงทางอุณหภูมิ

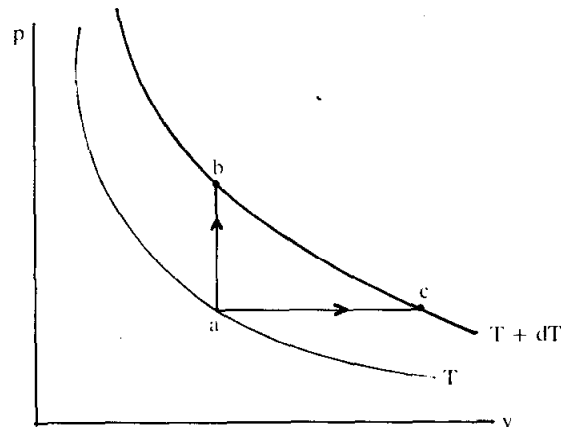


รูปที่ 2.2  $c_p$  and  $c_v$  for copper, as functions of temperature at a constant pressure of 1 atm.



รูปที่ 2.3  $c_p$  and  $c_v$  for mercury, as functions of pressure at a constant temperature of 0°C.

## 2.3 ความร้อนจำเพาะของก๊าซอุดมคติ



รูปที่ 2.4  $c_v$  และ  $c_p$  ของก๊าซอุดมคติ

เมื่อมีความร้อน ( $\delta q$ ) ถ่ายเทเข้าไปสู่ก๊าซโดยกระบวนการเมื่อปริมาตรจำเพาะคงที่ ซึ่งแทนด้วยเส้น  $ab$  ก๊าซจะมีปริมาตรคงที่ และอุณหภูมิเปลี่ยนจาก  $T$  เป็น  $T + dT$

$$\therefore c_v = \frac{(\delta q)_v}{(dT)_v}$$

$$\therefore (\delta q)_v = c_v (dT)_v$$

จากกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1

$$du = \delta q - p dv$$

ในเส้นทาง  $ab$  เมื่อ  $v$  คงที่ จะได้

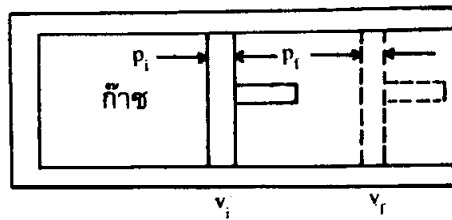
$$(du)_v = (\delta q)_v$$

$$\therefore (du)_v = c_v (dT)_v \quad \dots\dots\dots 2.11$$

$du$  นี้จะเหมือนกันสำหรับกระบวนการทั้งหลายในระหว่างเส้นอุณหภูมิคงที่ทั้งสองเส้น (อุณหภูมิเริ่มต้น  $T$  ไปเป็นอุณหภูมิ  $T + dT$ ) สมการ (2.11) คือค่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในสำหรับกระบวนการทั้งหลายนั่นเอง

ในเส้นทาง  $ac$  ซึ่งมีความกดดันคงที่ กระบวนการนี้คล้ายกับก๊าซที่บรรจุอยู่ในกระบอกสูบที่มีลูกสูบเคลื่อนที่ (ดูรูปที่ 2.5) ซึ่งถูกความกดดันภายนอกกระทำแล้วนำไปสัมผัสกับวัตถุที่มีอุณหภูมิ  $(T + dT)$  ขณะที่ความร้อนถ่ายเทไปสู่ก๊าซ ก๊าซจะขยายตัวด้วยความกดดัน  $p_1 = p_2$  จึงทำให้ความกดดันของก๊าซกับความกดดันภายนอกเท่ากัน ในกระบวนการนี้จึงมีงานเกิดขึ้นด้วย





รูปที่ 2.5 แสดงการขยายตัวของก๊าซในกระบอกสูบ

เมื่อ  $p$  คงที่  $\therefore c_p = \frac{(\bar{dq})_p}{(dT)_p}$

$\therefore (\bar{dq})_p = c_p (dT)_p$  ..... 2.12

สมการสถานะของก๊าซอุดมคติ  $PV = RT$

ดิฟเฟอเรนเชียลสมการ จะได้

$$pdv + vdp = RdT$$

$$\therefore p(dv)_p = R(dT)_p$$

แต่  $pdv = (\bar{dw})_p$

$$\therefore (dw)_p = p(dv)_p = R(dT)_p$$
 ..... 2.13

จากกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1

$$(du)_p = (\bar{dq})_p - (\bar{dw})_p$$
 ..... 2.14

แทนค่า สมการ (2.11), (2.12) และ (2.13) ลงในสมการ (2.14) จะได้

$$c_v dT = c_p dT - R dT$$

หารด้วย  $dT$  ตลอด

$$\therefore c_v = c_p - R$$

หรือ  $R = c_p - c_v$  ..... 2.15

จากสมการ (2.15) สำหรับก๊าซอุดมคติ จะได้ว่า  $c_p$  มากกว่า  $c_v$  เสมอ ค่า  $c_p$ ,  $c_v$  และ  $R$  ของก๊าซอุดมคติมีอยู่ในตารางที่ 2.2

## ตารางที่ 2.2

Properties of Ideal Gases at Low Pressures and Normal Room Temperature (20°C)

| Gas                                           | Molecular Weight | $c_p$      |          | $c_v$      |          | R             |        | $\gamma$ |
|-----------------------------------------------|------------------|------------|----------|------------|----------|---------------|--------|----------|
|                                               |                  | Btu/lbm.°F | kJ/kg.°C | Btu/lbm.°F | kJ/kg.°C | ft-lbf/lbm.°R | J/kg.K |          |
| <b>Air</b>                                    | 28.97            | 0.240      | 1.005    | 0.1715     | 0.718    | 53.35         | 287.1  | 1.40     |
| <b>Hydrogen, H<sub>2</sub></b>                | 2.016            | 3.42       | 14.32    | 2.43       | 10.17    | 767.0         | 4127   | 1.41     |
| Helium, He                                    | 4.003            | 1.25       | 5.234    | 0.75       | 3.14     | 386.3         | 2078   | 1.66     |
| Methane, CH <sub>4</sub>                      | 16.04            | 0.532      | 2.227    | 0.403      | 1.687    | 96.4          | 519.7  | 1.33     |
| Water vapor, H <sub>2</sub> O                 | 18.02            | 0.446      | 1.867    | 0.336      | 1.407    | 85.6          | 460.6  | 1.33     |
| Acetylene, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>      | 26.04            | 0.409      | 1.712    | 0.333      | 1.394    | 59.4          | 319.6  | 1.23     |
| <b>Carbon monoxide, CO</b>                    | 28.01            | 0.249      | 1.043    | 0.178      | 0.745    | 55.15         | 290.8  | 1.40     |
| Nitrogen, N <sub>2</sub>                      | 28.02            | 0.248      | 1.038    | 0.177      | 0.741    | 55.12         | 290.6  | 1.40     |
| Ethane, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>         | 30.07            | 0.422      | 1.767    | 0.357      | 1.495    | 51.3          | 276    | 1.18     |
| Oxygen, O <sub>2</sub>                        | 32.00            | 0.219      | 0.917    | 0.156      | 0.653    | 48.24         | 259.6  | 1.40     |
| Argon, Ar                                     | 39.94            | 0.123      | 0.515    | 0.074      | 0.310    | 38.65         | 208    | 1.67     |
| <b>Carbon dioxide, CO<sub>2</sub></b>         | 44.01            | 0.202      | 0.846    | 0.156      | 0.653    | 35.1          | 188.9  | 1.30     |
| <b>Propane, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>    | 44.09            | 0.404      | 1.692    | 0.360      | 1.507    | 35.0          | 188.3  | 1.12     |
| <b>Isobutane, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b> | 58.12            | 0.420      | 1.758    | 0.387      | 1.62     | 26.6          | 143.1  | 1.09     |

