

บทที่ 1

อุณหพลศาสตร์

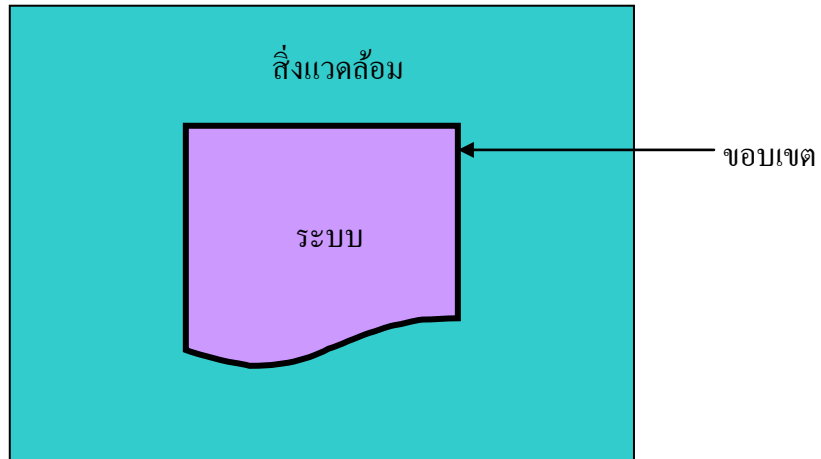
ในการศึกษาสมบัติของระบบ มีวิทยาศาสตร์ที่ทำการศึกษามีหลายสาขา เช่น อุณหพลศาสตร์ กลศาสตร์ แม่เหล็กไฟฟ้า เคมี เป็นต้น สมบัติที่เกี่ยวกับความร้อน เช่น ความดัน เอนทัลปี เอนโทรปี ความร้อนจำเพาะ ฯลฯ ทำการศึกษาโดยสาขาอุณหพลศาสตร์ สมบัติเหล่านี้มีการนิยามโดยการกำหนดเป็น สัจพจน์เบื้องต้น (basic postulates) เมื่อสร้างความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติของระบบตามนิยามในสัจพจน์ เกิดเป็นกฎที่เรียกว่า **กฎของอุณหพลศาสตร์** (laws of thermodynamics) นอกจากนี้ยังมีการนิยามศัพท์ บางอย่างขึ้นเพื่อประโยชน์ในการทำนายสมบัติ อื่น ๆ ของระบบ ก็จะได้สมบัติที่เป็นตัวแปรใหม่จากความสัมพันธ์ตามกฎต่างๆ เหล่านี้ อุณหพลศาสตร์ที่ทำการศึกษาลักษณะเช่นนี้ว่า **อุณหพลศาสตร์แบบเดิม** (classical thermodynamics) แต่ว่า ระบบหนึ่งๆ เกิดจากอนุภาค ค่าต่างๆที่เป็นสมบัติของระบบจึงเป็น ค่าเฉลี่ยของอนุภาคทั้งหมดเท่านั้น ด้วยเหตุนี้การศึกษาระบบจึงต้องอาศัยความรู้ทางสถิติศาสตร์ (statistics) ร่วมกับความรู้ทางกลศาสตร์ควอนตัม (เพื่ออธิบายสมบัติของอนุภาค) เกิดสาขาที่เรียกว่า **กลศาสตร์เชิงสถิติ** (statistical mechanics) หรือ **อุณหพลศาสตร์เชิงสถิติ** (statistical thermodynamics)

เนื่องจากวิชาอุณหพลศาสตร์เชิงสถิติศึกษาถึงสมบัติต่างๆ เราจึงนำเอาความรู้ในอุณหพลศาสตร์ มาไว้ในบทนี้เพื่อให้ทราบถึงสมบัติที่สำคัญๆ เสียก่อน

นิยาม

ในการศึกษาเชิงระบบหลายสาขา เราจะพบว่า บางครั้งจะต้องมีการกำหนดนิยามเพื่อความชัดเจน ของประเด็นที่จะทำการศึกษา อย่างเช่น ในวิชาเรขาคณิตที่ยุคลิด (Euclid) เป็นผู้รวบรวมการศึกษาอย่างเป็นระบบในหนังสือที่ชื่อว่า The Elements จะเห็นว่า ยุคลิดต้องกำหนดนิยามที่เรียกว่า สัจพจน์ขึ้นมา เสียก่อน เช่นคำว่า จุด เส้น เป็นต้น การศึกษาลักษณะเช่นนี้ เรียกว่า axiomatic approach ในการศึกษาของ อุณหพลศาสตร์ก็เช่นกัน จะต้องมีการนิยามคำบางคำให้เป็นข้อตกลงกันเสียก่อน แล้วจึงค่อยนำไปสร้างความสัมพันธ์เป็นกฎ คำนิยามเหล่านี้ ได้แก่

1.ระบบทางอุณหพลวัต (thermodynamical system) หมายถึง ส่วนใดส่วนหนึ่งของจักรวาลที่มีการกำหนดขึ้นมาเพื่อทำการศึกษา โดยมีการสมมุติขอบเขต (boundary) ที่แน่นอนแบ่งระบบออกจากส่วนที่เหลือในจักรวาล ส่วนของจักรวาลที่อยู่นอกระบบเราเรียกว่า **สิ่งแวดล้อม** (surrounding) ดังรูป 1.1



รูปที่ 1.1 จักรวาล ระบบ ขอบเขตและสิ่งแวดล้อม

ในการ แบ่งประเภทของระบบ จะใช้เกณฑ์ต่าง ๆ ในการแบ่ง เช่น ขนาด สมบัติ เป็นต้น

1.1 การแบ่งตามขนาด จะแบ่งระบบออกเป็น 2 ประเภท คือ

1.1.1. ระบบมหัพรรณ (macroscopic system) หมายถึง ระบบที่มีขนาดใหญ่ มีอันดับที่มากกว่า 10^{-10} เมตร ระบบประเภทนี้เป็นระบบที่เราคุ้นเคยกันอยู่แล้ว เช่น ของแข็งก้อนหนึ่ง น้ำแก้วหนึ่ง หรือแก๊สที่บรรจุอยู่ในกระบอกสูบ

1.1.2 ระบบจุลทรรศน์ (microscopic system) หมายถึง ระบบที่มีขนาดเล็กมาก ๆ อยู่ในอันดับ 10^{-10} เมตร เช่น อะตอม โมเลกุล และพวกอนุภาคหลักมูลต่างๆ ได้แก่ อิเล็กตรอน โปรตอน นิวตรอน ซึ่งสมบัติของระบบพวกนี้ เรียกว่า สมบัติจุลทรรศน์ (microscopic properties) ซึ่งในการศึกษาสมบัติจุลทรรศน์นี้จะต้องอาศัยความรู้จากกลศาสตร์ควอนตัมมาอธิบาย

1.2 การแบ่งตามอันตรกิริยากับสิ่งแวดล้อม จะแบ่งระบบออกเป็น 3 ชนิด คือ

1.2.1 ระบบปิด (closed system) เป็นระบบที่ไม่มีการถ่ายเทมวล แต่สามารถถ่ายเทพลังงานระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมได้ โดยมีผนังที่กั้นระหว่างระบบปิดกับสิ่งแวดล้อมเรียกว่า ผนังไดอะเทอร์มัล (diathermal wall)

1.2.2 ระบบเปิด (open system) เป็นระบบที่สามารถถ่ายเทได้ทั้งมวลและพลังงานระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม

1.2.3 ระบบโดดเดี่ยว (isolated system) เป็นระบบที่ไม่มีการถ่ายเททั้งมวล และพลังงานระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ผนังที่เป็นขอบเขตกั้นระบบชนิดนี้เรียกว่า ผนังแอดิยาแบติก (adiabatic wall) ระบบที่เป็นระบบโดดเดี่ยว เช่น จักรวาล ระบบที่ทำการศึกษาในแก้วเทอร์มอส เป็นต้น

