

บทที่ 1

ความรู้พื้นฐานในทางอุณหพลศาสตร์

(Basic Concepts of Thermodynamics)

1.1 ระบบทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics Systems)

อุณหพลศาสตร์ได้เริ่มมีขึ้นในราวศตวรรษที่ 19 โดยครั้งแรกเป็นผลของการปรับปรุงประสิทธิภาพของเครื่องจักรไอน้ำ ซึ่งเป็นเครื่องจักรที่มีการใส่ความร้อนเข้าไปแล้วสิ่งที่ได้มาหรือออกมาคือ งานกล (mechanical work) ด้วยเหตุนี้จึงกล่าวได้ว่า อุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) เป็นสิ่งที่เกี่ยวข้องกับ Thermal และ Mechanical หรือ Dynamical กฎพื้นฐาน และหลักเกณฑ์ต่างๆ ของวิชาที่ถูกนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ในปัจจุบันหลายประการ เป็นต้นว่า การสร้างเครื่องทำความเย็นหรือเครื่องปรับอากาศ ตู้เย็น เครื่องจักร เครื่องซักผ้า โรงจักรไอน้ำ รถยนต์ และการออกแบบเครื่องจักรต่างๆ

เมื่อนักวิทยาศาสตร์เริ่มลงมือศึกษาในเรื่องใดเรื่องหนึ่งนั้น สิ่งที่เขาเลือกมาเพื่อเป็นตัวอย่างในการศึกษานั้นทางวิทยาศาสตร์เรียกว่า ระบบ (System) ส่วนสิ่งอื่นๆ ทุกอย่างที่ไม่ใช่ระบบแต่อยู่รอบๆ ระบบนั้นเรียกว่า สิ่งแวดล้อมของระบบ (Surroundings) และสิ่งที่จะต้องพิจารณาต่อไปก็คือ องค์ประกอบต่างๆ ที่ผสมรวมกันขึ้นเป็นระบบว่ามีอะไรบ้างและมีผลต่อพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงของระบบอย่างไรบ้าง ทำให้ระบบกับสิ่งแวดล้อมมีความสัมพันธ์กันอย่างไร แนวคิดเกี่ยวกับองค์ประกอบต่างๆ ที่ประกอบกันเป็นระบบนี้แบ่งออกเป็น 2 แนวด้วยกันคือ แนวคิดเกี่ยวกับองค์ประกอบที่มีปริมาณต่างๆ สามารถวัดได้ด้วยอุปกรณ์ต่างๆ ที่เรียกว่าเป็นคุณสมบัติทางแมโครสโคปิกของระบบ (macroscopic properties of a system) ซึ่งคุณสมบัติทางแมโครสโคปิกของระบบนี้จะมีความสัมพันธ์กันเองและกับสิ่งแวดล้อมจนสามารถตั้งเป็นกฎเกณฑ์หรือทฤษฎีต่างๆ ขึ้นได้ และกฎเกณฑ์หรือทฤษฎีเหล่านี้สามารถรวมกันเข้าเป็นแขนงของฟิสิกส์แขนงหนึ่งที่เรียกว่า อุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) นั้นเอง และแนวคิดเกี่ยวกับองค์ประกอบของระบบที่ไม่สามารถใช้เครื่องมือต่างๆ วัดได้หรือไม่สามารถสังเกตได้ด้วยประสาทสัมผัสใดๆ ที่เรียกว่าเป็นคุณสมบัติทางไมโครสโคปิก (microscopic properties of a system) ซึ่งคุณสมบัติทางไมโครสโคปิกเหล่านี้สามารถใช้หลักการคำนวณได้และปริมาณต่างๆ ดังกล่าวก็มีความสัมพันธ์กันเอง

จนสามารถตั้งเป็นกฎเกณฑ์หรือทฤษฎีฟิสิกส์แขนงหนึ่งที่เรียกว่า กลศาสตร์เชิงสถิติ (Statistical mechanics)

ระบบทางอุณหพลศาสตร์ระบบหนึ่งอาจจะมีการแลกเปลี่ยนพลังงาน (ซึ่งส่วนใหญ่อยู่ในรูปของพลังงานความร้อนและงาน) กับอีกระบบหนึ่ง หรือไม่ก็แลกเปลี่ยนพลังงานกับสิ่งแวดล้อม (Surrounding) ซึ่งสามารถพิจารณาได้จากการที่ระบบทำงานได้หรือไม่ก็มีงานจากภายนอกกระทำให้กับระบบ ระบบในวิชาอุณหพลศาสตร์สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 แบบ ได้แก่ ระบบโดดเดี่ยว ระบบปิดและระบบเปิด

1.1.1 ระบบโดดเดี่ยวหรือระบบอิสระ (isolated system)

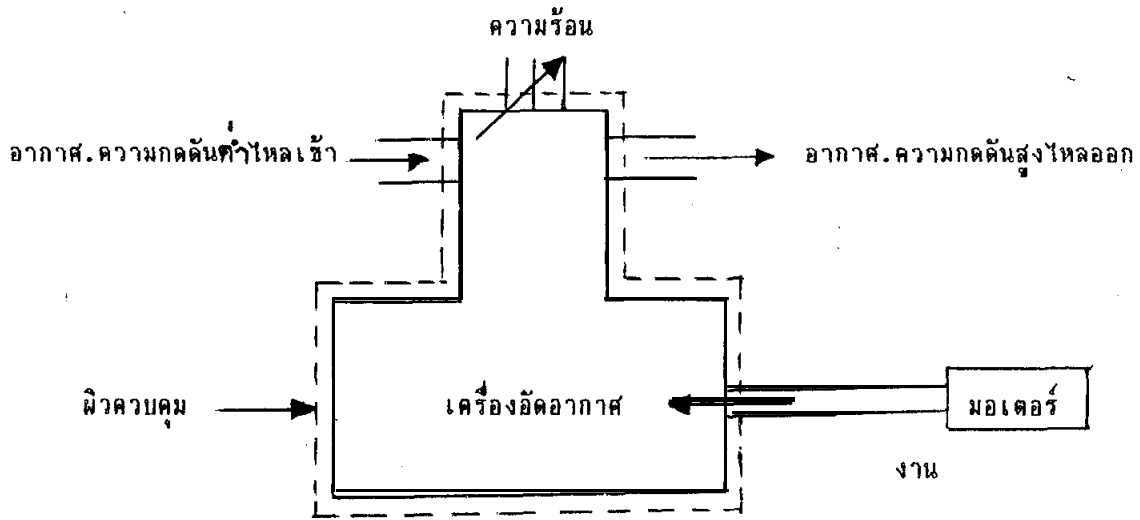
ระบบโดดเดี่ยวหรือระบบอิสระหมายถึงระบบที่ไม่ถูกรบกวนจากสิ่งแวดล้อม กล่าวได้ว่าไม่มีงานหรือความร้อนไหลผ่านขอบเขตของระบบเลย นั่นคือไม่มีพลังงานแลกเปลี่ยนภายในระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ตัวอย่างเช่น น้ำบรรจุในภาชนะที่เป็นฉนวนซึ่งทำด้วยยางหรือวัสดุที่ไม่ทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อน ในกรณีนี้การแลกเปลี่ยนความร้อนหรือพลังงานภายในระหว่างน้ำกับภาชนะจะไม่เกิดขึ้น ซึ่งก็ถือว่าน้ำเป็นระบบโดดเดี่ยวหรือระบบอิสระ