เราอาจหาความร้อนจำเพาะของก๊าซอุดมคติได้อีกวิธีหนึ่ง ดังนี้  
 เนื่องจากเป็นก๊าซอุดมคติ จึงมีสมการสถานะของก๊าซอุดมคติ คือ

$$pV = nRT$$

ดังนั้น พลังงานภายในและเอนทาลปีจะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิเท่านั้น จะได้ว่า

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

ถ้าความร้อนจำเพาะคงที่ จะได้

$$u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1)$$

และ 
$$h_2 - h_1 = c_p (T_2 - T_1)$$

สำหรับก๊าซที่ความกดดันต่ำ ๆ ค่าความร้อนจำเพาะจะคงที่ เราได้

$$dh = c_p dT$$

$$du = c_v dT$$

$$\therefore dh - du = (c_p - c_v) dT$$

แต่ 
$$dh = du + d(pv)$$

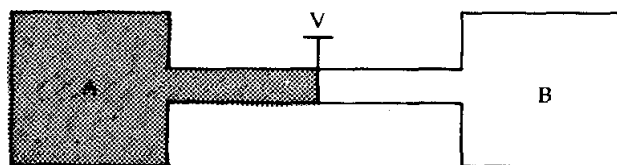
$$= du + R dT$$

$$\therefore R dT = dh - du = (c_p - c_v) dT$$

$$R = c_p - c_v$$

ดังนั้น ค่าคงที่ของก๊าซ (R) สามารถคำนวณได้จากผลต่างของความร้อนจำเพาะระหว่างความกดดันคงที่กับปริมาตรจำเพาะคงที่

## 2.4 พลังงานภายในของก๊าซจริง (internal energy of real gas)



รูปที่ 2.8 การทดลองของจูล

ในปี ค.ศ.1843 จูลได้ทำการทดลองเกี่ยวกับการขยายตัวอิสระ (free expansion) ของก๊าซ ซึ่งขยายเข้าไปในหลอดสุญญากาศ เพื่อแสดงว่าพลังงานภายในเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิอย่างเดียว ตามรูปที่ 2.6 ประกอบด้วยก๊าซที่บรรจุอยู่ในหลอด A ซึ่งต่อกับหลอดสุญญากาศ B โดยมีลิ้นปิด-เปิด v ให้ระบบอยู่ในสมดุลความร้อนโดยเปิดลิ้นให้ก๊าซในหลอด A ไหลเข้าไปในหลอด B จนกระทั่ง ความกดดันในหลอด A และหลอด B เท่ากัน จะพบว่า อุณหภูมิไม่เปลี่ยนแปลง ในระหว่างกระบวนการนี้หรือภายหลังกระบวนการนี้ และเนื่องจากไม่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ จูลจึงสรุปได้ว่าไม่มีการถ่ายเทความร้อนไปสู่ก๊าซและพบว่าไม่มีงานเกิดขึ้นด้วย

ดังนั้นในการขยายตัวอิสระของก๊าซ พบว่าไม่มีงานเกิดขึ้นและไม่มีการถ่ายเทความร้อนของระบบ และอุณหภูมิก็คงที่ด้วย นั่นคือ

$$W = 0 \text{ และ } Q = 0$$

จากกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 จึงสรุปได้ว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน แสดงว่า พลังงานภายในของก๊าซคงที่

$$U = Q - W = 0$$

จากการวัดจุดพบว่าอุณหภูมิก๊าซคงที่ ดังนั้นพลังงานภายในของก๊าซเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิอย่างเดียว

โดยทั่วไปพลังงานภายในของระบบ (u) อาจเขียนในรูปฟังก์ชันได้เช่นเดียวกับคุณสมบัติอื่น ๆ ของอุณหพลศาสตร์ โดยกำหนดสถานะของระบบเฉพาะลงไป เช่น

$$u = f(v, T)$$

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT \quad \dots\dots 2.16$$

หรือ

$$u = f(T, p)$$

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_T dp \quad \dots\dots\dots 2.17$$

ข้อควรสังเกต  $\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \neq \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p$

จากสมการ (2.16) และ (2.17) จะเห็นว่า พลังงานภายใน ( $u$ ) ต่างก็เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ( $T$ ) ถ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแล้วจะได้  $dT = 0$  ดังนั้นการขยายตัวอิสระ  $du = 0$  ด้วย

$$\therefore \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$$

และ

$$\left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = 0$$

จึงกล่าวได้ว่า ในการขยายตัวอิสระ พลังงานภายใน ( $u$ ) ของก๊าซไม่เป็นฟังก์ชันหรือขึ้นกับ  $p$  และ  $v$  แต่เป็นฟังก์ชันของ  $T$  เท่านั้น

## 2.5 กระบวนการเมื่อความร้อนคงที่ของก๊าซอุดมคติ (adiabatic process of an ideal gas)

กระบวนการใด ๆ ที่ไม่มีการเคลื่อนที่ของความร้อนเข้าหรือออกจากระบบ กระบวนการนี้ คือ ความร้อนคงที่ การจัดให้เกิดกระบวนการเมื่อความร้อนคงที่ ระบบจะต้องห่อหุ้มด้วยฉนวนความร้อนอย่างแท้จริงหรือโดยการรักษาให้อุณหภูมิของทั้งระบบและสิ่งแวดล้อมเท่ากัน และนอกจากนี้การอัดหรือการขยายของก๊าซเป็นไปอย่างรวดเร็วมาก ๆ ก็ถือเสมือนเป็นกระบวนการเมื่อความร้อนคงที่ด้วย ทั้งนี้เพราะการเคลื่อนที่ของความร้อนเข้าหรือออกจากระบบเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ จนเกือบจะไม่มีผลไปทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของความร้อนในระบบ