2. สมบัติ เป็นตัวแปรของระบบ เช่น ความดัน เอนทัลปี (enthalpy) เอนโทรปี (entropy) ความร้อนจำเพาะ (specific heat) ความแข็ง การนำไฟฟ้า ความต้านทานไฟฟ้า ความหนาแน่น ฯลฯ จัดเป็นสมบัติมหัพภาค (macroscopic properties) การศึกษาอุณหพลศาสตร์สมบัติของระบบเป็นสมบัติมหัพภาคของระบบ ซึ่งสมบัติเหล่านี้เป็นตัวแปรที่สามารถเขียนความสัมพันธ์เป็นฟังก์ชันได้ โดยทั่วไปจะพบว่า สมบัติในอุณหพลศาสตร์นั้นเป็นฟังก์ชันเอกพันธ์ (homogeneous function) ของมวล คือ

$$X_i = f(m) \dots\dots\dots 1$$

$$X_r = f(km) = k^V f(m) \dots\dots\dots 2$$

เมื่อ

X_i คือ สมบัติของระบบที่สถานะเริ่มต้น

X_r คือ สมบัติของระบบที่สถานะสุดท้าย

m คือ มวล

k คือ ค่าคงตัวใดๆ

V คือจำนวนเต็มที่มีค่า 0 หรือ 1

เราสามารถแบ่งสมบัติที่เป็นฟังก์ชันกับมวล ออกได้เป็น 2 ชนิด คือ

2.1 สมบัติไม่ขึ้นกับปริมาณ (intensive properties) เป็นสมบัติที่มีค่า μ เป็น 0 โดยมี

$$X_r = f(km) = f(m)$$

ซึ่งไม่ว่ามวลของระบบจะเปลี่ยนไปเท่าใดสมบัติที่วัดได้ยังคงเดิม สมบัติชนิดนี้เช่น ความดัน อุณหภูมิ จุดเดือด จุดหลอมเหลว ความหนาแน่น (ความเข้มข้น) เป็นต้น

2.2 สมบัติขึ้นกับปริมาณ (extensive properties) เป็นสมบัติที่มีค่า μ เท่ากับ 1 โดยมี

$$X_r = f(km) = k f(m)$$

นั่นคือ เมื่อมวลเปลี่ยนไปค่าของสมบัติที่วัดได้ก็จะเปลี่ยนไป สมบัติชนิดนี้ เช่น มวล ปริมาตร พลังงาน เป็นต้น

3. งาน (work, w) ตามความหมายของงานตามกลศาสตร์แผนเดิม งานเป็นปริมาณสเกลาร์ที่เกิดจากผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของแรง (force, \vec{F}) กับการกระจัด (displacement, \vec{l}) คือ

$$w = \vec{F} \cdot \vec{l} = F l \cos \theta$$

เมื่อ θ คือมุมระหว่างแรง (\vec{F}) กับการกระจัด (\vec{l})

ถ้าการกระจัดนั้นมีขนาดน้อยมาก จะเขียนในรูปผลต่างอนุพันธ์เป็น

$$Dw = \vec{F} \cdot d\vec{l}$$

และถ้าการกระจัด ($d\vec{l}$) อยู่ในแนวทแยงเดียวกับแรง คือ θ เท่ากับ 0 ทำให้ $\cos 0 = 1$ จะได้

$$Dw = F dl \dots\dots\dots 3$$

แต่ในความเป็นจริง งานที่เกิดจากกระบวนการต่าง ๆ นั้น ไม่ใช่มีแค่เพียงงานในทางกลศาสตร์เท่านั้น ยังมีงานที่เกิดในรูปแบบต่าง ๆ จึงมีการให้ความหมายของงานเสียใหม่เพื่อให้ใช้ได้ทั่วไปมากขึ้นคือ

งาน เป็นผลคูณของปัจจัยที่เป็นความเข้ม (intensity factor) กับปัจจัยที่เป็นความจุ (capacity factor)

ปัจจัยที่เป็นความเข้ม ได้แก่ แรง (F) ความดัน (p) ความเข้มของสนามไฟฟ้า (ε) ความเข้มสนามแม่เหล็ก (H) เป็นต้น

ปัจจัยที่เป็นความจุ ได้แก่ ระยะทาง (l) ปริมาตร (V) ประจุไฟฟ้า (q) การทำให้เป็นแม่เหล็ก (Magnetization, M)

เช่น งานไฟฟ้า (electrical work) จะเป็น

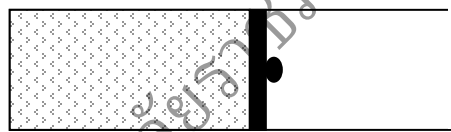
$$Dw = \epsilon dq$$

งานแม่เหล็ก (magnetic work)

$$Dw = HdM$$

งานการขยายตัว (expansion work)

เมื่อพิจารณาแก๊สจำนวนหนึ่งในกระบอกสูบมีปริมาตร V ดังรูป 1.1



รูปที่ 1.2 การขยายตัวของแก๊สในกระบอกสูบ

จากรูป แรงที่แก๊สกระทำต่อผนังกระบอกสูบทำให้ฝากระบอกสูบเคลื่อนที่ออกไป เป็นระยะทาง dl จะได้อ่างานจากการขยายตัวของแก๊สในกระบอกสูบเป็น

$$Dw = F dl$$

ให้ฝากระบอกสูบมีพื้นที่เป็น A ดังนั้นความดัน (p) ของแก๊สภายในกระบอกสูบให้เป็น p_{int} นั่นคือ

$$p_{int} = \frac{F}{A}$$

$$F = p_{int} A$$

$$Dw = p_{int} A dl$$

$$= p_{int} dV$$

และเมื่อทำการปริพันธ์จากปริมาตร V_1 และ V_2 จะได้อ่างานนี้เป็น

$$w = \int_{V_1}^{V_2} p_{int} dV \dots\dots\dots 9$$

งานนี้เป็นงานที่กระทำโดยระบบ (work done by system) แต่ว่าในขณะที่เดียวกันภายนอกกระบอกลูกสูบก็มีความดันจากอากาศภายนอก ซึ่งเป็นความดันคงตัวให้เป็น p_{ext} แรงที่กระทำต่อฝากระบอกลูกสูบทางด้านนอก จะพยายามดันให้แก๊สในกระบอกลูกสูบมีปริมาตรลดลงจะเป็น $-p_{ext} A$ ถ้า p_{ext} น้อยกว่า p_{int} จะเกิดแรงที่ดันฝากระบอกลูกสูบเพื่อทำให้แก๊สเกิดการขยายตัว งานที่กระทำต่อฝากระบอกลูกสูบจะเป็น

$$Dw = -p_{ext} Adl = -p_{ext} dV$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV$$

$$= -p_{ext} (V_2 - V_1) \dots\dots\dots 10$$

ตัวอย่างที่ 1 แก๊สชนิดหนึ่งมีปริมาตร 0.30 m^3 ถูกปล่อยให้ขยายตัวต้านทานความดันภายนอก $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ จนมีปริมาตร 0.45 m^3 จงหางานที่แก๊สกระทำ

วิธีทำ จาก

$$w = -p_{ext} (V_2 - V_1)$$

$$= -2 \times 10^5 (0.45 - 0.30)$$

$$= -3 \times 10^4 \text{ J} \quad \text{ตอบ}$$

แต่ถ้าการขยายตัวของแก๊สเป็นการขยายแบบผันกลับได้ จะให้

ดังนั้น

$$p_{int} \approx p_{ext}$$

$$Dw_{rev} = -p_{ext} dV$$

$$= -p_{int} dV$$

$$w_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} p_{int} dV \dots\dots\dots 11$$

โดยเฉพาะสำหรับแก๊สอุดมคติ (ideal gas) มีสมการสถานะเป็น

$$pV = nRT$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

ความดันนี้คือ ความดันของแก๊สภายในกระบอกลูกสูบนั่นเอง จะได้

$$w_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \dots\dots\dots 12$$

จะเห็นว่า จากเดิมความหมายของงานตามกลศาสตร์แผนเดิม

$$Dw = Fdl$$

เมื่อเป็นงานการขยายของแก๊สเป็น

$$Dw = -p_{ext} dV$$

4. ความร้อน (heat, q) เป็นพลังงานส่วนหนึ่งที่สามารถถ่ายเทข้ามขอบเขตระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมเช่นเดียวกับงาน เกิดจากการชนกันระหว่างอนุภาคของระบบกับอนุภาคของสิ่งแวดล้อม โดยที่ปริมาณพลังงานส่วนนี้ไม่สามารถแสดงได้ด้วยผลคูณของแรงกับระยะทาง (ซึ่งเป็นงาน) ได้