1.1.2 ระบบปิดหรือระบบมวลคงที่ (Closed system or fixed mass system)

ระบบปิดหรือระบบมวลคงที่หมายถึงระบบที่ไม่มีมวลสารไหลผ่านขอบเขตของระบบ (มวลของสารตัวกลางคงที่) แต่พลังงานความร้อนและงานอาจไหลผ่านขอบเขตของระบบได้

1.1.3 ระบบเปิดหรือปริมาตรควบคุม (Opened system or Control volume)

ระบบเปิดหรือปริมาตรควบคุมหมายถึงระบบหรือมวลสารที่การไหลเข้าหรือออกจากระบบได้เช่นเดียวกับพลังงานความร้อนและงาน ตัวอย่างของระบบเปิดก็คือ เครื่องอัดอากาศ (Air Compressor) ซึ่งมวลของอากาศสามารถไหลเข้าและออกจากเครื่องอัดอากาศได้ และไหลผ่านผิวควบคุมได้ดีเช่นเดียวกับพลังงานความร้อนและงาน ผิวของปริมาตรที่ควบคุมล้อมรอบเครื่องอัดอากาศเรียกว่า ผิวควบคุม (Control surface) ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 เครื่องอัดอากาศ

1.2 สภาวะของระบบ (States of a system)

สารตัวกลางในระบบจะมีคุณสมบัติต่างๆ ที่ขณะใดขณะหนึ่งซึ่งเป็นค่าเฉพาะตัว คุณสมบัติดังกล่าวได้แก่ ปริมาตร, อุณหภูมิ, ความกดดัน (โดยเฉพาะเมื่อสารตัวกลางเป็นของเหลวหรือก๊าซ) มวล, แรง และงานที่กระทำกับระบบหรืองานที่ระบบทำได้ ตัวอย่างเช่น แก้วน้ำร้อนบรรจุน้ำร้อน ปริมาตร 100 ลบ.ซม. อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ตั้งอยู่ในห้องทดลองที่มีอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งขณะนี้อาจกล่าวได้ว่า ระบบ (แก้วน้ำร้อน) อยู่ที่สภาวะ (State) สภาวะหนึ่งและมีความกดดันที่ผิวของน้ำร้อนเท่ากับ ความกดดันบรรยากาศธรรมดา นั่นก็คือสภาวะของระบบใดจะบอกได้ด้วยคุณสมบัติหลายๆ อย่างของสารตัวกลางที่ขณะใดขณะหนึ่ง และคุณสมบัติดังกล่าวแต่ละอย่างนั้นก็มีความเฉพาะค่าหนึ่งที่เวลาขณะนั้นถ้าปล่อยแก้วน้ำร้อนทิ้งไว้ในห้องประมาณ 20 นาที อุณหภูมิของน้ำร้อนจะลดลงจากเดิม ปริมาตรอาจลดลงเพราะน้ำร้อนระเหย ส่วนความกดดันที่ผิวของน้ำอาจถือว่ามีความคงที่ได้ กรณีนี้อาจกล่าวได้ว่าระบบเกิดการเปลี่ยนสภาวะนั่นก็คือ ถ้าคุณสมบัติอย่างใดอย่างหนึ่งของระบบเปลี่ยนค่าไป สภาวะของระบบจะเปลี่ยนไป

คุณสมบัติต่างๆ ที่ใช้บอกสภาวะของระบบ เช่น อุณหภูมิ ความกดดัน และปริมาตร ในทางอุณหพลศาสตร์ เรียกว่า ความสำคัญทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics coordinates) หรือ

ตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics Variables) และสภาวะของระบบอาจแสดงได้โดย การสังเกตคุณสมบัติทางแมคโครสโคปของระบบ

ระบบต่างๆ เมื่ออยู่โดดอิสระหรือเป็นระบบโดดเดี่ยวอาจจะมีการเปลี่ยนแปลงสภาวะของ ระบบเกิดขึ้นได้แม้ว่าจะไม่มีแรงจากภายนอกกระทำหรือไม่มีแรงระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ก็ตามในที่สุญญากาศก็จะอยู่ในสมดุล (equilibrium) สมดุลนี้เป็นพฤติกรรมพื้นฐานที่สำคัญในธรรมชาติ สิ่งต่างๆ จะพยายามปรับตัวเองให้อยู่ในสมดุลเสมอ ก๊าซที่ประกอบกันเป็นระบบอยู่ในสภาวะสมดุลทาง ความร้อน (Thermal equilibrium) แล้ว อุณหภูมิของก๊าซทุกๆ แห่งในระบบจะเท่ากันโดยตลอด ซึ่ง สามารถกล่าวได้ว่า อุณหภูมิเป็นคุณสมบัติของระบบ และเมื่อพิจารณาถึงสภาวะสมดุลกล (mechanical equilibrium) ซึ่งเกี่ยวกับความกดดันจะพบว่าถ้าระบบอยู่ในสภาวะสมดุลกลแล้ว ความกดดันที่จุดต่างๆ ในระบบจะไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา แต่จะมีการเปลี่ยนแปลงความกดดันกับระดับความสูงเนื่องจากอิทธิพล ของแรงโน้มถ่วง แม้ว่าภายใต้สภาวะสมดุลจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงความกดดันที่ตำแหน่งใดๆ ก็ตาม สมดุลกลอาจหมายถึงระบบมีความสมดุลของแรงภายในของระบบและในขณะเดียวกันไม่มีแรงจากภายนอกหรือปฏิกริยาระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังมีสภาวะสมดุลทางเคมี (Chemical equilibrium) ซึ่งโครงสร้างภายในของระบบไม่มีการเปลี่ยนแปลง

เมื่อใดก็ตามถ้าระบบมีสภาวะสมดุลเป็นไปตามเงื่อนไขทั้งสามแบบดังกล่าวแล้วอาจกล่าวได้ ว่า ระบบนั้นอยู่ในสภาวะสมดุลทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics equilibrium) ซึ่งสภาวะ สมดุลทางอุณหพลศาสตร์สามารถอธิบายได้ในเทอมของคุณสมบัติของระบบที่ไม่เกี่ยวข้องกับเวลาหรือไม่ เป็นฟังก์ชันของเวลา

1.3 สมการสภาวะ (equation of state)

สมการสภาวะของสารเป็นความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรของระบบ (ความกดดัน ปริมาตร และอุณหภูมิ) ซึ่งเป็นสารที่มีเนื้อเดียวกันตลอด (homogeneous substance) และสมการสภาวะ สามารถเขียนให้อยู่ในเทอมทั่วๆ ไปได้ดังนี้

$$F(P, V, T) = 0 \quad \text{-----(1.1)}$$

หรืออาจเขียนในรูปฟังก์ชันต่างๆ ได้ดังสมการ

$$P = P_1(V, T) \quad \text{-----(1.2)}$$

โดยมี V, T เป็นตัวแปรอิสระ และ P ขึ้นอยู่กับตัวแปรอิสระเหล่านั้น
 และในทำนองเดียวกัน จะได้รูปฟังก์ชันต่างๆ