สำหรับระบบใด ๆ ที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของกระบวนการเมื่อความร้อนคงที่ เมื่อพิจารณาตามกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 แล้ว จะพบว่า  $\delta Q = 0$  ทั้งนี้เพราะว่าไม่มีการเคลื่อนที่ของความร้อนเข้าหรือออกจากระบบ นอกจากนี้ยังปรากฏว่าอุณหภูมิของระบบมีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากมีงานใส่ให้กับระบบรวมทั้งพลังงานภายในก็เปลี่ยนไปโดยมีค่าเท่ากับงานกล

พิจารณากระบวนการเมื่อความร้อนคงที่แบบผันกลับ

$$\therefore \delta q = 0$$

จากกฎข้อที่หนึ่ง

$$du = \delta q - \delta w$$

$$\therefore du = -\delta w = -pdv$$

เพราะว่าเป็นก๊าซอุดมคติ และไม่มีการถ่ายเทความร้อนเข้าหรือออกจากระบบ

$\therefore du = c_v dT$   
 ดังนั้น  $c_v dT = -p dv$  ..... 2.18  
 จากสมการสถานะของก๊าซอุดมคติ

$p v = R T$   
 $\therefore p dv + v dp = R dT$   
 และ  $R = c_p - c_v$   
 แทนค่า R ลงในสมการ จะได้  
 $p dv + v dp = (c_p - c_v) dT$  ..... 2.19  
 สมการ (2.19) ทารด้วยสมการ (2.18) จะได้

$$\frac{p dv + v dp}{p dv} = \frac{(c_p - c_v) dT}{c_v dT}$$

$$\frac{v dp}{p dv} = \frac{c_p}{c_v}$$

$$\text{ให้ } \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

$$\therefore \frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dv}{v}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = -\gamma \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\gamma \ln \frac{v_2}{v_1}$$

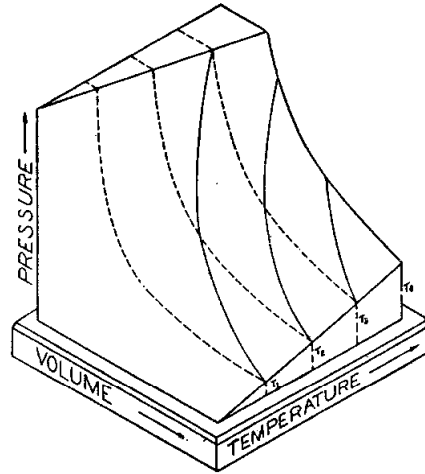
$$p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma$$

นั่นคือ  $p v^\gamma = \text{constant}$  ..... 2.20  
 นอกจากนี้ยังมีอีก 2 สมการ Go

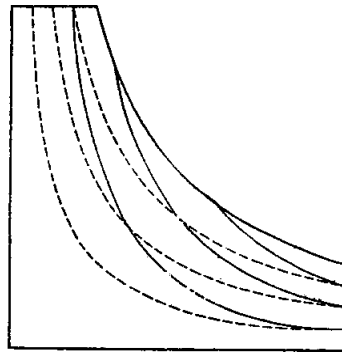
$$T v^{\gamma-1} = \text{constant} \quad \dots\dots\dots 2.21$$

$$T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{constant} \quad \dots\dots\dots 2.22$$

กระบวนการเมื่อความร่อนคงที่ของก๊าซอุดมคติบนผิวพิวที่อยู่ในรูปที่ 2.7 ก และ 2.7 ข



รูปที่ 2.7 (ก) Adiabatic processes (full lines) on the ideal gas  $p$ - $v$ - $T$  surface.



รูปที่ 2.7 (ข) Projection of adiabatic processes in (ก) on the  $p$ - $v$  plane.

สำหรับงานที่ได้จากการขยายตัวที่มีความร้อนคงที่ของก๊าซอุดมคติ

$$\begin{aligned}
 w &= \int_{v_1}^{v_2} p \, dv \\
 \text{และ} \quad p v^\gamma &= \text{constant} = C \\
 \therefore p &= C v^{-\gamma} \\
 \text{ดังนั้น} \quad w &= \int_{v_1}^{v_2} C v^{-\gamma} \, dv
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{1-\gamma} \left[ C_v v^{1-\gamma} \right]_{v_1}^{v_2} \\
&= \frac{1}{1-\gamma} \left[ p_2 v_2^\gamma \cdot v_2^{1-\gamma} - p_1 v_1^\gamma \cdot v_1^{1-\gamma} \right] \\
w &= \frac{1}{1-\gamma} (p_2 v_2 - p_1 v_1) \quad \dots\dots\dots 2.23
\end{aligned}$$

เนื่องจากเป็นก๊าซอุดมคติ เรามีสมการสถานะคือ  $pv = RT$  ดังนั้น สมการ (2.23) จะเป็น

$$\begin{aligned}
w &= \frac{R}{1-\gamma} (T_2 - T_1) \\
\therefore w &= c_v (T_1 - T_2) \quad \dots\dots\dots 2.25
\end{aligned}$$

จากกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 และไม่มีความร้อนถ่ายเทเข้าหรือออกจากกระบวนการเมื่อ ความร้อนคงที่ นั่นคือ  $dq = 0$  จะได้งานดังนี้

$$\begin{aligned}
u_2 - u_1 &= -w \\
\text{และสำหรับก๊าซอุดมคติ} \quad w &= u_1 - u_2 \\
\therefore w &= c_v (T_1 - T_2) \quad \dots\dots\dots 2.24
\end{aligned}$$

## 2.6 สมการพลังงาน (energy equation)

สมการพลังงานของระบบเป็นความสัมพันธ์ของพลังงานภายใน ( $u$ ) ในเทอมของตัวแปรของสภาวะ สมการนี้ไม่สามารถคำนวณจากสมการสภาวะของระบบโดยตรง แต่ได้จากการทดลองวัดความจุความร้อนจากข้อมูลพีวีที่ สมการพลังงานก็สามารถหาได้จากการอินทิเกรตโดยพิจารณาหาพลังงานภายในจำเพาะของระบบจากตัวแปรที่ละคู่ ซึ่งเป็นอิสระแก่กันดังต่อไปนี้