ถ้าความร้อนไหลออกจากระบบสู่สิ่งแวดล้อม กระบวนการนั้นคือ กระบวนการคายความร้อน (exothermic process)

ถ้าความร้อนนั้นไหลจากสิ่งแวดล้อมเข้าสู่ระบบ เราเรียกกระบวนการนั้นว่า กระบวนการดูดความร้อน (endothermic process)

5. สถานะของระบบ (state of system) เป็นพิกัดหนึ่ง ๆ ในปริภูมิที่มีสมาชิกเป็นตัวแปรที่เป็นสมบัติของระบบ ระบบที่มีสมบัติต่างๆ มีค่าหนึ่งหนึ่ง ๆ ระบบนั้นอยู่ในสถานะหนึ่ง แต่พอมีสมบัติใดสมบัติหนึ่งมีค่าเปลี่ยนไป สถานะของระบบก็จะเปลี่ยนไปด้วย ตัวแปรหรือสมบัติของระบบที่ขึ้นอยู่กับสถานะของระบบเราเรียกว่า ฟังก์ชันสถานะ (state functions) ได้แก่ ปริมาตร (V) ความดัน (p) พลังงาน (E) เอนทัลปี (H) ฯลฯ ซึ่งเมื่อค่าตัวแปรเหล่านี้เกิดการเปลี่ยนแปลงด้วยปริมาณที่น้อยยิ่ง (infinitesimal change) จะเขียนเป็นผลต่างอนุพัทธ์แม่นยำตรง (exact differential) เช่น dv , dp , dt ฯลฯ

ลักษณะของฟังก์ชันสถานะ คือ เมื่อทำการปริพันธ์ (integrate) ส่วนที่เปลี่ยนแปลงจำนวนน้อยยิ่งจากสถานะ (1) ไปยังสถานะ (2) จะได้

$$\int_1^2 dX = X(2) - X(1) = \Delta X \quad \dots\dots\dots 3$$

6. กระบวนการ (process of changing) หรือวิถี (paths) การเปลี่ยนแปลง เป็นวิธีการเปลี่ยนค่าตัวแปรหรือสมบัติของระบบจากสถานะหนึ่งไปเป็นสถานะหนึ่ง ซึ่งวิธีการเปลี่ยนแปลงอาจจะทำโดย

พิจารณาทิศทางการเปลี่ยนแปลง จะแบ่งออกได้ 2 กระบวนการ คือ

1) กระบวนการผันกลับได้ (reversible process) เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงของระบบจากสถานะหนึ่งไปสู่อีกสถานะหนึ่งแล้วสามารถเปลี่ยนแปลงย้อนกลับสู่สถานะเดิม โดยที่สิ่งแวดล้อมก็มีสภาพเหมือนเดิมด้วย

2) กระบวนการผันกลับไม่ได้ (irreversible process) เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงระบบจากสถานะหนึ่งไปเป็นอีกสถานะหนึ่ง แล้วไม่สามารถกลับสู่สถานะเดิมได้ หรืออาจจะกลับสู่สถานะเดิมได้ แต่สิ่งแวดล้อมไม่เหมือนเดิม กระบวนการแบบนี้ได้แก่กระบวนการเปลี่ยนแปลงที่เราพบกันทุกๆ ไปในธรรมชาติ

นอกจากนี้ยังมีกระบวนการเปลี่ยนแปลงบางอย่างที่กำหนดลักษณะเฉพาะให้มีสมบัติหรือตัวแปรใดตัวแปรหนึ่งคงตัว เช่น

- กระบวนการแอดิเอแบติก (adiabatic process) เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงของระบบโดยไม่มีการถ่ายเทความร้อน (heat) ระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม
- กระบวนการไอโซเทอร์มัล (isothermal process) เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงของระบบโดยที่อุณหภูมิของระบบคงตัว
- กระบวนการไอโซบาริก (isobaric process) เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงของระบบโดยที่ความดันของระบบคงตัว
- กระบวนการไอโซคอร์ริก (isochoric process) เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงของระบบ โดยที่ปริมาตรของระบบคงตัว

สำหรับกระบวนการที่เกิดขึ้นจริงในธรรมชาติจะพบว่า กระบวนการเหล่านั้น มีลักษณะที่ผสมผสานระหว่างกระบวนการตามที่นิยามข้างต้น เช่น มีลักษณะเป็น reversible adiabatic บ้าง หรือเป็น isothermal isobaric บ้าง เป็นต้น

ในบรรดาตัวแปรต่างๆ ของระบบนอกจากสมบัติที่เป็นฟังก์ชันสถานะตามที่กล่าวมาแล้ว ยังพบว่า มีบางตัวแปรที่ค่าของตัวแปรขึ้นอยู่กับวิถี (path) หรือกระบวนการเปลี่ยนแปลง นั่นคือตัวแปรพวกนี้จะขึ้นอยู่กับวิถีของการเปลี่ยนแปลง เราเรียกตัวแปรพวกนี้ว่า ฟังก์ชันวิถี (path function) เช่น ความร้อน (heat) งาน (work) เป็นต้น เมื่อตัวแปรพวกนี้มีค่าเปลี่ยนแปลงด้วยปริมาณน้อยยิ่ง จะเขียนเป็นผลต่างอนุพันธ์ไม่แม่นยำตรง (inexact differential) เช่น

Dq คือ ความร้อนที่เปลี่ยนแปลงด้วยปริมาณน้อยยิ่ง

Dw คือ งานที่เปลี่ยนแปลงด้วยปริมาณน้อยยิ่ง

ลักษณะของฟังก์ชันวิถี คือเมื่อนำการปริพันธ์ (integrate) ผลต่างอนุพันธ์ไม่แม่นยำตรงของมันจะได้

$$\int_1^2 Dq \neq q \quad \dots\dots\dots 4$$

และ

$$\int_1^2 Dw = w \quad \dots\dots\dots 5$$

การกำหนดเครื่องหมาย (sign convention)

การใช้เครื่องหมายสำหรับปริมาณของงานและพลังงานที่ใช้ในหนังสือเล่มนี้จะใช้แนวเดียวกับหนังสือ Classical Thermodynamics โดย A.B. Pippard (1957) และ Physical Chemistry โดย P.W. Atkins (1982) คือ กำหนดให้

ปริมาณใด ๆ ที่ออกจากระบบสู่สิ่งแวดล้อม ให้มีเครื่องหมายลบ และ

ปริมาณใด ๆ ที่จากสิ่งแวดล้อมเข้าสู่ระบบมีเครื่องหมายบวก

เช่น งาน ถ้าเป็นงานกระทำโดยระบบ ปริมาณงานออกจากระบบ ค่าของงานจะเป็นลบ แต่ถ้าเป็นงานที่กระทำจากภายนอก (สิ่งแวดล้อม) กระทำต่อระบบ ปริมาณงานป้อนเข้าสู่ระบบจะมีค่าเป็นบวก เป็นต้น

3. กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ (The First Law of Thermodynamics)