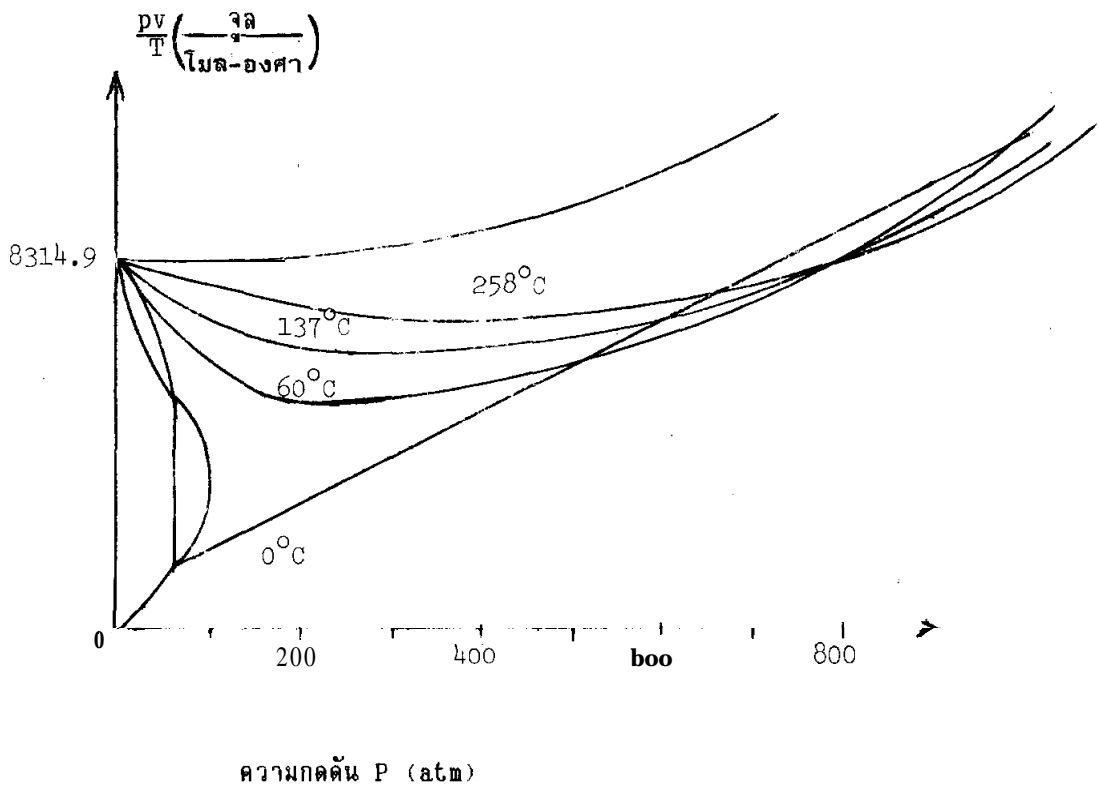
$$V = f_2(T, P) \quad \text{-----(1.3)}$$

$$T = f_3(P, V) \quad \text{-----(1.4)}$$

สมการทั้ง 4 ดังกล่าวแท้จริงก็คือสมการเดียวกัน จะต่างกันก็เพียงการเปลี่ยนรูปตัวแปรอิสระและไม่อิสระเท่านั้น ค่า P, V และ T จะบอกค่าของสภาวะของระบบ นั่นก็คือ ค่าของ P, V และ T แต่ละค่าก็เป็นสมการสภาวะของระบบ

1.3.1 สมการสภาวะของก๊าซอุดมคติ (equation of state of an ideal gas)

จากการทดลองโดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อหาความสัมพันธ์ของความกดดัน ปริมาตร อุณหภูมิ และมวลของก๊าซ ซึ่งปริมาตรในขณะทำการทดลองนั้นใช้ปริมาตรจำเพาะโมลแทน ปริมาตรจริง ($v = \frac{V}{n}$) และอุณหภูมิสัมบูรณ์ T ค่าหนึ่งเขียนกราฟระหว่าง $\frac{pv}{T}$ (แกนตั้ง) กับ P (แกนนอน) ที่อุณหภูมิต่างๆ จะได้กราฟดังนี้



รูปที่ 1.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{PV}{T}$ กับ P

ผลจากการทดลองจะเห็นว่า สำหรับก๊าซทุกชนิดและทุกอุณหภูมิกราฟจะตัดแกน $\frac{PV}{T}$ ที่จุดเดียวกัน และเมื่อความกดดันเข้าใกล้ศูนย์บรรยากาศ $\frac{PV}{T}$ ที่จุดนี้จึงเรียกว่าค่าคงที่ของก๊าซสากล (universal gas constant) เขียนแทนด้วย R

ดังนั้นที่ความกดดันต่ำๆ ก๊าซทุกชนิดจะมีสมการสภาวะดังนี้

$$\frac{PV}{T} = R \quad \text{-----(1.5)}$$

$$pv = RT \quad \text{-----(1.6)}$$

$$\text{หรือ } PV = nRT \quad \text{-----(1.7)}$$

"สำหรับก๊าซอุดมคติที่ความกดดันและอุณหภูมิใดๆ สมการสภาวะของก๊าซจะเป็น $Pv = RT$ เสมอ"

สมการสภาวะของก๊าซอุดมคติจึงสมการเป็นดังนี้

$$pv = RT \quad \text{-----(1.8)}$$

1.3.2 สมการสภาวะของก๊าซอื่นๆ (Other equation of state)

สมการสภาวะ $pv = RT$ นั้นเป็นสมการที่ใช้ได้กับก๊าซอุดมคติและก๊าซจริง (ซึ่งมีความกดดันและอุณหภูมิสูง) บางชนิดเท่านั้น ในปี ค.ศ. 1873 นักฟิสิกส์ชาวดัตช์ชื่อ วานเดอวาลส์ (Van der Waals) ได้สร้างสมการสภาวะของก๊าซขึ้นเพื่อให้สมการสภาวะของก๊าซนั้นใช้ได้กับก๊าซในรูปทั่วๆ ไป สมการสภาวะของก๊าซดังกล่าวจึงมีชื่อเรียกว่า สมการสภาวะของวานเดอวาลส์ ซึ่งมีสมการดังนี้

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

เมื่อ P เป็นค่าความกดดันมีหน่วยเป็น นิวตัน/(เมตร)²

v เป็นปริมาตร มีหน่วยเป็น (เมตร)³/กิโลกรัม-โมล

T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์ มีหน่วยเป็น เคลวิน

R เป็นค่าคงที่ของก๊าซสากล มีค่า 8.31×10^3 จูล/กิโลกรัม-โมล-องศา

a และ b เป็นค่าคงที่สำหรับก๊าซแต่ละชนิด ซึ่งจะแตกต่างกันไปตามชนิดของก๊าซและสารดังตารางที่ 1.1