1.  $T$  และ  $v$  พิจารณาพลังงานภายในจำเพาะของระบบในเทอมของ  $T$  และ  $v$

$$\begin{aligned}
u &= f(T, v) \\
\text{จะได้} \quad du &= \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad \dots\dots\dots 2.26
\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
\text{จาก} \quad \delta w &= p dv \\
\text{และ} \quad du &= \delta q - \delta w = \delta q - p dv \\
\therefore \quad \delta q &= du + p dv \quad \dots\dots\dots 2.27
\end{aligned}$$

แทนค่าสมการ (2.26) ลงในสมการ (2.27) และจัดรูปใหม่ จะได้ว่า

$$\delta q = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[ p + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv \quad \dots\dots\dots 2.28$$

สมการ (2.28) เป็นสมการทั่วไปของสารที่เป็นกระบวนการผันกลับ

สำหรับกระบวนการที่มีปริมาตรคงที่ จะได้  $dv = 0$  และ  $\delta q_v = c_v dT_v$   
 ดังนั้นสมการ (2.28) จะได้

$$\begin{aligned}
c_v dT_v &= \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT_v \\
\therefore \quad c_v &= \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad \dots\dots\dots 2.29
\end{aligned}$$

ในการทดลองวัดค่า  $c_v$  ซึ่งให้อัตราการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในกับอุณหภูมิที่มีปริมาตรคงที่ และ  $\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$  นี้จะแทนด้วย  $c_v$  ทุกสมการของกระบวนการถึงแม้ว่าปริมาตรจะไม่คงที่ก็ตาม ดังนั้น ในกระบวนการผันกลับ กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 สามารถเขียนได้ว่า

$$\delta q = c_v dT + \left[ p + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv \quad \dots\dots\dots 2.30$$

สำหรับกระบวนการที่มีความกดดันคงที่ เราได้  $\delta q_p = c_p dT_p$   
 ดังนั้นสมการ (2.30) จะเป็น

$$c_p dT_p = c_v dT_p + \left[ p + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv_p$$

หารด้วย  $dT_p$  ตลอดสมการ จะได้

$$c_p = c_v + \left[ p + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad \dots\dots\dots 2.31$$

สำหรับกระบวนการที่มีอุณหภูมิคงที่ มี  $dT = 0$  แทนค่าลงในสมการ (2.30)

$$\text{จะได้} \quad dq_T = \left[ p + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv_T$$

$$\therefore \quad dq_T = pdv_T + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv_T \quad \dots\dots\dots 2.32$$

สำหรับกระบวนการที่มีความร้อนคงที่ มี  $dq = 0$  จะได้ค่าหนึ่งซึ่งคงที่ คือ เอนโทรปีจำเพาะ (s) ดังนั้นสมการ (2.30) จะเป็น

$$c_v dT_s = - \left[ p + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv_s$$

หารตลอดด้วย  $dv_s$  จะได้

$$c_v \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left[ p + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \quad \dots\dots\dots 2.33$$

และจากนิยามของ  $\beta$  และ  $K$  เราจะได้ผลจากสมการเหล่านี้ ดังต่อไปนี้

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v &= c_v \\ \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T &= \frac{c_p - c_v}{\beta v} - p \\ dq_T &= \frac{c_p - c_v}{\beta v} dv_T \\ \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s &= \frac{c_v - c_p}{\beta v c_v} \end{aligned}$$

**2. T และ p** พิจารณาให้ T และ p เป็นตัวแปรอิสระ จะเขียนได้ว่า

$$\begin{aligned} du &= \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_T dp \\ dv &= \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp \end{aligned}$$

แทนค่า  $du$  และ  $dv$  ลงในสมการ (2.27) แล้วจัดรูปใหม่ จะได้ดังนี้

$$dq = \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] dp \quad (2.34)$$

พิจารณาสมการ (2.34) ด้วยกระบวนการต่าง ๆ ทั้ง 4 แบบด้วยกันคือ ความกดดันคงที่ ปริมาตรคงที่ อุณหภูมิคงที่ และความร้อนคงที่ พร้อมทั้งใช้นิยามของ  $\beta$  และ  $K$  จะได้ผลดังต่อไปนี้

$$\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = c_p - pv$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = pvK - \frac{K}{\beta} (c_p - c_v)$$

$$dq_T = \frac{K}{\beta} (c_v - c_p) dp_T$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{K(c_p - c_v)}{\beta c_p}$$

3.  $p$  และ  $v$  จากกระบวนการทั้ง 4 แบบจะได้ผลดังต่อไปนี้

$$\left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_v = \frac{Kc_v}{\beta}$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_p = \frac{c_p}{\beta v} - p$$

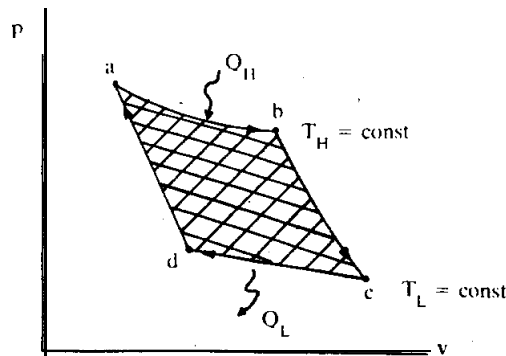
$$dq_T = \frac{c_p K}{\beta} dp_T + \frac{c_p}{\beta v} dv_T$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = \frac{c_p}{Kvc_v}$$

เราจะได้ partial derivative ของพลังงานภายใน  $u$  ทั้งหมด 6 แบบด้วยกันซึ่งวัดได้จากการทดลองของสารในรูปของ  $c_v$ ,  $c_p$ ,  $\beta$  และ  $K$  กับตัวแปรของสภาวะ  $p$  และ  $v$  พร้อมทั้งได้สมการ  $dq_T$  3 แบบ และสมการดิฟเฟอเรนเชียลของกระบวนการเมื่อความร้อนคงที่ 3 แบบ

## 2.7 วัฏจักรคาร์โนต์ (Carnot cycle)

ในปีพ.ศ. 2367 คาร์โนต์ (Nicolas Leonard Sadi Carnot) ซึ่งเป็นวิศวกรชาวฝรั่งเศส ได้นำเสนอวัฏจักรแบบง่าย ๆ ทางทฤษฎีขึ้นในทางอุณหพลศาสตร์ซึ่งรู้จักกันในชื่อว่า วัฏจักรคาร์โนต์ หรือ คาร์โนต์ไซเคิล



รูปที่ 2.8 แผนภาพของวัฏจักรคาร์โนต์ในระบบ p-v

วัฏจักรแบบคาร์โนต์อาจนำไปใช้กับระบบใด ๆ ในธรรมชาติได้ ระบบอาจจะเป็นของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซ

