

Engineering Thermodynamics:

Theory, Applications, and Introduction to Statistical Thermodynamics

อุณหพลศาสตร์วิศวกรรม:

ทฤษฎี การประยุกต์ และอุณหพลศาสตร์เชิงสถิติเบื้องต้น

ภาณุ พุทรวงศ์



สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยนเรศวร
Naresuan University Publishing House
www.nupress.grad.nu.ac.th

ข้อมูลทางบรรณานุกรมของสำนักหอสมุดแห่งชาติ
National Library of Thailand Cataloging in Publication Data

ภาณุ พุทวงศ์.

อุณหพลศาสตร์วิศวกรรม: ทฤษฎี การประยุกต์ และอุณหพลศาสตร์เชิงสถิติเบื้องต้น-- พิษณุโลก: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยนเรศวร, 2560.
250 หน้า.

1. พลศาสตร์. 2. เทอร์โมไดนามิกส์. I. ชื่อเรื่อง.

536.7

ISBN 978-616-426-047-4

ISBN (e-book) 978-616-426-050-4

สพท. 032

อุณหพลศาสตร์วิศวกรรม: ทฤษฎี การประยุกต์ และอุณหพลศาสตร์เชิงสถิติเบื้องต้น

ภาณุ พุทวงศ์



สงวนลิขสิทธิ์โดยสำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยนเรศวร

พิมพ์ครั้งที่ 1 สิงหาคม พ.ศ. 2560 จำนวนพิมพ์ 100 เล่ม ราคา 280 บาท

การผลิตและการลอกเลียนหนังสือเล่มนี้ไม่ว่ารูปแบบใดทั้งสิ้น

ต้องได้รับอนุญาตเป็นลายลักษณ์อักษรจากสำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยนเรศวร

ผู้จัดพิมพ์

สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยนเรศวร

มีวางจำหน่ายที่

1. ศูนย์หนังสือแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อาคารวิทยุคิตต์ ชั้น 14 ซอยจุฬาลงกรณ์ 64 ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

สาขา ศาลาพระเกี้ยว กรุงเทพฯ โทร. 0-2218-7000-3

สยามสแควร์ กรุงเทพฯ โทร. 0-2218-9881, 0-2255-4433

มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก โทร. 0-5526-0162-5

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา โทร. 0-4421-6131-2

มหาวิทยาลัยบูรพา จังหวัดชลบุรี โทร. 0-3839-4855-9

โรงเรียนนายร้อยพระจุลจอมเกล้า (ร.จ.ปร.) จังหวัดนครนายก โทร. 0-3739-3023, 0-3739-3036

จัดสรรจามจรี กรุงเทพฯ โทร. 0-2160-5301

รัตนวิเบศร์ จังหวัดนนทบุรี โทร. 0-2950-5408-9

มหาวิทยาลัยพะเยา โทร. 0-5446-6799, 0-5446-6800

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน โทร. 0-4492-2662-3

สาขาย่อยคณะครุศาสตร์จุฬาฯ โทร. 0-2218-3979

2. ศูนย์หนังสือมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ อาคารวิทยบริการ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 50 ถนนงามวงศ์วาน แขวงลาดยาว เขตจตุจักร กรุงเทพฯ 10900 โทร. 0-2579-0113

3. ศูนย์หนังสือมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ อาคารอเนกประสงค์ ชั้น 1 มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ถนนพระจันทร์ แขวงพระบรมมหาราชวัง เขตพระนคร กรุงเทพฯ 10200 โทร. 0-2613-3899, 0-2623-6493

สาขา ศูนย์หนังสือมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ จังหวัดเชียงใหม่ โทร. 0-5394-4990-1

ศูนย์หนังสือมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ จังหวัดสงขลา โทร. 0-7428-2980, 0-7428-2981

4. ศูนย์หนังสือมหาวิทยาลัยขอนแก่น 123 หมู่ 16 ถนนมิตรภาพ ตำบลในเมือง อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40000 โทร. 0-4320-2842

กองบรรณาธิการ

กองบรรณาธิการจัดทำเอกสารสิ่งพิมพ์ทางวิชาการของสำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยนเรศวร

ออกแบบปก

สรญา แสงเย็นพันธ์

พิมพ์ที่

ร้านพิษณุโลกคอตคอม 999/2-3 ถ.มิตรภาพ ต.ในเมือง อ.เมือง จ.พิษณุโลก 65000 โทร. 055-303132

คำนำ

หนังสือ *อุณหพลศาสตร์วิศวกรรม: ทฤษฎี การประยุกต์ และอุณหพลศาสตร์เชิงสถิติเบื้องต้น* นี้ เขียนขึ้นจากการเตรียมการสอนวิชา 302522 อุณหพลศาสตร์วิศวกรรมขั้นสูง ที่มหาวิทยาลัยนเรศวร ซึ่งผู้เขียนได้เรียบเรียงจากตำราที่ใช้เรียนขณะศึกษาระดับปริญญาโทและปริญญาเอก ขณะศึกษาต่อที่ประเทศสหรัฐอเมริกา บวกกับตำราและเอกสารอื่น ๆ อีกหลายเล่มซึ่งเป็นที่นิยมใช้ในการเรียนการสอนอุณหพลศาสตร์ ทั้งในสายวิศวกรรมศาสตร์และในสายฟิสิกส์