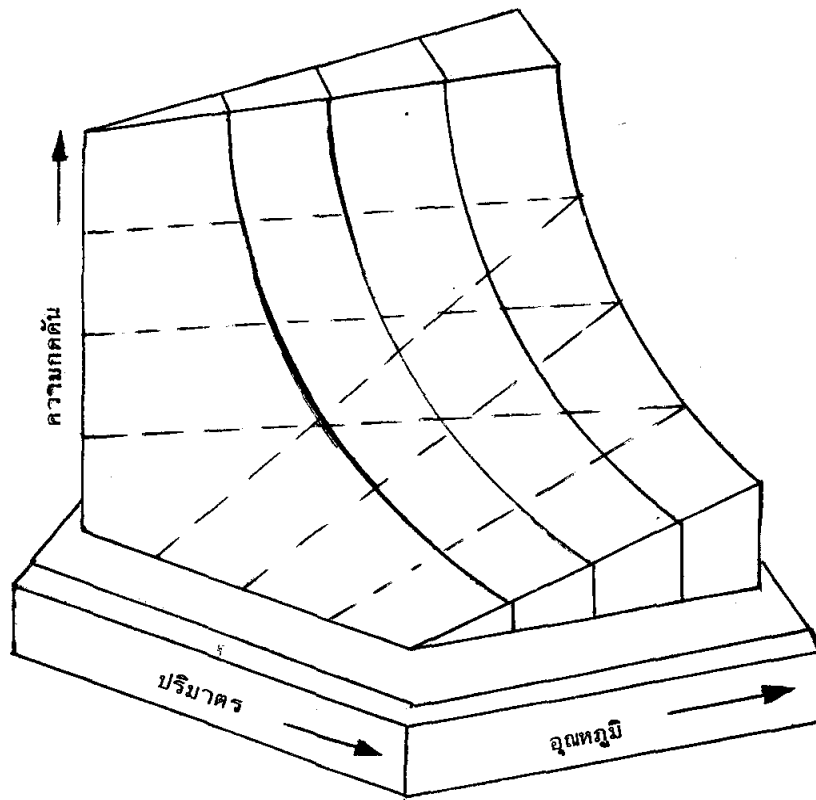
สาร	นิวตัน-เมตร ⁴ / (กิโลกรัมโมล) ²	(เมตร) ³ / กิโลกรัมโมล
H ₂	3.44 × 10 ³	0.0234
H ₂	24.6	0.0266
O ₂	136	0.0318
CO ₂	366	0.0429
H ₂ O	580	0.0319
H ₂	292	0.0055

ตารางที่ 1.1 แสดงค่า a และ b ของก๊าซและสารบางชนิด

1.4 ผิวพีวีที (p-V-T Surfaces)

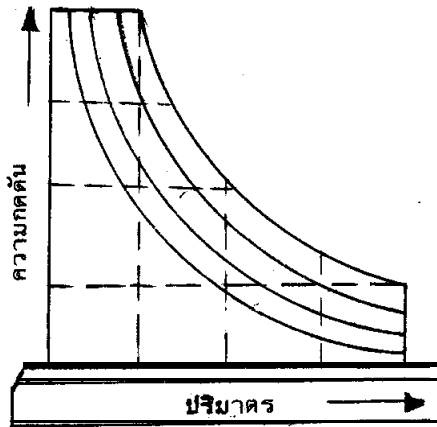
ผิวพีวีทีหมายถึง ผิวที่เกิดจากการเขียนสมการสภาวะของสารลงบนแกน P, V และ T ซึ่งตั้งฉากซึ่งกันและกัน สำหรับก๊าซอุดมคติจะมีผิวพีวีทีดังแสดงในรูปที่ 1.3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า

1. ทุกๆ สภาวะสมดุลย์ของก๊าซอุดมคติจะแทนด้วยจุดบนผิวพีวีทีหรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าทุก ๆ จุดบนผิวพีวีทีจะแสดงสภาวะสมดุลย์
2. กระบวนการผันกลับจะแทนด้วยเส้น (line) ต่างๆ บนผิวพีวีที

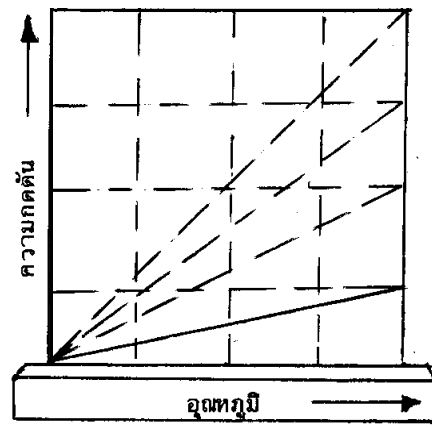


รูปที่ 1.3 แสดงผิวพื้นผิวของก๊าซอุดมคติ

พิจารณาจากรูปที่ 1.3 จะเห็นเส้นบนผิวพื้นผิวที่ซึ่งตัดกับผิวของระนาบที่ตั้งฉากทั้ง 3 แกน มีเส้นที่ตัดกับระนาบซึ่งตั้งฉากกับแกนอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงแบบนี้จะคงที่เรียกว่า isothermal process เส้นที่เป็นจุดตัดกับระนาบซึ่งตั้งฉากกับแกนปริมาตรแทนการเปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาตรคงที่เรียกว่า isometric process และเส้นประตัดกับระนาบซึ่งตั้งฉากกับแกนความกดดันแทนการเปลี่ยนแปลงเมื่อความกดดันที่เรียกว่า isobaric process



รูปที่ 1.4 แสดงผิวพื้นที่บนระนาบ P-V



รูปที่ 1.5 แสดงผิวพื้นที่บนระนาบ P-T

1.5 งานในทางอุณหพลศาสตร์ (Work done in thermodynamics)

งานโดยทั่วไปมักจะมีความหมายว่าเป็นแรงที่ทำให้ระบบเกิดการเคลื่อนที่ไปในทิศทางของแรงนั้นเอง เขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$dw = F \cdot dx \quad \text{----- (1.10)}$$

เมื่อ dw = งาน F = แรงที่กระทำ และ dx = ระยะทางในทิศทางของแรง

หรืองานในความหมายของพลังงานก็สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$dw = - dE_\gamma \quad \text{----- (1.11)}$$

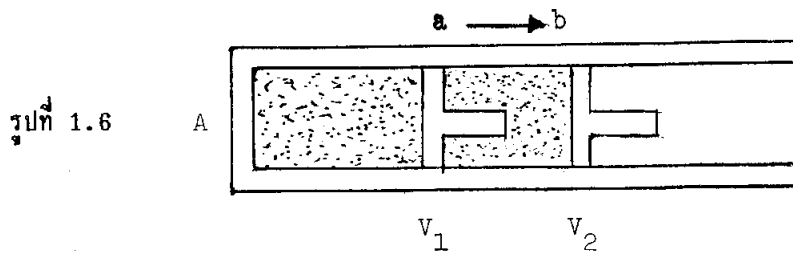
เมื่อ dw = งาน และ dE_γ = พลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปของระบบในสภาวะ γ

งานในทางอุณหพลศาสตร์นับเป็นผลของการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ถ้าระบบทั้งระบบมีแรงกระทำต่อสิ่งแวดล้อมแล้วเกิดการเคลื่อนที่ งานที่กระทำโดยระบบนี้ก็คือ งานภายนอก (external work done) เช่น ก๊าซที่บรรจุอยู่ในกระบอกสูบที่มีความกดดันสม่ำเสมอในขณะที่ก๊าซขยายตัวจะดันให้ลูกสูบเคลื่อนที่ระบบจะทำงานภายนอกต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังมีงานที่เกิดขึ้นเนื่องจากบางส่วนของระบบกระทำต่อส่วนอื่นของระบบเรียกว่า งานภายใน (internal work done) การ