วัฏจักรแบบคาร์โนต์ได้แสดงไว้ดังรูปที่ 2.8 สมมติว่าระบบนี้เป็นก๊าซอุดมคติ เพื่อที่จะให้ง่ายในการพิจารณา เราจะศึกษากระบวนการในวัฏจักรนี้ซึ่งประกอบด้วย 4 กระบวนการผันกลับ ดังนี้

1. กระบวนการขยายตัวผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่ เริ่มจากกระบวนการ  $a \rightarrow b$  ณ สภาวะ a ระบบนำไปสัมผัสกับแหล่งความร้อน ที่อุณหภูมิ  $T_H$  ณ อุณหภูมินี้ทำให้เกิดการขยายตัวผันกลับ จนระบบไปสู่สภาวะ b ในกระบวนการนี้ ความร้อน  $Q_H$  จะไหลเข้าสู่ระบบ
2. กระบวนการขยายตัวผันกลับที่มีความร้อนคงที่ กระบวนการเริ่มจาก  $b \rightarrow c$  ณ สภาวะ b จะปรากฏว่าระบบถูกกั้นด้วยฉนวนไม่ให้สัมผัสกับสิ่งแวดล้อม และ มีการขยายตัวผันกลับที่มีความร้อนคงที่ที่เกิดขึ้นจนระบบไปถึงสภาวะ c ในกระบวนการนี้ อุณหภูมิของระบบลดลงจาก  $T_H$  เป็น  $T_L$  ไม่มีความร้อนไหลเข้าสู่ระบบ
3. กระบวนการอัดผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่ โดยกระบวนการเริ่มจากสภาวะ  $c \rightarrow d$  กระบวนการนี้จะซ้ำกับกระบวนการ  $a \rightarrow b$  กล่าวคือ ระบบจะสัมผัสแหล่งความร้อนอุณหภูมิ  $T_L$  แล้วมีการเปลี่ยนแปลงหรือมีการอัดผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่จากสภาวะ c จนถึงสภาวะ d ในกระบวนการนี้ความร้อน  $Q_L$  จะไหลออกจากระบบ

4. กระบวนการอัดผันกลับที่มีความร้อนคงที่ กระบวนการเริ่มจากสภาวะ  $d \rightarrow a$  ระบบจะถูกนำกลับไปสู่สภาวะเริ่มต้น คือ  $a$  เป็นการอัดผันกลับที่มีความร้อนคงที่ ไม่มีความร้อนถ่ายเทเข้าหรือออกจากระบบ

จากกระบวนการทั้ง 4 ของวัฏจักร พอสรุปได้ว่า

1. ความร้อนไหลเข้าสู่ระบบ คือ  $Q_H$  ที่อุณหภูมิ  $T_H$
2. ความร้อนไหลออกจากระบบ คือ  $Q_L$  ที่อุณหภูมิ  $T_L$
3. ระบบนี้ขึ้นอยู่กับเชื้อเพลิง (working substance) และเป็นกระบวนการที่ครบ

วัฏจักร

4. กระบวนการทั้งหมดในวัฏจักรเป็นแบบผันกลับ

หรือกล่าวอีกแบบหนึ่งได้ว่า วัฏจักรแบบคาร์โนต์ จะต้องประกอบด้วยกระบวนการที่มีอุณหภูมิคงที่ 2 กระบวนการและกระบวนการที่มีความร้อนคงที่ 2 กระบวนการ

จากรูปที่ 2.8 จะเห็นว่า งานที่ได้จากระบบในการขยายตัว 2 ครั้ง (จาก  $a \rightarrow b \rightarrow c$ ) จะมากกว่า งานที่ทำให้กับระบบในการอัดตัว 2 ครั้ง (จาก  $c \rightarrow d \rightarrow a$ ) ให้  $w$  แทนงานสุทธิของระบบซึ่งก็คือพื้นที่  $abcd$  นั้นเอง

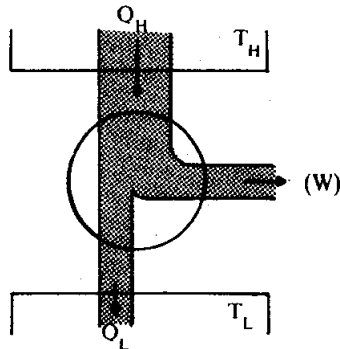
ระบบดูดความร้อน  $Q_H$  จากแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิ  $T_H$  แล้วถ่ายเทความร้อน  $Q_L$  ให้แหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิ  $T_L$  ความร้อนสุทธิที่ไหลเข้าสู่ระบบ คือ  $Q_H + Q_L$  เนื่องจากว่าระบบครบวัฏจักร คือ มีการเปลี่ยนแปลงครบหนึ่งรอบ จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน นั่นคือ พลังงานภายในมีค่าเป็นศูนย์ ดังนั้นจากกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 จึงเขียนได้ว่า

$$(Q_H + Q_L) - w = 0$$

$$\therefore w = (Q_H + Q_L)$$

เราได้งานสุทธิจากระบบซึ่งจะมีค่าเท่ากับผลรวมของความร้อนที่ดูดจากแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิสูงกับความร้อนที่ถ่ายเทให้แหล่งความร้อนที่อุณหภูมิต่ำ กระบวนการนี้เป็นแบบทั่วไปของเครื่องจักรความร้อน (heat engine) ซึ่งจะได้ว่าความร้อนจะถูกดูดจากแหล่งที่มีอุณหภูมิสูง ส่วนหนึ่งจะกลายไปเป็นงานกล และส่วนที่เหลือจะปล่อยออกไปเป็นความร้อนที่แหล่งอุณหภูมิต่ำกว่า

## ประสิทธิภาพของเครื่องจักรความร้อน (efficiency of heat engine)



ในภาพประกอบด้วยแหล่งความร้อนอุณหภูมิสูง ( $T_H$ ) ซึ่งจะให้ความร้อน ( $Q_H$ ) ไหลเข้าสู่เครื่องจักร (วงกลม) ส่วนหนึ่งจะกลายเป็งานกล ( $W$ ) และอีกส่วนหนึ่งจะเป็นความร้อน ( $Q_L$ ) ซึ่งไหลไปเข้าสู่แหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ ( $T_L$ )

รูปที่ 2.9 แผนภาพของเครื่องจักรความร้อน

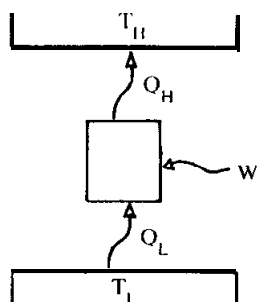
ให้  $\eta$  = ประสิทธิภาพของเครื่องจักรความร้อน