กฎข้อนี้จัดเป็นสมมติฐานที่แสดงถึงการอนุรักษ์พลังงานของระบบ มีใจความว่า “พลังงานของระบบโดดเดี่ยวมีค่าคงตัว” พลังงานของระบบในที่นี้คือพลังงานรวม (total energy) ในอุณหพลศาสตร์เรียกว่า พลังงานภายใน (internal energy, E) เป็นพลังงานรวมจากทั้งพลังงานจลน์ (kinetic energy, E_K) และพลังงานศักย์ (potential energy, U) โดยที่พลังงานทั้งหมดนี้ได้มาจากการเคลื่อนที่ (translational contribution) การหมุน (rotational contribution) การสั่น (vibrational contribution) และพลังงานในส่วนที่ได้จากอิเล็กตรอน (electronic contribution) และนิวเคลียส (nuclear contribution) ปกติพลังงานภายในของระบบนั้นจะไม่สามารถวัดค่าออกมาได้ สิ่งที่วัดได้คือพลังงานที่เปลี่ยนแปลง (ΔE) เมื่อระบบเปลี่ยนสถานะ นั่นก็แสดงว่า พลังงานภายในเป็นฟังก์ชันสถานะ ถ้ามีค่าเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยจะเขียนเป็นผลต่างอนุพันธ์แม่นตรงคือ dE ดังนั้นจากกฎข้อที่หนึ่งจะได้ว่า

สำหรับระบบโดดเดี่ยว ซึ่งไม่มีการถ่ายเทพลังงานและงานระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมจะมี

$$\Delta E = 0$$

หรือ

$$dE = 0$$

ถ้าระบบนี้ไม่ใช่ระบบโดดเดี่ยว แต่เกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงแบบแอดิแอบติก (ไม่มีการถ่ายเทความร้อน แต่อาจจะถ่ายเทพลังงานรูปอื่นๆ ได้) จะพบว่า พลังงานที่เปลี่ยนแปลง (ΔE) เท่ากับงานที่กระทำ (work done, w) นั่นคือ

$$\Delta E = w_{ad}$$

และถ้าระบบนี้ไม่ใช่ระบบโดดเดี่ยวและกระบวนการเปลี่ยนแปลงก็ไม่ใช่แอดิแอบติก (non adiabatic process) จะพบว่า พลังงานที่เปลี่ยนไปเท่ากับงานที่กระทำรวมกับความร้อน (heat, q) ที่ถ่ายเทระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม คือ

$$\Delta E = w + q \quad \dots\dots\dots 6$$

หรือเขียนเป็นผลต่างอนุพันธ์จะได้

$$dE = Dw + Dq \quad \dots\dots\dots 7$$

จากความสัมพันธ์ของกฎข้อที่หนึ่งนี้จะเห็นว่า การเปลี่ยนแปลงพลังงานของระบบจะสมมูลกับตัวแปรของระบบ 2 ชนิดคือ งานและความร้อน

ตัวอย่างที่ 2 กระจกสูบอันหนึ่งบรรจุแก๊สไว้จำนวนหนึ่ง ถ้าให้ความร้อนแก่แก๊สนี้ 150 J แล้วเกิดงาน 200 J จงหาพลังงานภายในที่เปลี่ยนแปลง

วิธีทำ จากสมการ 6

$$\begin{aligned} \Delta E &= q + w \\ q &= 150 && \text{J} \\ w &= -200 && \text{J} \\ \Delta E &= 150 + (-200) = -50 && \text{J} \end{aligned} \quad \text{ตอบ}$$

ความร้อนของกระบวนการที่มีปริมาตรคงตัว (q_v) ในกระบวนการที่มีการขยายตัว (หรือหดตัว) ได้น้อยมาก (จนเกือบเป็น 0) หรือไม่มีการขยายตัว (หรือหดตัว) เลย เราถือว่ากระบวนการนั้นมีปริมาตรคงตัว ดังนั้น

$$dV = 0$$

ทำให้

$$-pdV = 0$$

คือไม่มีงานการขยายตัว

จากกฎข้อที่หนึ่งนั้น

$$\Delta E = q + w$$

สำหรับกระบวนการนี้จะเป็น

$$\Delta E = q_v \dots\dots\dots 13$$

ความร้อนของกระบวนการที่มีความดันคงตัว (q_p) ในกระบวนการเปลี่ยนแปลงที่ความดันภายนอกมีค่าคงตัวนั้น เราจะพบว่าค่าความร้อนที่เกิดจากการถ่ายเทระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมนั้นจะได้จาก

$$\begin{aligned} \Delta E &= q + w \\ &= q_p + (-p \Delta V) \\ E_2 - E_1 &= q_p - p(V_2 - V_1) \\ q_p &= (E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1) \end{aligned}$$

..... 14

จะเห็นว่า เทอมทางขวามือในสมการ 14 นั้น $E + pV$ ทำให้ได้ตัวแปรชนิดหนึ่งเกิดขึ้นเราจัดเป็นฟังก์ชันสถานะเรียกว่า **เอนทัลปี** (enthalpy, H) นั่นคือ

$$H = E + pV \dots\dots\dots 15$$

และ

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta E + \Delta(pV) \\ &= E_2 - E_1 + p(V_2 - V_1) \\ &= (E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1) \quad \dots\dots\dots 16\end{aligned}$$

จากสมการ 14 และ 16 จะได้ว่า

$$\Delta H = q_p$$

หมายความว่า เอนทัลปีที่เปลี่ยนแปลงไปในกระบวนการที่ความดันคงตัวคือ ความร้อนที่ถ่ายเทระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมนั่นเอง

ความจุความร้อนโมลาร์ (molar heat capacity, C) มีนิยามทางคณิตศาสตร์เป็น

$$C = \frac{1}{n} \left(\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta T} \right) \quad \dots\dots\dots 17$$

แต่เนื่องจากค่าความร้อน q นั้นสามารถวัดได้จากกระบวนการที่แตกต่างกัน จึงทำให้ได้ความจุความร้อนโมลาร์เป็น 2 ชนิด คือ

1) ความจุความร้อนโมลาร์ที่ได้จากกระบวนการที่มีปริมาตรคงตัว (C_v) ซึ่งจากสมการ 17 จะได้ C_v เป็น

$$\begin{aligned}C_v &= \frac{1}{n} \left(\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q_v}{\Delta T} \right) \\ C_v &= \frac{1}{n} \left(\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta T} \right)_v \\ &= \frac{1}{n} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad \dots\dots\dots 18\end{aligned}$$

ดังนั้น

$$dE = nC_v dT \quad \dots\dots\dots 19$$

2) ความจุความร้อนโมลาร์ที่ได้จากกระบวนการที่มีความดันคงตัว (C_p) ซึ่งจะได้

$$\begin{aligned}C_p &= \frac{1}{n} \left(\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q_p}{\Delta T} \right) \\ C_p &= \frac{1}{n} \left(\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta T} \right) \\ &= \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \dots\dots\dots 20\end{aligned}$$

ดังนั้น

$$dH = nC_p dT \quad \dots\dots\dots 21$$

ตัวอย่างที่ 3 แก๊สอุดมคติชนิดหนึ่ง มีค่าความจุความร้อนโมลาร์เป็น $C_p = \frac{7}{2}R$ (R คือ ค่าคงตัวของแก๊ส) ถ้าเผาแก๊สชนิดนี้จำนวน 1 โมล จากอุณหภูมิ 0°C เป็น 50°C จงหาค่า ΔH

วิธีทำ จากสมการ 21

$$dH = nC_p dT$$

เมื่อทำการปริพันธ์จะได้

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT$$

กรณีนี้ C_p คงตัวไม่ขึ้นกับอุณหภูมิจะทำให้

$$\begin{aligned} \Delta H &= nC_p \int_{T_1}^{T_2} dT = nC_p (T_2 - T_1) \\ &= 1 \times \frac{7}{2} \times 5.314 \times (323 - 273) \\ &= 1.45 \text{ kJ} \end{aligned}$$

ตอบ

ความสัมพันธ์ระหว่าง C_p กับ C_v

จากความหมายของ

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

และ

$$\begin{aligned} C_p &= \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \\ &= \frac{1}{n} \left[\frac{\partial}{\partial T} (E + pV) \right]_p \\ &= \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \dots\dots\dots 22 \end{aligned}$$

แต่ว่า พลังงานภายใน (E) นั้นเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ (T) กับปริมาตร (V) เขียนเป็น