กระทบกันระหว่างโมเลกุลหรืออิเล็กตรอนทำให้เกิดงานภายในขึ้น งานภายในไม่ค่อยมีบทบาทมากนักในวิชาอุณหพลศาสตร์ งานที่เกิดจากการกระทบกันระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมจึงนับได้ว่ามีบทบาทมากมาย

การกำหนดเครื่องหมายตามความนิยมทั่วไปมักจะกำหนดงานที่ทำโดยระบบหรืองานที่ออกจากระบบ (work done by system) มีเครื่องหมายเป็นบวก (+w) และงานที่ทำให้กับระบบหรืองานที่ใส่เข้าไปในระบบ (work done on system) จะมีเครื่องหมายเป็นลบ (-w)

พิจารณาระบบที่บรรจุก๊าซไว้ภายในกระบอกลูกสูบและมีลูกสูบติดอยู่ ลูกสูบดังกล่าวมีพื้นที่หน้าตัด A และเคลื่อนที่ได้คล่องในกระบอกลูกสูบ ดังรูปที่ 1.6 และรูปที่ 1.7



รูปที่ 1.6

รูปที่ 1.6 แสดงการขยายตัวของก๊าซในกระบอกลูกสูบจากตำแหน่ง a ไปยัง b ซึ่งจะเห็นได้ว่างานที่เกิดขึ้นเป็นงานที่กระทำโดยระบบ จึงมีค่าเป็นบวก (+w) และสมมติว่าก๊าซที่บรรจุอยู่ภายในกระบอกลูกสูบเคลื่อนที่ได้ระยะทาง dx

$$\text{ปริมาตรของก๊าซที่เปลี่ยนไป} = dv = A \cdot dx$$

และแรงที่ก๊าซกระทำกับระบบ = p.A (เมื่อ p = ความกดดัน)

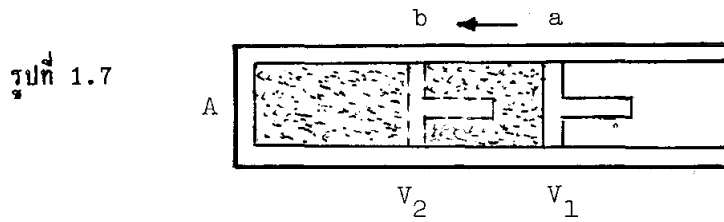
$$\text{ดังนั้น work done } dw = (p \cdot A) \cdot dx = p \cdot (A \cdot dx)$$

$$dw = p \cdot dv \quad \text{-----(1.12)}$$

ถ้าปริมาตรของก๊าซเปลี่ยนแปลงแบบช้าเพื่อให้ระบบมีความสมดุลหรืออยู่ในสภาวะเกือบสมดุลตลอดเวลา (Quasi-Statically) จาก V_1 ถึง V_2 ดังนั้น work done สามารถเขียนอยู่ในรูปอินทิเกรตได้ดังนี้

$${}_1W_2 = \int_{V_1}^{V_2} dw = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dv \quad \text{-----(1.13)}$$

ในทำนองเดียวกันถ้าจะพิจารณาการอัดตัวของก๊าซในกระบอกสูบตามรูปที่ 1.7 จะเห็นได้ว่างานที่เกิดขึ้นเป็นงานแบบที่ทำให้กับระบบจึงมีค่าเป็นลบ ($-w$)



ปริมาตรของก๊าซที่เปลี่ยนไป = $-dv = -A \cdot dx$

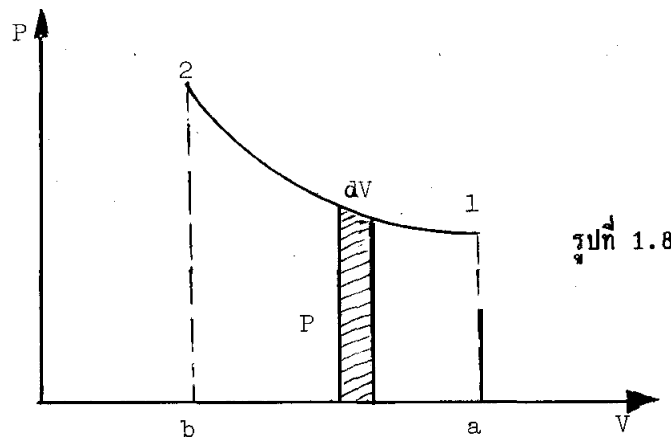
ดังนั้น work done $dw = (P \cdot A) \cdot (-dx)$

$$dw = p \cdot (-A \cdot dx)$$

$$dw = -p \cdot dv \quad \text{----- (1.14)}$$

$$w_2 = - \int_{v_1}^{v_2} dw = - \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv \quad \text{----- (1.15)}$$

การอัดก๊าซตามรูปที่ 1.7 สามารถแสดงความสัมพันธ์ตาม p-v diagram ได้ดังรูป



จาก p-v diagram ของรูปที่ 1.8 จะเห็นว่าพื้นที่ภายใต้เส้นโค้ง 1-2 คือพื้นที่ a12ba ซึ่งเป็นงานที่ทำในระหว่างกระบวนการอัดนี้ ปริมาตรของระบบภายหลังจากการอัดจะลดลง และพื้นที่ a12ba

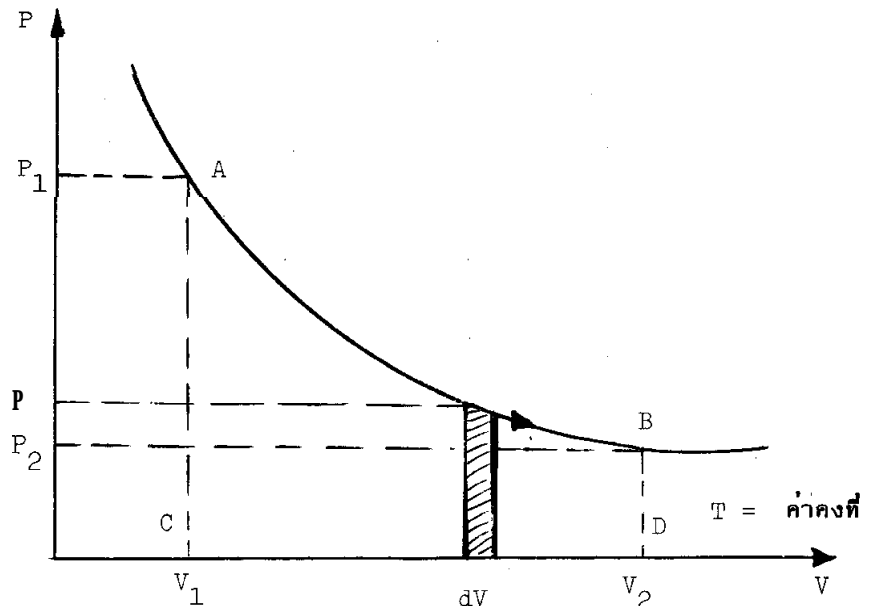
จะแทนงานที่ใส่ให้กับระบบ แต่ถ้ากระบวนการเริ่มจากสภาวะ 2 ไปหาสภาวะ 1 ตามเส้นทางเดิม พื้นที่ภายใต้เส้นโค้งนี้คือ $b21ab$ จะแทนงานที่ออกจากระบบ