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{W}{Q_H} \\ &= \frac{Q_H + Q_L}{Q_H}\end{aligned}\quad \dots\dots\dots 2.35$$

$W$  คืองานที่ได้ และ  $Q_H$  เป็นสิ่งที่เราต้องจ่ายไป ส่วน  $Q_L$  เป็นสิ่งที่เสียไป เช่น ความร้อนที่ปล่อยออกไปจากเครื่องจักร

ถ้า  $\eta = 1$  หมายถึง เครื่องจักรมีประสิทธิภาพ 100%

เครื่องทำความเย็น (Refrigerator)



เครื่องทำความเย็นจะทำหน้าที่กลับกันกับเครื่องจักรความร้อน เครื่องทำความเย็นจะเปลี่ยนงานให้เป็นความร้อนหรือความเย็นเพื่อนำไปใช้ประโยชน์

รูปที่ 2.10 แผนภาพของเครื่องทำความเย็น

หลักการทำงานของเครื่องทำความเย็นจะมีทิศสวนทางกับการทำงานของเครื่องจักรความร้อน ตามรูปจะเห็นว่าเครื่องทำความเย็นจะมีความร้อน  $Q_L$  ออกจากแหล่งอุณหภูมิ ต่ำ  $T_L$  ไหลเข้าสู่ระบบ และความร้อน  $Q_H$  ไหลออกจากระบบไปสู่แหล่งอุณหภูมิสูง  $T_H$  ขณะเดียวกันก็ม้งาน ( $W$ ) ที่ต้องทำให้กับระบบ

ตู้เย็น คือ เครื่องจักรความร้อนที่ปฏิบัติการย้อนกลับ โดยมีวัตถุประสงค์ที่จะดูดความร้อนออกจากบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำภายในตู้เย็น แล้วคายออกสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิสูงภายนอกตู้เย็น จึงตั้งข้อสังเกตได้ว่าเป็นการผันธรรมชาติ โดยปกติความร้อนจะไหลจากที่มีอุณหภูมิสูงสู่ที่มีอุณหภูมิต่ำ แต่กระบวนการของตู้เย็นเป็นไปได้เพราะใช้งานกลช่วย เปรียบคล้ายกับการใช้งานกลผ่านเครื่องสูบน้ำจากที่ต่ำไปสู่ที่สูง

งานในวัฏจักรนี้เป็นงานที่ต้องใส่ให้กับเครื่องจักร (โดยมอเตอร์) ความร้อนจะถูกปั๊มออกจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า (ได้แก่ ภายในตู้เย็น) และความร้อนจะปล่อยออกที่อุณหภูมิสูง (คือ อากาศภายในห้อง)

ประโยชน์สำคัญของเครื่องทำความเย็นก็คือ ความร้อน  $Q_L$  สามารถเคลื่อนจากที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าไปสู่ที่มีอุณหภูมิสูงกว่าได้ สิ่งนี้ถือว่าเป็นสิ่งที่ได้รับ โดยเราต้องทำงานให้หรือใส่งาน ถ้าอัตราส่วน สิ่งที่ได้รับ มีค่ามากกว่า ต้องทำงานให้ ก็จะเป็นคุณสมบัติที่ดีของเครื่องทำความเย็น เช่น ตู้เย็น สิ่งที่เราต้องจ่ายคือ งาน  $(-W)$  ถ้าสามารถดูดความร้อน  $(Q_L)$  ออกจากตู้เย็นได้ดี โดยสิ้นเปลืองงานน้อย ตู้เย็นก็จะมีประสิทธิภาพดี อัตราส่วนนี้เรียกว่า สัมประสิทธิ์ของเครื่องทำความเย็น (coefficient of performance) แทนด้วย COP หรือ E จะได้ว่า

$$\text{COP or E} = \frac{Q_L}{-W} = -\frac{Q_L}{Q_H + Q_L} \quad 2.36$$

E มีค่ามากกว่า 1 ได้ ส่วน  $\eta < 1$  เสมอ

ในการคำนวณหา  $\eta$  และ E ต้องทราบสมการสถานะของเชื้อเพลิงเสียก่อน ถ้าเป็นก๊าซอุดมคติ เราหางานต่าง ๆ ได้ดังนี้ (ดูจากรูปที่ 2.8)

$$W_{ab} = nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a} \quad \dots \text{isothermal expansion}$$

$$W_{bc} = n c_v (T_H - T_L) \quad \dots \text{adiabatic expansion}$$

$$W_{cd} = nRT_L \ln \frac{V_d}{V_c} \quad \dots \text{isothermal compression}$$

$$W_{da} = n c_v (T_L - T_H) \quad \dots \text{adiabatic compression}$$

เมื่อเชื้อเพลิงเป็นก๊าซอุดมคติ ในกระบวนการอุดมคติคงที่จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน ( $U = 0$ ) ดังนั้นความร้อนที่ไหลเข้าหรือไหลออกเท่ากับงาน ดังนี้

$$W_{ab} = Q_H$$

$$W_{cd} = Q_L$$

### ประสิทธิภาพของเครื่องจักรความร้อน

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da}}{Q_H}$$

$$= \frac{nR (T_H \ln \frac{V_b}{V_a} + T_L \ln \frac{V_d}{V_c})}{nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a}} \quad 2.37$$

เนื่องจากจุด b และ c อยู่บนเส้นความร้อนคงที่เส้นเดียวกัน และจุด d และ a ก็อยู่ในเส้นความร้อนคงที่เส้นเดียวกัน ดังนั้นเราจะได้ว่า

$$T_H^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot V_b = T_L^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot V_c$$

และ

$$T_H^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot V_a = T_L^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot V_d$$

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

แทนค่าลงในสมการ (2.37) จะได้

$$\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} = \frac{W}{Q_H} \quad 2.38$$