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

อาศัยความสัมพันธ์แบบอนุพันธ์ย่อย (partial derivative) จะได้

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \dots\dots\dots 23$$

แทนค่าจากสมการ 23 ลงในสมการ 22 จะได้

$$C_P = \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$$

เพราะฉะนั้น

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \\ &= \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \dots\dots\dots 24 \end{aligned}$$

กระบวนการแอดิเยแบติก

กระบวนการนี้ไม่มีความร้อนถ่ายเทระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้น $Dq = 0$ ความสัมพันธ์ในกฎข้อที่หนึ่งจะเป็น $dE = Dw$

แต่ถ้าจากสมการ 19 ($dE = nC_V dT$) จะได้

$$Dw = nC_V dT \dots\dots\dots 25$$

$$w = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dT \dots\dots\dots 26$$

และถ้าเป็นกระบวนการการแอดิเยแบติกของการขยายตัวแบบผันกลับได้ (reversible adiabatic expansion) ของแก๊สอุดมคติ จะมี

$$\begin{aligned} Dw &= -p_{\text{ext}} dV \\ &= -p_{\text{int}} dV \\ &= -\frac{nRT}{V} dV \dots\dots\dots 27 \end{aligned}$$

เทียบกับสมการ 25 จะได้

$$nC_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\frac{C_V}{T} dT = -R \frac{1}{V} dV$$

ทำการปริพันธ์ทั้งสองข้าง

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

ถ้า C_V คงตัวไม่เปลี่ยนตามอุณหภูมิ จะได้

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V} = \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-R}$$

$$\begin{aligned}
 &= \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^R \\
 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_V} &= \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^R \\
 \frac{T_2}{T_1} &= \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_V} \\
 T_1 V_1^{R/C_V} &= T_2 V_2^{R/C_V} \dots\dots\dots 28 \\
 TV^{R/C_V} &= \text{ค่าคงตัว} \dots\dots\dots 29
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 4 ถ้าอัดแก๊สอุดมคติอะตอมเดี่ยว (ideal monatomic gas) แบบแอดิแบติกผันกลับ ได้ จากปริมาตร 0.1 m³ 25°C เป็น 0.01 m³ อุณหภูมิจะเป็นเท่าใด

วิธีทำ ใช้สมการ 28 และ C_V ของแก๊สอุดมคติอะตอมเดี่ยว = $\frac{3}{2}R$ จะได้

$$\begin{aligned}
 \frac{R}{C_V} &= \frac{R}{(3/2)R} = \frac{2}{3} \\
 (298) (0.1)^{2/3} &= (T_2) (0.01)^{2/3} \\
 T_2 &= 298 \frac{(0.1)^{2/3}}{(0.01)^{2/3}} \\
 &= 1,383 \text{ K} \\
 &= 1,110^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

ตอบ

นอกจากนี้ในกระบวนการแอดิแบติกของแก๊สอุดมคติยังมีความสัมพันธ์ที่สำคัญอีก คือ

$$\begin{aligned}
 P_1 V_1^\gamma &= P_2 V_2^\gamma \dots\dots\dots 30 \\
 \text{เมื่อ } \gamma &= \frac{C_P}{C_V} \dots\dots\dots 31
 \end{aligned}$$

สรุปแล้วในกฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์เป็นการแสดงถึงการอนุรักษ์พลังงาน (conservation of energy)

4. กฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์ (The Second Law of Thermodynamics)

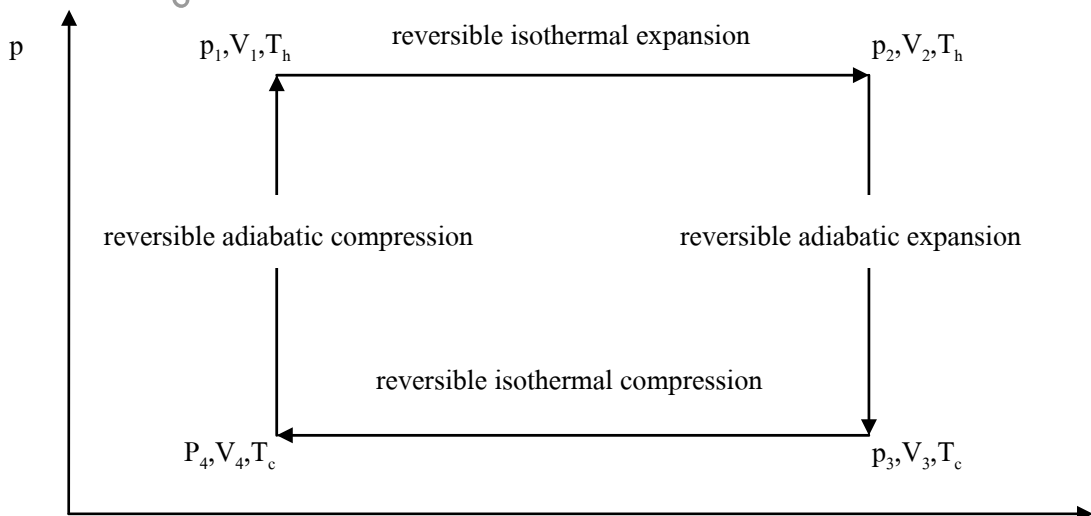
สำหรับกฎข้อที่สองนี้มีแนวความคิดที่สำคัญๆ 2 แนวทางคือ

1) แนวความคิดของเคลาซิอุส (R.J.E. Clausius) กล่าวว่า “ความร้อนไม่สามารถไหลจากวัตถุที่เย็นกว่าไปยังวัตถุที่ร้อนกว่า”

2) แนวความคิดของเคลวินและพลังค์ (Lord Kelvin and Max K.E.L. Planck) กล่าวว่า “เราไม่สามารถที่จะสร้างเครื่องจักรแบบวัฏจักร (cyclic engine) ซึ่งทำงานโดยการทำให้บริเวณที่ร้อนเย็นลง

จะเห็นได้ว่า กฎข้อนี้แสดงถึงข้อจำกัดในการเปลี่ยนความร้อนให้เป็นงานทางกล และจากแนวความคิดของเคลาซิอุส กล่าวถึง การไหลของความร้อน แสดงถึงการยอมรับว่าความร้อนเป็นของไหลที่สามารถไหลจากบริเวณที่มีระดับความร้อนสูงต่างกัน ซึ่งระดับความร้อนดังกล่าว คือ ความหมายของอุณหภูมิ จึงมีการตั้งกฎของอุณหพลศาสตร์อีกข้อหนึ่งเพื่อกำหนดนิยามความหมายของอุณหภูมิ แต่จะเป็นกฎข้อที่สามไม่ได้ เพราะกฎนี้ต้องมาก่อนกฎข้อที่หนึ่งและสองที่กล่าวมาแล้ว จึงเรียกกฎข้อนี้ว่า กฎข้อที่ศูนย์ของอุณหพลศาสตร์ (zeroth law of thermodynamics) มีใจความว่า “เมื่อเชื่อมระบบ 2 ระบบที่มีระดับความร้อนต่างกัน ความร้อนจะไหลจากระบบที่มีระดับความร้อนสูงกว่าไปยังระบบที่มีระดับความร้อนต่ำกว่า”

เครื่องจักรคาร์โนต์ (Carnot engine) จากแนวความคิดของเคลาซิอุส ทำให้เกิดแนวความคิดว่า “ความร้อนจะไหลจากบริเวณที่ร้อนกว่าไปสู่บริเวณที่เย็นกว่า” (นี่คือกฎข้อที่ศูนย์ของอุณหพลศาสตร์) ถ้ามีเครื่องจักรหรือเครื่องมือที่สามารถเปลี่ยนความร้อนเป็นงานกลไปเชื่อมระหว่างบริเวณทั้งสองจะทำให้ความร้อนที่ออกจากบริเวณที่ร้อนเข้าสู่เครื่องจักรโดยความร้อนส่วนหนึ่งจะถูกเปลี่ยนเป็นงาน และความร้อนอีกส่วนหนึ่งจะไหลเข้าสู่บริเวณที่เย็นกว่าดังรูปที่ 1.2 (หน้า 16) การทำงานของเครื่องจักรคาร์โนต์ มีลักษณะเป็นกระบวนการแบบวัฏจักร (cyclic process) เรียกว่า วัฏจักรคาร์โนต์ (Carnot cycle) โดยที่ระบบในเครื่องจักรนี้เป็นแก๊สอุดมคติ มีการทำงาน 4 ขั้นตอนด้วยกัน ดังรูปที่ 1.2 คือ