1.6 งานของระบบที่เป็นก๊าซอุดมคติ (work done of system in an ideal gas)

สำหรับระบบที่เป็นก๊าซอุดมคติและมีกระบวนการแบบผันกลับและสัมพันธ์กับสิ่งแวดล้อม สามารถคำนวณหางานจากการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการต่างๆได้ดังต่อไปนี้

1.6.1 งานจากกระบวนการเมื่ออุณหภูมิคงที่

ก๊าซอุดมคติขณะขยายตัวได้สัมพันธ์กับสิ่งแวดล้อมซึ่งเป็นตัวนำความร้อน ∞ อุณหภูมิคงที่ ก๊าซก็จะมีอุณหภูมิคงที่ด้วย การขยายตัวแบบนี้เรียกว่า การขยายตัวเมื่ออุณหภูมิคงที่ (isothermal process)



รูปที่ 1.9 งานภายใต้กระบวนการเมื่ออุณหภูมิคงที่

พิจารณาก๊าซอุดมคติที่ทำให้ขยายตัวแบบมีอุณหภูมิคงที่ตามรูปที่ 1.9 โดยเริ่มต้นมีปริมาตร V_1 ความกดดันเป็น P_1 อุณหภูมิ T ขยายตัวไปจนมีปริมาตร V_2 ความกดดันเป็น P_2 อุณหภูมิคงที่ T เท่าเดิม ถ้าให้ w_T เป็นงานที่เกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิคงที่ จากรูปที่ 1.9 จะได้ว่า

$$A^{w_B} = \int_{v_1}^{v_2} P \cdot dv = \text{พื้นที่ของ ABCD}$$

และจากสมการสภาวะ

$$pv = RT$$

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

ดังนั้น

$$w_T = A^{w_B} = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT \cdot dv}{v}$$

$$w_T = A^{w_B} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{-----(1.16)}$$

และจาก $P_1 v_1 = P_2 v_2$ จะได้

$$w_T = A^{w_B} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{-----(1.17)}$$

1.6.2 งานจากกระบวนการเมื่อปริมาตรคงที่

ถ้าให้ความร้อนแก่ก๊าซในกระบอกสูบโดยรวดเร็ว จะปรากฏว่าอุณหภูมิของก๊าซเพิ่มขึ้นแต่ปริมาตรยังคงที่หรือมีการเปลี่ยนแปลงน้อยๆ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลยก็ได้ นั่นคือ $dv = 0$ ดังนั้นงานในกระบวนการเมื่อปริมาตรคงที่ (isometric) คือ w_v จึงไม่เกิดขึ้นหรือมีค่าเป็นศูนย์

ดังสมการ

$$w_v = {}_1w_2 = \int_1^2 p \cdot dv$$

เมื่อ $dv = 0$ ดังนั้น

$$w_v = 0 \quad \text{-----(1.18)}$$

1.6.3 งานจากกระบวนการเมื่อความกดดันคงที่

$$\text{จาก } {}_1w_2 = \int_1^2 p \cdot dv$$

ถ้าความกดดัน p คงที่จะได้ว่า

$$w_P = \int_{V_1}^{V_2} P \, dV$$

$$w_P = P(V_2 - V_1) \quad \text{-----(1.19)}$$

สมการสำหรับงานนี้ใช้กับระบบที่มีสารตัวกลางเป็นอะไรก็ได้ ถ้า p บนผิวของสารตัวกลางคงที่

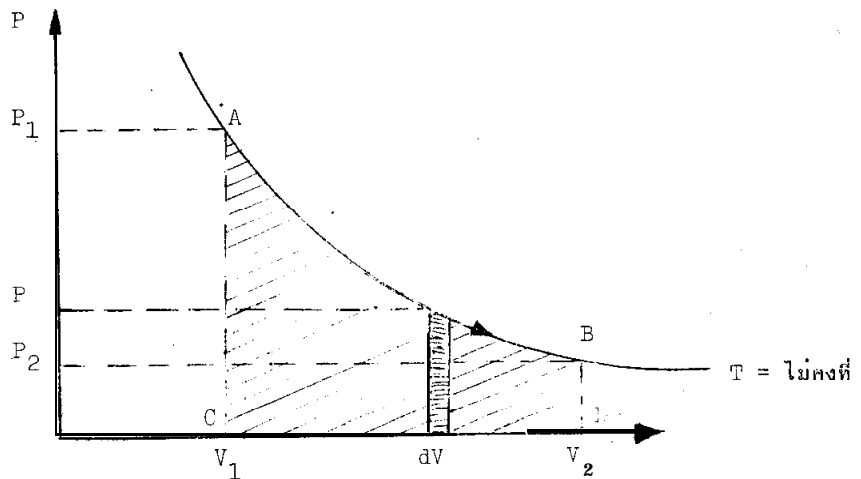
1.6.4 งานจากระบวนการเมื่อความร้อนคงที่ ($Q=0$)

สมมติว่าก๊าซอุดมคติจำนวน 1 กรัมโมล เกิดการขยายตัวโดยความร้อนคงที่ดังรูปที่

1.10 อย่างกระตั้นหันจากปริมาตร V_1 ความกดดัน P_1 ไปเป็นปริมาตร V_2 ความกดดัน P_2

รูปที่ 1.10

แสดงงานภายใต้
กระบวนการเมื่อ
ความร้อนคงที่
($Q = 0$)



กระบวนการทำงานเมื่อความร้อนคงที่ ($Q = 0$) เรียกว่า Adiabatic สามารถเขียน

สมการได้ดังนี้

$$PV^\gamma = \text{ค่าคงที่} = K \quad \text{-----(1.20)}$$

และจาก

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P \, dV$$

ดังนั้นจะได้

$$\begin{aligned}
 w_Q = w_2 &= \int_{v_1}^{v_2} \frac{K \cdot dv}{v^\gamma} \\
 &= K \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^\gamma} \\
 &= \frac{K}{1-\gamma} \left[\frac{1}{v_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{v_1^{\gamma-1}} \right] \text{-----(1.21)}
 \end{aligned}$$

จากสมการสถานะ $p v = R T$ และจากสมการ (1.20) โดยที่สภาวะที่ 1 ระบบมีอุณหภูมิ T_1 สภาวะที่ 2 มีอุณหภูมิ T_2 ดังนั้นสมการ (1.21) สามารถเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}
 w_Q = w_2 &= \frac{1}{1-\gamma} [R T_2 - R T_1] \\
 \text{หรือ} \quad w_Q = w_2 &= \frac{R}{1-\gamma} (T_2 - T_1) \text{-----(1.22)}
 \end{aligned}$$

1.7 สัมประสิทธิ์ของการขยายตัวตาม바ศาและการอัดตัว (Coefficient of cubical expansion and compressibility)

1.7.1 สัมประสิทธิ์การขยายตัวตาม바ศา (Coefficient of cubical expansion)