และ

$$E = \frac{T_L}{T_H - T_L} = -\frac{Q_L}{W} \quad 2.39$$

จากสมการ  $\eta$  และ  $E$  นำมาหาความสัมพันธ์ จะได้ว่า

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = 0 \quad 2.40$$

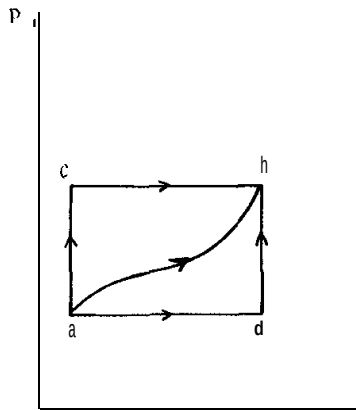


## สรุป

กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 ได้จากการทดลองของจูลซึ่งอาศัยกฎการทรงพลังงาน กฎข้อที่หนึ่งเขียนเป็นสมการได้ว่า  $\delta u = \delta Q - \delta W$  ค่าทั้งสามมีหน่วยเป็นจูล ความร้อนที่ถ่ายเทให้กับระบบจะมีเครื่องหมายบวก ความร้อนที่ออกจากระบบจะมีเครื่องหมายลบ ถ้าระบบเป็นกระบวนการวัฏจักร จะได้ความร้อนสุทธิที่เข้าสู่ระบบจะเท่ากับงานสุทธิที่ได้จากระบบ เครื่องยนต์ที่ทำงานให้ได้มากกว่าความร้อนที่ไหลเข้าไป เรียกว่าเครื่องยนต์เคลื่อนที่แบบเพอเพจซลชนิดที่หนึ่ง อัตราส่วนของความร้อนที่ถ่ายเทเข้าสู่ระบบกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น เรียกว่าความจุความร้อน ถ้าเอามวลหรือจำนวนโมลไปหารความจุความร้อนจะได้ความร้อนจำเพาะ ความร้อนขึ้นกับเส้นทางเช่นเดียวกับงาน ความร้อนจำเพาะของสารทั้ง 3 สถานะ โดยทั่วไปมี 2 ค่า คือ ความร้อนจำเพาะเมื่อปริมาตรคงที่ แทนด้วย  $c_v$  และเมื่อความกดดันคงที่ แทนด้วย  $c_p$  การหาความร้อนจำเพาะที่ความกดดันคงที่ ต้องกำหนดคุณสมบัติเอ็กเซเทนซีฟคือ เอนทาลปี (H) ซึ่งจะเป็นผลบวกของพลังงานภายในกับงาน สำหรับก๊าซอุดมคติ จะได้  $R = c_p - c_v$  ในการขยายตัวอิสระ จูลพบว่า พลังงานภายในเป็นฟังก์ชันของสภาวะเท่านั้น คือเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิอย่างเดียว กระบวนการที่ไม่มีการถ่ายเทความร้อนเข้าหรือออกจากระบบ คือ กระบวนการที่มีความร้อนคงที่ กระบวนการที่มีความร้อนคงที่หาในเทอมของตัวแปรอิสระที่ละคู่จะได้ 3 แบบด้วยกัน และงานของกระบวนการที่มีความร้อนคงที่ของก๊าซอุดมคติจะอยู่ในรูปของความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่กับผลต่างของอุณหภูมิ สมการของพลังงานก็หาจากกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 ในเทอมของตัวแปรอิสระเป็นคู่ ๆ จะได้ partial derivative ของพลังงานทั้งหมด 6 แบบ สมการ  $\delta q_T$  3 แบบและสมการดิฟเฟอเรนเชียลของกระบวนการที่มีความร้อนคงที่ 3 แบบ คาร์โนต์ได้เสนอวัฏจักรอย่างง่าย ๆ เรียกว่า วัฏจักรคาร์โนต์ ซึ่งประกอบด้วย 2 กระบวนการที่มีอุณหภูมิกงที่และ 2 กระบวนการที่มีความร้อนคงที่ ความร้อน  $Q_H$  จากแหล่งอุณหภูมิสูงไหลเข้าสู่ระบบ ส่วนหนึ่งกลายเป็นงานกล และอีกส่วนหนึ่งปล่อยออก ( $Q_L$ ) ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งจะเป็นรูปแบบของเครื่องจักรความร้อน ประสิทธิภาพของเครื่องจักรความร้อน  $\eta = \frac{W}{Q_H}$  ซึ่งจะมีค่าน้อยกว่าหนึ่งเสมอ ถ้าทิศทางการทำงานของเครื่องจักรความร้อนเปลี่ยนไป เราจะได้เครื่องทำความเย็น โดยความร้อนจากอุณหภูมิต่ำกว่าจะไหลเข้าสู่ระบบแล้วออกไปสู่ที่อุณหภูมิสูงกว่า โดยต้องทำงานให้ เราจะได้สัมประสิทธิ์ของเครื่องทำความเย็น หรือประสิทธิภาพของตู้เย็น  $E = \frac{Q_L}{-W}$  ถ้าเป็นก๊าซอุดมคติ จะหาค่า  $\eta$  และ  $E$  ได้ โดยมี  $\frac{Q_L}{T_L} + \frac{Q_H}{T_H} = 0$

## แบบฝึกหัดบทที่ 2

- บริษัทแห่งหนึ่งต้องการสร้างเครื่องยนต์ที่ดูดกลืนความร้อน 100,000 Btu จากเชื้อเพลิงที่ให้ และปล่อยความร้อนออก 25,000 Btu มาให้กับไอเสีย โดยสามารถทำงานได้ 25 กิโลวัตต์ชั่วโมง ต่อการเคลื่อนไหวยุโรป 1 รอบ ท่านคิดว่าจะสามารถสร้างได้หรือไม่ เพราะเหตุใด
- เมื่อระบบเปลี่ยนแปลงจากสภาวะ a ไปสู่สภาวะ b ในภาพ ตามเส้นทาง acb ความร้อนจะไหลเข้าระบบ 80 จูล และระบบทำงาน 30 จูล



- ความร้อนจะไหลเข้าระบบเท่าใด ตามเส้นทาง adb ถ้าระบบทำงาน 10 จูล
  - ระบบเปลี่ยนจากสภาวะ b ไปสู่สภาวะ a ตามเส้นทางโค้ง (curved path) เราทำงานให้แก่ระบบ 20 จูล ระบบจะดูดกลืนหรือคายความร้อน และเป็นปริมาณเท่าใด
  - หรือ  $U_a = 0$ ,  $U_b = 40$  จูล จงหาความร้อนที่ระบบดูดกลืนในเส้นทาง ad และ db
- ค่าความจุความร้อนจำเพาะโมลาร์ ที่ปริมาตรคงที่  $c_v$  ของแก๊สแก๊สที่อุณหภูมิต่ำมากแปรผันกับอุณหภูมิ ดังสมการ
$$c_v = k(T/\theta)^3$$

ซึ่งเรียกว่ากฎของเดอบาย (Debye's Law)  $k$  เป็นค่าคงที่มีค่าเท่ากับ  $19.4 \times 10^5$  J/kg-mole-deg. และ  $\theta$  เป็นอุณหภูมิแสดงลักษณะเฉพาะของผลึกแต่ละชนิด เรียกว่าอุณหภูมิเดอบาย (Debye's temperature) เป็นค่าคงที่อย่างหนึ่ง ซึ่ง  $\theta$  ของแก๊สแก๊สมีค่า 281K