รูปที่ 1.2 ขั้นตอนการทำงานในเครื่องจักรคาร์โนต์

V

ขั้นที่ 1 แก๊สขยายตัวแบบผันกลับได้โดยที่อุณหภูมิคงตัว (reversible isothermal expansion)

ขั้นที่ 2 แก๊สขยายตัวแบบผันกลับได้ด้วยกระบวนการแอดิเยแบติก (reversible adiabatic expansion)

ขั้นที่ 3 แก๊สถูกอัดแบบผันกลับได้โดยที่อุณหภูมิคงตัว (reversible isothermal compression)

ขั้นที่ 4 แก๊สถูกอัดแบบผันกลับได้ด้วยกระบวนการแอดิเยแบติก (reversible adiabatic compression)

ส่วนประสิทธิภาพของเครื่องจักรคาร์โนต์ (ϵ) จะหาได้จากอัตราส่วนของงานที่เครื่องจักรกระทำต่อปริมาณความร้อนที่เข้าสู่เครื่องจักร นั่นคือ

$$\epsilon = \frac{-w}{q_h}$$

จากรูปแสดงการทำงานของเครื่องจักรคาร์โนต์ อาศัยความรู้จากกฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์จะได้ว่า

$$q_h = -w - q_c$$

$$-w = q_h + q_c$$

ดังนั้น

$$\epsilon = \frac{q_h + q_c}{q_h} \dots\dots\dots 32$$

นอกจากนี้เครื่องจักรนี้ยังทำงานอยู่ระหว่างบริเวณที่มีอุณหภูมิสูง (T_h) กับบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำ (T_c) เราจึงสามารถหาประสิทธิภาพการทำงาน (ϵ) ของเครื่องจักรนี้ได้จาก

$$\epsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h} \dots\dots\dots 33$$

เทียบสมการ 32 กับ สมการ 33 จะได้

$$\frac{q_h + q_c}{q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

$$1 + \frac{q_c}{q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

$$\frac{q_c}{q_h} = - \frac{T_c}{T_h}$$

$$\frac{q_c}{T_c} = - \frac{q_h}{T_h}$$

$$\frac{q_c}{T_c} + \frac{q_h}{T_h} = 0$$

เนื่องจากกระบวนการต่างๆ ในเครื่องจักรนี้เป็นกระบวนการแบบวัฏจักรผันกลับได้ จึงสามารถเขียนเป็น

$$\sum \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

หรือ

$$\oint \frac{Dq_{rev}}{T} = 0 \dots\dots\dots 34$$

หมายความว่า ในกระบวนการที่เป็นวัฏจักรแบบผันกลับได้นั้น ผลรวมของความร้อนต่ออุณหภูมิสัมบูรณ์ของกระบวนการครบรอบจะมีค่าเป็นศูนย์ จึงมีตัวแปรใหม่เกิดขึ้น เรียกว่า เอนโทรปี (entropy, S) เป็นฟังก์ชันสถานะ ที่เกิดจากอัตราส่วนของความร้อนในกระบวนการผันกลับได้ต่ออุณหภูมิสัมบูรณ์

ให้

$$dS = \frac{Dq_{rev}}{T} \dots\dots\dots 35$$

$$\Delta S = \int \frac{Dq_{rev}}{T} \dots\dots\dots 36$$

ในกระบวนการผันกลับได้นั้นเอนโทรปีที่เปลี่ยนแปลงของระบบ (ΔS_{sys}) จะได้มาจากการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อม (ΔS_{sur}) หรือการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบทำให้เอนโทรปีของสิ่งแวดล้อมเปลี่ยนแปลง ดังนั้น

$$\begin{aligned} \Delta S_{sys} &= -\Delta S_{sur} \\ \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} &= 0 \end{aligned}$$

ซึ่งผลรวมของเอนโทรปีที่เปลี่ยนแปลงของระบบสิ่งแวดล้อมก็คือ เอนโทรปีที่เปลี่ยนแปลงของจักรวาล ($\Delta S_{universe}$)

$$\Delta S_{universe} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur}$$

ดังนั้นในกระบวนการที่ผันกลับได้ จะมี

$$\Delta S_{universe} = 0 \dots\dots\dots 37$$

ส่วนในกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้มีเอนโทรปีเปลี่ยนแปลงเป็น

$$dS > 0$$

หรือ

$$\Delta S > 0 \dots\dots\dots 38$$

ดังนั้นในระบบโดดเดี่ยวจึงมีการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี

$$\Delta S_{sys} > 0 \dots\dots\dots 39$$

สมการที่ 39 นี้เป็นความสัมพันธ์อย่างหนึ่งของกฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์คือ

“ในระบบโดดเดี่ยวจะมีเอนโทรปีเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนมีค่ามากที่สุด”

5. ความสัมพันธ์ของสมบัติหลักมูล (Fundamental Properties Relation)

ในระบบปิดใดๆ มีความสัมพันธ์ของสมบัติ เช่น จากกฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ (สมการ 7)

$$dE = Dw + Dq$$

โดยงานของการขยายตัว

$$Dw = -pdV$$

และจากความหมายของเอนโทรปี (สมการ 35)

$$Dq = TdS$$

สมการ 7 ($dE = Dw + Dq$) จึงสามารถเขียนเป็น

$$dE = TdS - pdV \dots\dots\dots 40$$

ตัวแปรต่างๆ ในสมการ 40 นี้ไม่ว่าจะเป็น E,T,S และ p ล้วนเป็นสมบัติสำคัญของระบบ จึงเรียกสมการ 40 นี้ว่า ความสัมพันธ์ของสมบัติหลักมูล

จากสมการ 40 ก็จะได้ว่า พลังงานภายใน (E) เป็นฟังก์ชันกับเอนโทรปี (S) และปริมาตร (V) คือ

$$E = E(S,V) \dots\dots\dots 41$$

แต่ว่าตัวแปรคู่นี้คือ S และ V นั้นไม่ค่อยสะดวกในการวัด จึงต้องการนิยามฟังก์ชันใหม่ที่มีตัวแปรคู่อื่นๆ ที่สามารถวัดได้สะดวก ทั้งนี้ฟังก์ชันใหม่นั้นจะต้องมีผลต่างอนุพัทธ์รวม (total differential) คงเดิม วิธีการเช่นนี้จะต้องใช้วิธีการทางคณิตศาสตร์ที่เรียกว่า การแปลงเลอจองด์ ซึ่งมีวิธีการดังนี้

ให้

$$Y \text{ เป็นตัวแปรชนิดหนึ่งขึ้นอยู่กับตัวแปรอิสระต่างๆ คือ } X_1, X_2, \dots, X_n$$

ดังนั้น

$$Y = Y(X_1, X_2, \dots, X_n) \dots\dots\dots 42$$

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial X_1}\right)_{x_2, \dots, x_n} dX_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_2}\right)_{x_1, x_3, \dots, x_n} dX_2 + \dots + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_n}\right)_{x_1, x_2, \dots, x_{n-1}} dX_n = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i}\right) dX_i \dots\dots\dots 43$$

ให้

$$C_1 = \left(\frac{\partial Y}{\partial X_1}\right)$$

ดังนั้น

$$dY = \sum_{i=1}^n C_i dX_i = C_1 dX_1 + C_2 dX_2 + \dots + C_n dX_n \dots\dots\dots 44$$