สัมประสิทธิ์การขยายตัวตาม바ศาหมายถึง อัตราส่วนของการขยายตัวของสารต่อปริมาตรเดิมเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศา ความดันคงที่ ใช้สัญลักษณ์ β

พิจารณาสารที่มีปริมาตร v_1 ณ อุณหภูมิ T_1 แล้วขยายตัวจนมีปริมาตรเป็น v_2 ณ อุณหภูมิ T_2 โดยที่ความกดดัน p ไม่เปลี่ยนแปลงเลย ดังนั้น

ค่าเฉลี่ยของสัมประสิทธิ์การขยายตัวตาม바ศา = $\frac{\text{ปริมาตรที่เปลี่ยนไป} / (\text{ปริมาตรเดิม})}{\text{อุณหภูมิที่เปลี่ยนไป}}$

$$\bar{\beta} = \frac{(v_2 - v_1) / (v_1)}{(T_2 - T_1)} \text{-----(1.23)}$$

เมื่อความกดดันคงที่จะได้

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{dv}{v dT} = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dT} \\ &= \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \\ \beta &= \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \text{-----(1.24)}\end{aligned}$$

จากสมการสภาวะสำหรับก๊าซอุดมคติและสมการ (1.24) จะได้ว่า

$$\beta = \frac{1}{v} \cdot \frac{R}{P} = \frac{1}{T} \quad \text{-----(1.25)}$$

จะเห็นว่า β ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเท่านั้น และเป็นสัดส่วนกลับกับอุณหภูมิสัมบูรณ์

1.7.2 การอัดตัว (compressibility)

การอัดตัวหมายถึง อัตราส่วนสารต่อปริมาตรเดิมต่อความกดดันที่เปลี่ยนไป κ

อุณหภูมิคงที่ ใช้สัญลักษณ์ κ

ค่าการอัดตัวเฉลี่ยของสาร = $\frac{\text{(ปริมาตรที่เปลี่ยนไป) / (ปริมาตรเดิม)}}{\text{(ความกดดันที่เปลี่ยนไป)}}$

$$\bar{\kappa} = - \frac{(V_2 - V_1)}{V_1(P_2 - P_1)} \quad \text{-----(1.26)}$$

เครื่องหมายลบ (-) มีไว้เพื่อให้ค่า $\bar{\kappa}$ ของสารมีค่าเป็นบวก ทั้งนี้เพราะเมื่อความกดดันเพิ่ม (Δp เป็นบวก) สารโดยทั่วไปจะมีปริมาตรลดลง (Δv เป็นลบ)

ค่าการอัดตัวของสารที่ความกดดันและปริมาตรขณะใดขณะหนึ่งจะเขียนได้ดังนี้

$$\kappa = - \frac{dv}{v dP} = - \frac{1}{v} \frac{dv}{dP} \quad \text{-----(1.27)}$$

เมื่ออุณหภูมิคงที่จะเรียกว่า isothermal compressibility

$$\kappa = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

ค่าการอัดตัวของก๊าซอุดมคติ 1 กรัมโมเลกุล (ค่าจำเพาะ)

$$\kappa = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \quad \text{-----(1.28)}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\kappa v \quad \text{-----(1.29)}$$

หน่วยของ κ ในระบบเอสไอจะเป็นตารางเมตรต่อนิวตัน

สำหรับก๊าซอุดมคติ

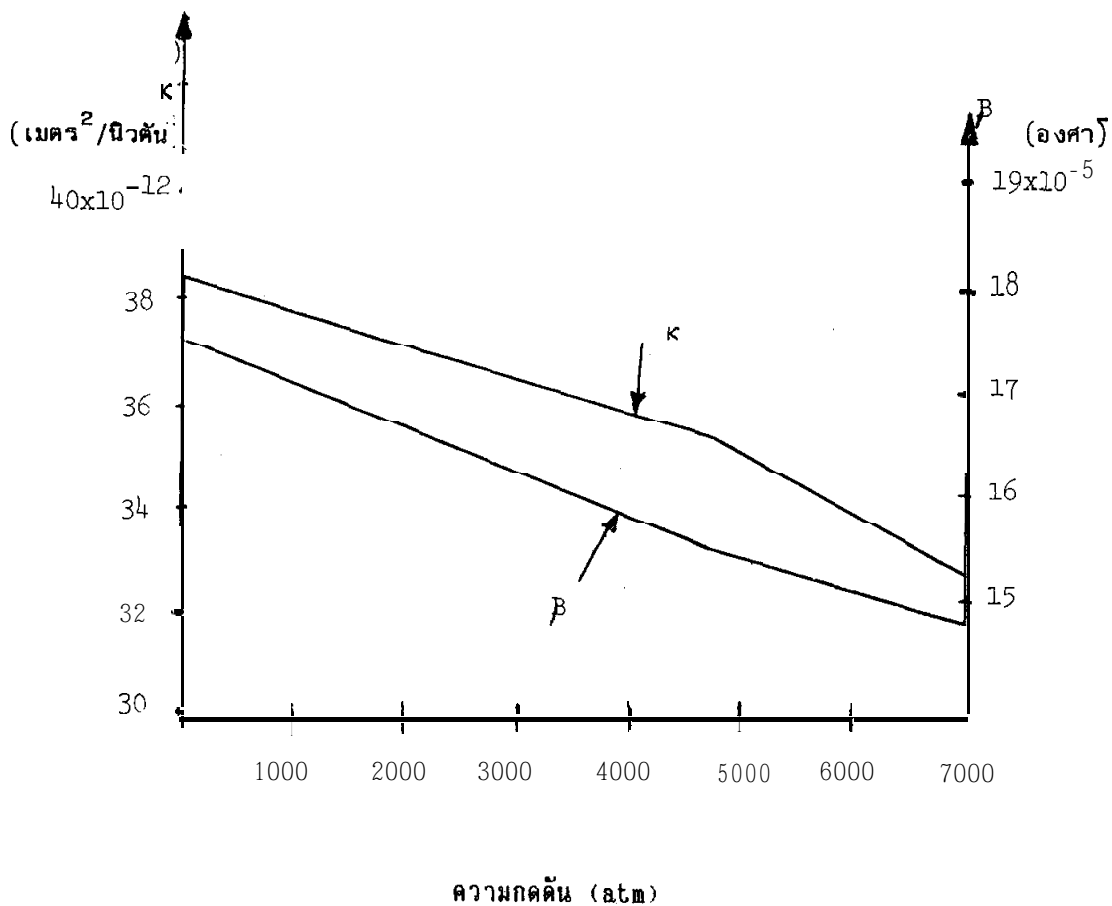
$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(-\frac{RT}{P^2} \right)$$

$$\kappa = \frac{1}{P} \quad \text{-----(1.30)}$$

และค่าการอัดตัวของก๊าซของวานเดอวาลส์ จะได้

$$K = \frac{V^2(v-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} \quad \text{-----(1.31)}$$

ค่า β และ κ ของของแข็งและของเหลวไม่สามารถคำนวณได้จากสมการสภาวะแต่สามารถวัดได้จากการทดลอง ดังตัวอย่างรูปที่ 1.11