(ก) จงหา  $c_v$  นี้ ที่อุณหภูมิ 10K และ 50K

(ข) จงคำนวณหาค่าความร้อนที่จะทำให้แก๊สจำนวน 2 โมล (กิโลกรัมโมล) ร้อนขึ้นจาก 10K ไปเป็น 50K ที่ปริมาตรคงที่

(ค) จงหาค่า  $c_v$  เฉลี่ยในช่วง 10K ถึง 50K

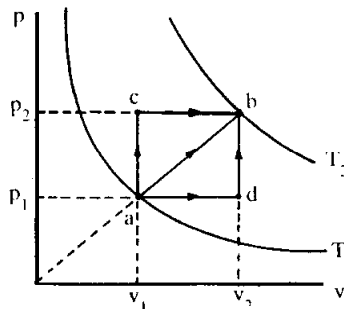
4. ถ้าพลังงานของแก๊สสามารถเขียนได้ในลักษณะ สมการจากการทดลอง (Empirical Equation) ได้ดังนี้

$$U = aT - bp$$

เมื่อ  $a$  และ  $b$  เป็นค่าคงที่ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามบาศก์ และการอัดตัวคือ  $1/T$  และ  $1/P$  ตามลำดับ จงหาค่า  $c_v$  ในเทอมของ  $a, b, p$  และ  $T$

5. แก๊สอุดมคติซึ่ง  $c_v = 5R/2$  เปลี่ยนแปลงจากจุด  $a$  ไปสู่จุด  $b$  ตามภาพในเส้นทาง  $acb$ ,  $adb$  และ  $ab$

$$\text{ให้ } P_2 = 2P_1, v_2 = 2v_1$$



(ก) จงคำนวณหาความร้อนที่ไหลเข้าสู่ระบบในทั้งสามเส้นทาง ให้เขียนในรูปของ  $R$  และ  $T_1$

(ข) คำนวณหาค่าความจุความร้อนจำเพาะโมลา ในเทอมของ  $R$  ตามเส้นทาง  $ab$ .

6. ในภาพ แสดงทรงกระบอกซึ่งหุ้มด้วยฉนวนกันความร้อน ภายในมีลูกสูบที่เคลื่อนไหวยโดยไม่มีแรงเสียดทาน และหุ้มด้วยฉนวนกันความร้อนเช่นกัน ในแต่ละข้างบรรจุแก๊สอุดมคติ  $n$  โมล ค่า  $\gamma = 1.50$ , และค่า  $c_v$  ไม่แปรผันกับอุณหภูมิ โดยใช้ขดลวดไฟฟ้าให้ความร้อนภายใน แก๊สทางด้านซ้ายจะถูกทำให้ร้อนขึ้นและขยายตัว พร้อมทั้งอัดแก๊สทางด้านขวามือ จนกระทั่งความกดดันกลายเป็น  $27 P_0/8$  ในเทอมของ

|                       |  |                       |
|-----------------------|--|-----------------------|
| $\frac{P_0 V_0}{T_0}$ |  | $\frac{P_0 V_0}{T_0}$ |
|-----------------------|--|-----------------------|

n,  $c_v$  และ  $T_0$  จงคำนวณหาสิ่งต่อไปนี้

(ก) งานที่กระทำให้แก่ก๊าซทางด้านขวา

(ข) อุณหภูมิสุดท้ายของก๊าซทางด้านขวา

(ค) อุณหภูมิสุดท้ายของก๊าซทางด้านซ้าย

(ง) ความร้อนที่ไหลเข้าสู่ก๊าซทางด้านซ้าย

7. ก๊าซอุดมคติซึ่งมีค่า  $c_v = 3R/2$  มีปริมาตร  $4\text{m}^3$  ที่ความกดดัน  $8\text{ atm}$  อุณหภูมิ  $400\text{K}$  แกสขยายตัวไปสู่ความกดดันสุดท้าย  $1\text{ atm}$  จงคำนวณหาค่าปริมาตรสุดท้ายอุณหภูมิสุดท้าย, งาน, ความร้อนที่ไหลเข้าระบบและการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน สำหรับการเปลี่ยนแปลงดังต่อไปนี้

(ก) อุณหภูมิคงที่

(ข) ความร้อนคงที่

(ค) ขยายตัวเข้าไปในสุญญากาศ

8. จงแสดงว่าประสิทธิภาพของคาร์โนต์ไซเคิลซึ่งใช้สารทำงานเป็นก๊าซมีสมการของสภาวะเป็นแบบ Clausius equation

$$P(v-b) = RT$$

มีค่าเหมือนกับ เมื่อใช้ก๊าซอุดมคติเป็นสารทำงาน

9. อากาศ 1 โมล ที่ STP ถูกอัดแบบย้อนกลับได้อุณหภูมิคงที่ จนมีปริมาตรครึ่งหนึ่งของปริมาตรเดิม จากนั้นขยายตัวผันกลับที่มีความร้อนคงที่จนความกดดันมีค่าเท่าเดิม จงหาสิ่งต่อไปนี้

(ก) งานสุทธิที่กระทำโดยก๊าซ

(ข) ความร้อนสุทธิที่ไหลเข้าสู่ระบบ

(ค) การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน

(ง) อุณหภูมิสุดท้าย

## เฉลยคำตอบ

1. ไม่ได้, ขัดกับกฎข้อที่หนึ่ง
2. n. 60J, ข. - 70J, ค.  $Q_{ad} = 50J$ ,  $Q_{db} = 10J$
3. ก. 87J/kg  $\rightarrow$  mole-deg, 1.  $1 \times 10^4 J/kg$  -mole-deg.  
 ข.  $2.75 \times 10^5 J$   
 ค.  $3.4 \times 10^3 J/kg$   $\rightarrow$  mole-deg.
4.  $c_v = a - (bp/T)$
5. . ก.  $19RT_1/2$ ,  $17RT_1/2$ ,  $18RT_1/2$ , ข.  $c = 3R$
6. . f l .  $nc_v T_0/2$ , ข.  $3T_0/2$ , ค.  $21T_0/4$ , ง.  $19nc_v T_0/4$
7. n. **32**, 400, **66.2**  $\times 10^5$ , **hh.2**  $\times 10^5$ , **0**  
 ข. 14, 175,  $27.3 \times 10^5$ , 0, -  $27.3 \times 10^5$   
 ค. **32, 400. 0. 0. 0**
9. n. -  $5.5 \times 10^5 J$ , "I. -  $15.x \times 10^5 J$ , ค.  $10.3 \times 10^5 J$ , ง. 223K