

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)

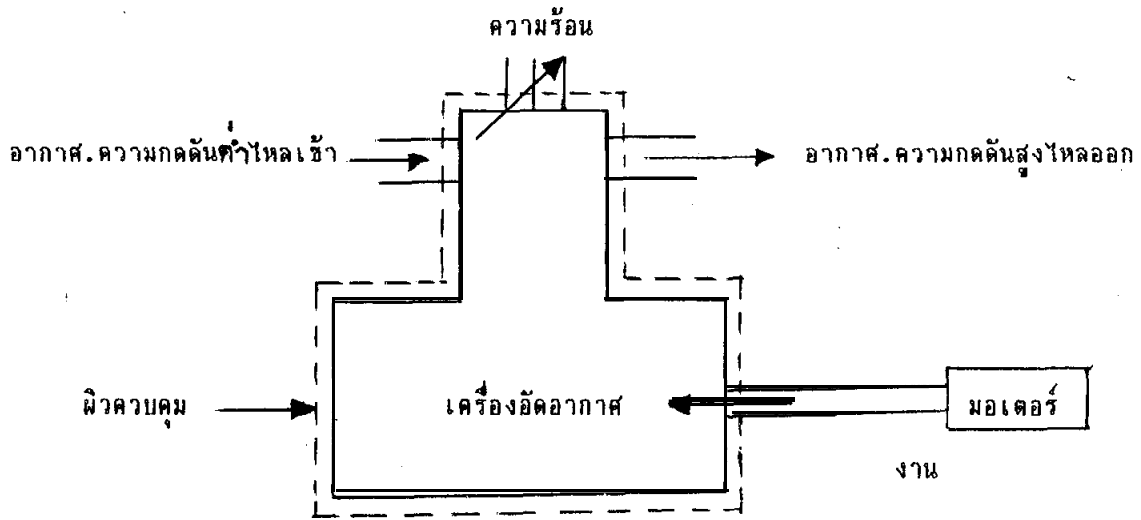
ระบบโดดเดี่ยวหรือระบบอิสระหมายถึงระบบที่ไม่ถูกรบกวนจากสิ่งแวดล้อม กล่าวได้ว่าไม่มีงานหรือความร้อนไหลผ่านขอบเขตของระบบเลย นั่นคือไม่มีพลังงานแลกเปลี่ยนภายในระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ตัวอย่างเช่น น้ำบรรจุในภาชนะที่เป็นฉนวนซึ่งทำด้วยยางหรือวัสดุที่ไม่ทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อน ในกรณีนี้การแลกเปลี่ยนความร้อนหรือพลังงานภายในระหว่างน้ำกับภาชนะจะไม่เกิดขึ้น 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) สภาวะหนึ่งและมีความกดดันที่ผิวของน้ำร้อนเท่ากับความกดดันบรรยากาศธรรมดา นั่นก็คือสภาวะของระบบใดจะบอกได้ด้วยคุณสมบัติหลายๆ อย่างของสารตัวกลางที่ขณะใดขณะหนึ่ง และคุณสมบัติดังกล่าวแต่ละอย่างนั้นก็มีความเฉพาะค่าหนึ่งๆ ที่เวลาขณะนั้นถ้าปล่อยแก้วน้ำร้อนทิ้งไว้ในห้องประมาณ 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

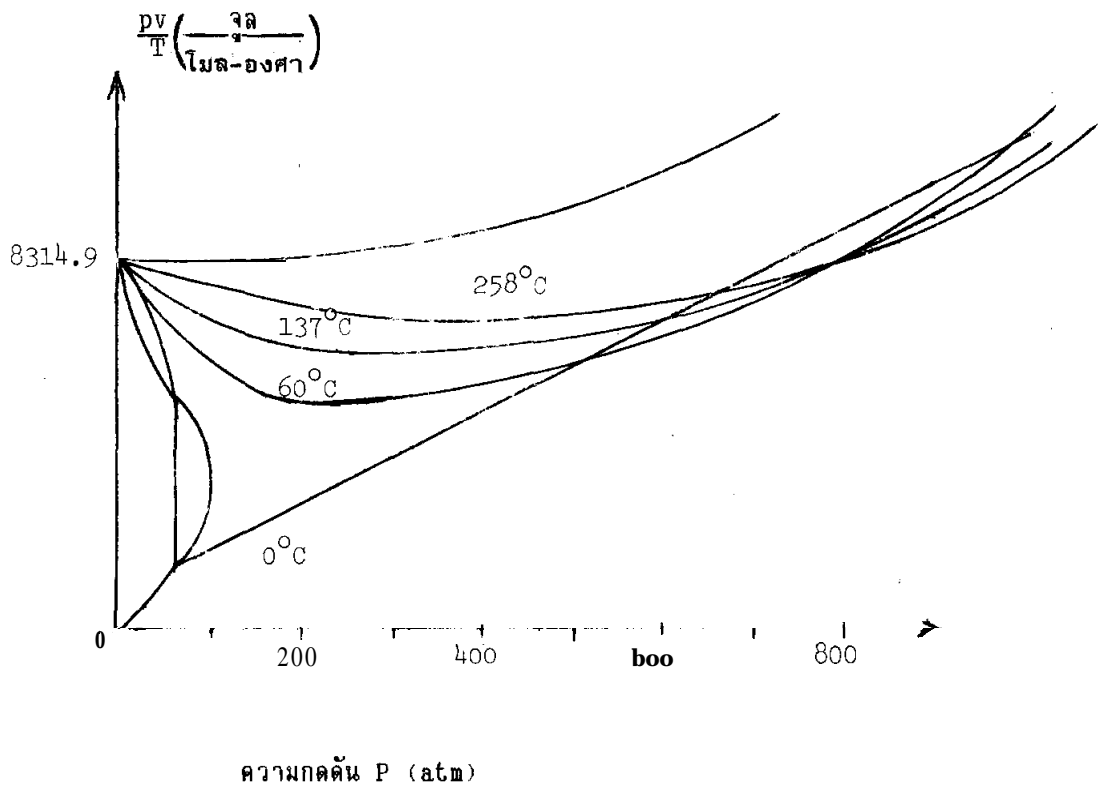
$$V = f_2(T, P) \quad \text{-----(1.3)}$$

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

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) ได้สร้างสมการสภาวะของก๊าซขึ้นเพื่อให้สมการสภาวะของก๊าซนั้นใช้ได้กับก๊าซในรูปต่างๆ 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/กิโลกรัมโมล-องศา

a และ b เป็นค่าคงที่สำหรับก๊าซแต่ละชนิด ซึ่งจะแตกต่างกันไปตามชนิดของก๊าซและสารดังตารางที่ 1.1

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

2. กระบวนการผันกลับจะแทนด้วยเส้น (line) ต่างๆ บนผิวพีซีที