จะเห็นว่า C_1 เป็นอนุพันธ์ย่อยของฟังก์ชัน (Y) เทียบกับตัวแปรอิสระ (X_1) หรืออาจกล่าวว่า C_1 เป็นคู่ (conjugate) กับ X_1 เมื่อจะเปลี่ยนตัวแปรอิสระ X_1 ในสมการ 42 จะได้ฟังก์ชันใหม่ที่เรียกว่าการแปลงลอจองด์ จำนวนทั้งหมด $2^n - 1$ ฟังก์ชัน โดยนิยามให้การแปลงลอจองด์ต่างๆ ดังต่อไปนี้

$$\begin{array}{lcl}
 F_1 & = & F_1(C_1, X_2, X_3, \dots, X_n) = Y - C_1 X_1 \\
 F_2 & = & F_2(X_1, C_2, X_3, \dots, X_n) = Y - C_2 X_2 \\
 & : & : \\
 F_n & = & F_n(X_1, X_2, \dots, C_n) = Y - C_n X_n \\
 F_{12} & = & F_{12}(C_1, C_2, X_3, \dots, X_n) = Y - C_1 X_1 - C_2 X_2 \\
 & : & : \\
 F_{12\dots n} & = & F_{12\dots n}(C_1, C_2, \dots, C_n) = Y - \sum_{i=1}^n C_i X_i
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{lcl}} \right\} \dots\dots\dots 45$$

เช่น ถ้า

$$Y = Y(X_1, X_2) \dots\dots\dots 46$$

$n = 2$ จะมีการเปลี่ยนแปลงลอจองด์ทั้งหมด $2^2 - 1 = 3$ ฟังก์ชัน คือ

$$\begin{array}{lcl}
 F_1 & = & F_1(C_1, X_2) = Y - C_1 X_1 \\
 F_2 & = & F_2(X_1, C_2) = Y - C_2 X_2 \\
 F_3 & = & F_3(C_1, C_2) = Y - C_1 X_1 - C_2 X_2
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{lcl}} \right\} \dots\dots\dots 47$$

สมการ 46 เมื่อหาผลต่างอนุพันธ์รวม จะได้

$$\begin{aligned}
 dY &= \left(\frac{\partial Y}{\partial X_1} \right)_{x_2} dX_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_2} \right)_{x_1} dX_2 \\
 &= C_1 dX_1 + C_2 dX_2 \dots\dots\dots 48
 \end{aligned}$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned}
 C_1 &= \left(\frac{\partial Y}{\partial X_1} \right)_{x_2} \\
 C_2 &= \left(\frac{\partial Y}{\partial X_2} \right)_{x_1}
 \end{aligned}$$

เมื่อเทียบสมการ 40 ($dE = TdS - pdV$) กับสมการ 48 จะเห็นว่า

$$\begin{array}{llll}
 E & \text{ตรงกับ} & Y & T \text{ ตรงกับ} & C_1 \\
 -p & \text{ตรงกับ} & C_2 & S \text{ ตรงกับ} & X_1 \\
 V & \text{ตรงกับ} & X_2 & &
 \end{array}$$

หมายความว่า T เป็นคู่ กับ S และ P เป็นคู่กับ V

จะมีการแปลงลอจของ $E = E(S,V)$ ได้ 3 ฟังก์ชัน โดยใช้วิธีการเช่นเดียวกับสมการ 47 จะได้

$$\begin{array}{rcll}
 F_1 & = & F_1(T,V) & = E - TS \\
 F_2 & = & F_2(S,P) & = E - (-p)V \\
 & & & = E + pV \\
 F_3 & = & F_3(T,P) & = E - TS + pV \\
 & & & = F_2 - TS
 \end{array} \quad \dots\dots\dots 49$$

จะเห็นว่า F_3 ในสมการ 49 คือ เอนทัลปี (H) ในสมการ 15 นั่นเอง นั่นคือ

$$F_2 \text{ (ในสมการ 49)} = H = E + pV$$

ส่วน F_1 ในสมการ 49 เป็นฟังก์ชันในทางอุณหพลศาสตร์ เรียกว่าพลังงานเสรีเฮล์มโฮลทซ์ (Helmholtz Free Energy, A) ดังนั้น

$$A = E - TS \quad \dots\dots\dots 50$$

และ F_3 ในสมการ 49 ก็เป็นฟังก์ชันในทางอุณหพลศาสตร์ เรียกว่าพลังงานเสรีกิบส์ (Gibbs Free Energy, G) นั่นคือ

$$G = H - TS \quad \dots\dots\dots 51$$

จะเห็นได้ว่า จากการทำการแปลงลอจองค์ทำให้ได้ฟังก์ชันในทางอุณหพลศาสตร์ที่สะดวกในการวัดหาค่า เช่น เอนทัลปี และพลังงานเสรี

นอกจากนี้จากความสัมพันธ์ของสมบัติหลักมูลสมการ 40 ถ้าจัดเรียงเสียใหม่ก็จะได้

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV \quad \dots\dots\dots 52$$

หรือ

$$S = S(E,V) \quad \dots\dots\dots 53$$

จะสามารถทำการแปลงลอจองค์ได้ 3 ฟังก์ชันโดยเปรียบเทียบกับสมการ 48 ($dY = C_1dX_1 + C_2dX_2$) จะเห็นว่า

$$S \text{ ตรงกับ } Y \quad \frac{1}{T} \text{ ตรงกับ } C_1$$

$$E \text{ ตรงกับ } X_1 \quad \frac{P}{T} \text{ ตรงกับ } C_2$$

$$V \text{ ตรงกับ } X_2$$

หมายความว่า $\frac{1}{T}$ เป็นคู่กับ E

$\frac{P}{T}$ เป็นคู่กับ V

จะมีการแปลงเลอจองค์เป็นดังนี้

$$\left. \begin{aligned} F_1 &= F_1\left(\frac{1}{T}, V\right) = \psi = S - \frac{E}{T} \\ F_2 &= F_2\left(E, \frac{p}{T}\right) = \Omega = S - \frac{p}{T}V \\ F_3 &= F_3\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}\right) = \Phi = S - \frac{E}{T} - \frac{p}{T}V \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots 54$$

ซึ่ง ψ และ Ω เป็นฟังก์ชันทางอุณหพลศาสตร์เรียกว่า ฟังก์ชันแมสซิว (Massieu function) และ Φ เรียกว่า ฟังก์ชันพลังค์ (Planck function)

6. พลังงานเสรี (Free Energy)

วัตถุประสงค์ที่สำคัญของวิชาอุณหพลศาสตร์คือ การศึกษาสมบัติมหัพรรณของระบบโดยที่สมบัติดังกล่าวจะต้องมีลักษณะดังนี้

- สามารถอธิบายถึงการอนุรักษ์พลังงานของระบบ
- สามารถใช้เป็นเกณฑ์ในการบอกถึงการเกิดขึ้นได้เองของกระบวนการต่างๆ

จากกฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์เป็นการแสดงถึงการอนุรักษ์พลังงานของระบบ และเมื่อทำการแปลงเลอจองค์ได้เอนทัลปี (H) เป็นฟังก์ชันของระบบ แต่กระนั้นเอนทัลปีก็ไม่สามารถใช้เป็นเกณฑ์ในการบอกว่า กระบวนการของระบบเกิดขึ้นได้เองหรือไม่ และในกฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์ได้ตัวแปรของระบบขึ้นใหม่อีกตัวแปรหนึ่งคือ เอนทัลปี (S) ซึ่งตามกฎข้อที่สองนี้เราพบว่า ในระบบโดดเดี่ยวจะมี ΔS มากกว่า 0 สำหรับกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ นั่นคือในระบบโดดเดี่ยวที่มี ΔS มากกว่า 0 จะมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นได้เอง แสดงว่าสำหรับระบบโดดเดี่ยว เอนโทรปี จะสามารถบอกถึงการเกิดขึ้นได้เองของกระบวนการเปลี่ยนแปลง แต่ในสภาพความเป็นจริงระบบต่างๆ ไม่ใช่ระบบโดดเดี่ยวทั้งหมด ดังนั้นเอนโทรปีจึงไม่สามารถใช้บอกการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้เอง ด้วยเหตุนี้จึงต้องหาตัวแปรใหม่สำหรับเป็นเกณฑ์บอกถึงการเกิดขึ้นได้เองของกระบวนการต่างๆ ซึ่งจากหัวข้อที่แล้วเราได้ทำการแปลงเลอจองค์แล้วได้ฟังก์ชันใหม่คือ พลังงานเสรี ได้แก่