รูปที่ 1.11 แสดงค่า β และ K ของปรอทที่อุณหภูมิ 0°C

บทสรุปและคำจำกัดความที่ควรรู้

1. Isolated system (ระบบ โดดเดี่ยวหรือระบบอิสระ) - ระบบที่ไม่ถูกรบกวนจากสิ่งแวดล้อมหรือระบบที่ไม่มีความร้อนหรืองานไหลผ่านขอบเขตของระบบเลย
2. Closed system or fixed mass system (ระบบปิดหรือระบบมวลคงที่) - ระบบที่ไม่มีมวลสารไหลผ่านขอบเขตของระบบ แต่ความร้อนและงานอาจไหลผ่านขอบเขตของระบบได้
3. Opened system or control volume (ระบบเปิดหรือระบบปริมาตรควบคุม) - ระบบที่มีมวลสารมีการไหลเข้าหรือไหลออกจากระบบได้เช่นเดียวกับความร้อนและงาน
4. Ideal gas (ก๊าซอุดมคติ) - โมเลกุลของก๊าซไม่คิดแรงปฏิกริยาต่อกัน
5. Microscopic system (ระบบจุลภาค) - ระบบที่มีขนาดเล็กกว่าขนาดของอะตอมหรือเท่ากัน
6. Macroscopic system (ระบบมหภาค) - ระบบที่มีขนาดใหญ่มากเพื่อเทียบกับขนาดของอะตอม
7. Equation of state (สมการสถานะ) - เป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต่าง ๆ ของระบบ มี 2 ลักษณะดังนี้
 - 7.1 สมการสถานะของก๊าซอุดมคติ - $PV = RT$ หรือ $PV = nRT$
 - 7.2 สมการสถานะของก๊าซอื่น ๆ - สมการสถานะของวานเดอวาลส์
$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$
8. Intensive parameter - ตัวแปรที่ไม่ขึ้นกับขนาดของระบบ
9. Extensive parameter - ตัวแปรที่ขึ้นอยู่กัขนาดของระบบ
10. Isothermal process - กระบวนการของระบบเมื่ออุณหภูมิคงที่
11. Isometric process - กระบวนการของระบบเมื่อปริมาตรคงที่
12. Isobaric process - กระบวนการของระบบเมื่อความดันคงที่
13. Adiabatic process - กระบวนการของระบบเมื่อความร้อนคงที่
14. Quasi-Statically system - ระบบที่ทำงานเป็นไปอย่างช้า ๆ เพื่อให้เกิดสภาวะสมดุล

แบบฝึกหัดที่ 1

1. ถ้าภาวะมาตรฐาน จงหามวลของอากาศในห้องซึ่งมีขนาด 10 ขนาด x 10 เมตร x 3 เมตร
น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของอากาศเท่ากับ 29 (นั่นคือ มวลของอากาศ 1 กิโลกรัม-โมลหนักเท่ากับ 29 กิโลกรัม) จงคำนวณหาน้ำหนักของอากาศเป็นปอนด์
2. จงกล่าวถึงความหมายของขบวนการแบบย้อนกลับได้และขบวนการย้อนกลับไม่ได้ว่าเหมือนและแตกต่างกันอย่างไร
3. ถึงขนาด 0.5 ลูกบาศก์เมตร บรรจุก๊าซออกซิเจนที่ความดันสัมบูรณ์ 150 บรรยากาศ อุณหภูมิ 20°C ให้ก๊าซออกซิเจนมีพฤติกรรมเหมือนก๊าซอุดมคติ
 - ก) ถามว่าในถึงนั้นจะมีก๊าซออกซิเจนอยู่ที่กิโลกรัม-โมล
 - ข) จงหาน้ำหนักของก๊าซออกซิเจนเป็นกิโลกรัม
 - ค) จงหาน้ำหนักของก๊าซออกซิเจนเป็นปอนด์
 - ง) จงหาความกดดันเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 500°C
 - จ) ที่อุณหภูมิ 20°C จะต้องเอาก๊าซออกซิเจนออกจากถังไปเท่าใด ความกดดันจึงจะลดลงเป็น 15 บรรยากาศ
4. เมื่อระบบเปลี่ยนสภาวะจากสภาวะหนึ่งไปสู่อีกสภาวะหนึ่ง ปริมาณต่างๆ เหล่านี้จะเปลี่ยนแปลงไปอย่างไรคือ ความร้อน งาน และพลังงานภายใน
5. ความกดดันมาตรฐาน 1 บรรยากาศ นิยามว่าเป็นความกดดันที่ทำให้ปรอทสูง 76 เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 0°C และค่า $g = 980.665$ เซนติเมตรต่อวินาที² จงคำนวณหาความกดดันในหน่วยนิวตันต่อตารางเมตรที่ทำให้ปรอทสูง 76 เซนติเมตร มีความหนาแน่น 13.6 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ $g = 980$ เซนติเมตรต่อวินาที²
6. หลอดบรรจุก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 137°C มีปริมาตรจำเพาะ 0.0700 ลิตรต่อกรัมโมล (ซึ่งเท่ากับ 0.0700 ลูกบาศก์เมตรต่อกิโลกรัมโมล) จงหาความกดดันเป็นบรรยากาศจาก
 - ก) สมการของก๊าซอุดมคติ
 - ข) สมการของวานเดอวาลส์
 - ค) คำนวณหาอัตราส่วนของ $\frac{PV}{T}$ ในหน่วยของจูลต่อกิโลกรัมโมลองศา

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

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

และจงทดสอบดูโดยใช้สมการแสดงสถานะของก๊าซอุดมคติ $pV = RT$

8. ไอ้ที่ความดันที่ 20 บรรยากาศ ถูกใส่เข้าไปในกระบอกสูบของเครื่องจักรไอ้ที่ว่างของการเคลื่อนที่ของลูกสูบเท่ากับ 60 เซนติเมตร และลูกสูบที่เส้นผ่าศูนย์กลาง 20 เซนติเมตร จงหางานที่ไอ้ที่ทำเป็นจุดต่อการเคลื่อนที่ 1 รอบ
9. น้ำ 1 กิโลกรัม เมื่อทำให้เป็นไอ้ที่ความกดดันบรรยากาศจะมีปริมาตร 1.67 ลูกบาศก์เมตร จงคำนวณหางานที่ไอ้ที่ทำต่อความกดดันบรรยากาศ
10. ออกซิเจน 5 กิโลกรัม มีปริมาตร 10 ลูกบาศก์เมตร ที่อุณหภูมิ 300 องศา เคลวิน จงหางานที่ทำให้ปริมาตรลดลงเหลือ 5 ลูกบาศก์เมตร
- ก) ที่ความกดดันคงที่
 - ข) ที่อุณหภูมิคงที่

เฉลยคำตอบแบบฝึกหัดบทที่ 1

1. 850 lbs
3. n. 3.1 kg-mole
 8. 98 kg
 - A. 215 lbs
 3. 393 atm
 - จ. 2.6 kg-mole
5. 1.01 x 10⁵ N/m²
6. n. 480.4 atm
 - ข. 506 atm
 - R. 8315, 8700 J/kg-mole : K
- a. 3.8 x 10⁴ J
9. 1.69 x 10⁵ J
10. n. -19.5 x 10⁴ J
 - ข. -27 x 10⁴ J