- พลังงานเสรีเฮล์มโฮลทซ์ (A)

$$A = E - TS$$

ใช้สำหรับกระบวนการที่ปริมาตรคงตัว และในกรณีที่อุณหภูมิคงตัวด้วย (กระบวนการไอโซเทอร์มัลไอโซคอร์ิก) จะมี

$$dA = dE - TdS \dots\dots\dots 55$$

และเมื่อทำการปริพันธ์สมการ 55 ก็จะได้

$$\Delta A = \Delta E - T \Delta S \dots\dots\dots 56$$

- พลังงานเสรีกิบบส์ (G)

$$G = H - TS$$

ใช้สำหรับกระบวนการที่ความดันคงตัว และในกรณีที่อุณหภูมิคงตัว (กระบวนการไอโซเทอร์มัล-ไอโซบาริก) จะมี

$$dG = dH - TdS \quad \dots\dots\dots 57$$

และเมื่อทำการปริพันธ์ สมการ 57 ก็จะได้

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \dots\dots\dots 58$$

ค่า ΔA (ในสมการ 56) และ ΔG (ในสมการ 58) สามารถใช้เป็นเกณฑ์สำหรับการเกิดขึ้นได้เองของกระบวนการด้วยหลักการดังต่อไปนี้

- กรณีมีค่า ΔA หรือ ΔG มีค่าเป็นลบ (น้อยกว่า 0) กระบวนการนั้นสามารถเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous change)
- กรณีมีค่า ΔA หรือ ΔG มีค่าเป็นบวก (มากกว่า 0) กระบวนการนั้นไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง
- กรณีมีค่า ΔA หรือ ΔG มีค่าเป็น 0 หมายความว่า ขณะนั้นระบบอยู่ที่สถานะสมดุล (equilibrium state)

บรรดาฟังก์ชันทางอุณหพลศาสตร์ที่ผ่านมา ไม่ว่าจะเป็น พลังงานภายใน (E) เอนทัลปี (H) เอนโทรปี (S) และพลังงานเสรีกิบบส์ (G) ล้วนเป็นสมบัติขึ้นกับปริมาณ (extensive properties) คือขึ้นกับมวลของระบบ

จากสมการ 49 และ 51 เมื่อคำนึงถึงมวลของระบบด้วยจะได้

$$G = G(T, p, n_i) \quad \dots\dots\dots 59$$

เมื่อ n_i คือจำนวนโมลของสาร i

และผลต่างอนุพันธ์รวมของพลังงานเสรีกิบบส์จะเป็น

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_i \neq j} dn_j \quad \dots\dots\dots 60$$

เมื่อ n_j คือจำนวนโมลของสารอื่นๆ (j) ที่ไม่ใช่สารตัวที่ i

$$\begin{aligned} \text{จาก } G &= H - TS \\ &= E + pV - TS \\ dG &= dE + d(pV) - d(TS) \\ &= Dw + Dq + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= -pdV + TdS + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= Vdp - SdT \quad \dots\dots\dots 61 \end{aligned}$$

เปรียบเทียบสมการ 60 กับสมการ 61 ก็จะได้

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n1}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n1}$$

สำหรับ $\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,p,n1 \neq j}$ นี้ เป็นฟังก์ชันชนิดหนึ่งเรียกว่า ศักย์เคมี (chemical potential. μ_j) นั่นคือ

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,p,n1 \neq j} \dots\dots\dots 62$$

กรณีระบบของสารบริสุทธิ์ (คือมีสารชนิดเดียว) จะมีศักย์เคมีเป็น

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \dots\dots\dots 63$$

ซึ่งค่าของศักย์เคมีนี้มีบทบาทสำคัญในการทำให้เกิดการถ่ายเทมวลระหว่างระบบ

7. กฎข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์ (The Third Law of Thermodynamics)

ในกฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์กล่าวถึงการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องของเอนโทรปี ในระบบโดดเดี่ยว จนกระทั่งเอนโทรปีมีค่าสูงที่สุด และเมื่อเปรียบเทียบกับโลกกายภาพ เราจะพบว่า จักรวาลของเรา (เป็นระบบโดดเดี่ยว) มีความยุ่งเหยิง (chaos) ไม่เป็นระเบียบ (disorder) เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ นั่นแสดงว่าเอนโทรปีจะต้องมีความสัมพันธ์กับความยุ่งเหยิง จากความคิดเช่นนี้ทำให้เกิดความคิดว่าในระบบที่ประกอบด้วยโมเลกุลของแก๊ส เอนโทรปีของระบบนี้จะสัมพันธ์กับความยุ่งเหยิงของโมเลกุล (molecular chaos) ซึ่งจะนำไปอธิบายในบทที่ 4 และที่สำคัญคือ กรณีที่เป็นผลึกที่สมบูรณ์ (perfect crystal) ของสารบริสุทธิ์จะมีการจัดเรียงอนุภาคในระบบของมันอย่างเป็นระเบียบที่สุดมีรูปแบบการจัดเรียงเพียง 1 รูปแบบที่ OK จึงถือผลึกสมบูรณ์ของสารบริสุทธิ์มี เอนโทรปีเป็นศูนย์ ทำให้ได้กฎข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์ มีใจความว่า

“ที่อุณหภูมิ 0 เคลวิน ผลึกสมบูรณ์มีค่าเอนโทรปีเป็น 0”

จากความหมายของกฎข้อที่สามนี้ทำให้สามารถนำไปหาค่าเอนโทรปีของสารต่างๆที่อุณหภูมิต่ำๆ ต่อไป

บทสรุป

อุณหพลศาสตร์มีจุดมุ่งหมายสำคัญ คือ แสดงถึงความคงตัวของพลังงานและหาเกณฑ์สำหรับระบุทิศทางการเปลี่ยนแปลงของระบบ จึงเกิดกฎของอุณหพลศาสตร์ จำนวน 4 กฎ คือ กฎข้อที่ศูนย์ กฎข้อที่หนึ่ง กฎข้อที่สอง และกฎข้อที่สาม ผลจากกฎเหล่านี้ทำให้ได้ตัวแปรอุณหพลวัต อาทิ พลังงานภายใน เอนทัลปี ความจุความร้อน เอนโทรปี พลังงานเสรี และศักย์เคมี

มหาวิทยาลัยราชภัฏกำแพงเพชร

แบบฝึกหัด

1. จงคำนวณงานการขยายตัวของแก๊สอุดมคติจำนวน 1 โมลในกระบวนการต่อไปนี้

ก. ขยายตัวต้านความดันภายนอกคงตัว 0.1 บรรยากาศ จากปริมาตร 0.01 m^3 เป็น 0.10 m^3

ข. ขยายตัวแบบผันกลับได้ จากปริมาตร 0.01 m^3 เป็น 0.10 m^3

2. จงคำนวณหา ΔH สำหรับการเผาแก๊สไฮโดรเจนจำนวน 1 โมลจากอุณหภูมิ 0°C เป็น 100°C ให้

$$C_p = 6.9469 - 0.1999 \times 10^{-3} T + 4.808 \times 10^{-7} T^2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

3. ในปรากฏการณ์จูล-ทอมสัน (Joule-Thomson Effect) เป็นกระบวนการแอดิเอแบติก ซึ่งมี $q = 0$ จงแสดงให้เห็นว่าปรากฏการณ์นี้มี $\Delta H = 0$ (isenthalpy process) ด้วย และถ้าให้สัมประสิทธิ์จูล-ทอมสัน ($\mu_{J,T}$) เป็น

$$\mu_{J,T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

จงแสดงให้เห็นว่า

$$\mu_{J,T} = \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

4. จงแสดงถึงที่มาของสมการ 30

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

5. ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีมีความสัมพันธ์ของสมบัตินี้เป็น

$$dE = TdS - pdV + \epsilon dq$$

จงหาการแปลงเลขของค่าที่นำไปใช้ได้ทั้งหมด