เมื่อครั้งที่ผู้เขียนได้ศึกษาระดับปริญญาโทสาขาวิศวกรรมเครื่องกล ณ University of Colorado at Boulder และได้ลงเรียนวิชา Thermodynamics ระดับปริญญาโทนั้น ผู้เขียนประสบปัญหาเป็นอย่างมากในการเรียน เนื่องจากเนื้อหาที่เรียนไม่ใช่อุณหพลศาสตร์วิศวกรรมที่คุ้นเคย แต่เป็นการเรียนอุณหพลศาสตร์เชิงสถิติ ซึ่งเป็นการศึกษาอุณหพลศาสตร์จากมุมมองเชิงจุลภาค จำได้ว่าต้องขอให้เพื่อนคนไทยที่เรียนฟิสิกส์ช่วยติวเนื้อหาในส่วนที่เป็นพื้นฐานให้ แต่เมื่อเรียนไปก็ทำให้รู้ว่าที่มาที่ไปของสมการและทฤษฎีต่าง ๆ ไม่ว่าจะมองจากมุมมองแบบจุลภาค หรือมองจากมุมมองแบบมหภาคแล้วแต่มีความสัมพันธ์สอดคล้องกัน ทำให้เรามองเห็นภาพรวมของศาสตร์ที่เกิดจากการหลอมรวมกันของแนวคิดและทฤษฎีของนักวิทยาศาสตร์และวิศวกรหลากหลายสาขา หลากหลายช่วงเวลา สร้างศาสตร์ที่มีความสำคัญต่อโลก ดังที่สตีเฟน ฮอว์คิง นักวิทยาศาสตร์รางวัลโนเบลได้กล่าวไว้ในหนังสือ A Brief History of Time ถึงความสำคัญของอุณหพลศาสตร์ที่มีต่อการศึกษาฟิสิกส์ ดังนี้

“...There are at least three different arrows of time. First, there is the thermodynamics arrow of time, the direction of time in which disorder or entropy increases. Then, there is the psychological arrow of time. This is the direction in which we feel time passes, the direction we remember the past but not the future. Finally, there is the cosmological arrow of time. This is the direction of time in which the universe is expanding rather than contracting.”

ผู้เขียนต้องขอขอบคุณ คุณแพรวไพลิน เกษียรมาตุเรศ ที่มีส่วนช่วยพิมพ์งานต้นฉบับนี้ออกมา คุณสรญา แสงเย็นพันธ์ สำหรับกราฟฟิกประกอบส่วนใหญ่ในเล่ม (บางส่วนผู้เขียนทำเองบน iPad โดยใช้แอป Sketchbook®) คุณภุชงค์ พุททวงศ์ น้องชายและเพื่อน ผู้คอยยกเถียงประเด็นต่าง ๆ จากภาพยนตร์ หนังสือ และเรื่องราวต่าง ๆ ทำให้เกิดความคิดในการเขียนหนังสือเล่มนี้ และที่สำคัญที่สุดคือ คุณธนพรรณ พุททวงศ์ และ ด.ช.มาน พุททวงศ์ ภรรยาและบุตร ที่เป็นกำลังใจสำคัญในการผลักดันให้เขียนหนังสือเล่มนี้ขึ้นมาจนสำเร็จ

ภาณุ พุททวงศ์

มีนาคม 2560

สารบัญ

บทที่ 1 ความสัมพันธ์พื้นฐานและกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ 1

1.1 ทบทวนการหาสมบัติต่าง ๆ และกฎพื้นฐาน	2
ศัพท์พื้นฐานทางอุณหพลศาสตร์	2
กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์	4
ความสัมพันธ์ตามกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์	5
สมบัติของสสารที่กักอัดได้อย่างง่ายที่นิยมใช้	6
แก๊สในอุดมคติ	6
แก๊สในอุดมคติกรณีค่าความจุความร้อนจำเพาะคงที่	7
แก๊สในอุดมคติกรณีมีค่าความจุความร้อนจำเพาะแปรผัน และตารางแก๊ส	7
วัตถุที่กักอัดไม่ได้	8
ตารางสมบัติมาตรฐาน	9
ประสิทธิภาพตามกฎข้อที่หนึ่ง	10
1.2 กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์สำหรับระบบปิด	11
แนวคิดของคาร์ซีโอโตอรี	11
แนวคิดของพอยน์คาเร	12
1.3 สภาวะอินยอุม	13
1.4 ระบบเกี่ยวพันและไม่เกี่ยวพัน	14
1.5 หลักการอนุรักษ์พลังงานทั่วไปสำหรับปริมาตรควบคุม	17
1.6 การอัดและการถ่ายเทแก๊สเข้าและออกจากถังแก๊ส	20
กระบวนการในการอัดแก๊สเข้าในถังแก๊ส	20
กระบวนการในการถ่ายแก๊สออกจากถังแก๊ส	23

1.7 ปัญหาท้ายบท	25
1.8 เอกสารอ้างอิง	27

บทที่ 2 กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ 29

2.1 กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ของระบบปิด	30
2.2 สภาพย้อนกลับได้	32
2.3 วัฏจักรที่ทำงานร่วมกับแหล่งความร้อน 2 แหล่ง	33
หลักการของคาร์โนต์	38
สเกลอุณหภูมิทางอุณหพลศาสตร์	38
2.4 เอนโทรปี	39
หลักการเพิ่มขึ้นของเอนโทรปี	41
2.5 การเกิดเอนโทรปีในระบบปิด	42
การกำเนิดเอนโทรปี	42
การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสสาร	46
การกำเนิดเอนโทรปีและกระบวนการถ่ายเทความร้อน	48
2.6 การวิเคราะห์กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์สำหรับปริมาตรควบคุม	51
2.7 ปัญหาท้ายบท	57
2.8 เอกสารอ้างอิง	58

บทที่ 3 การวิเคราะห์เอ็กเซอร์ยี 59

3.1 บทนำ	60
3.2 งานย้อนกลับได้ เอ็กเซอร์ยี สภาพย้อนกลับไม่ได้ และ กฎข้อที่สอง	61
งานย้อนกลับได้	62
เอ็กเซอร์ยี	64
สภาพย้อนกลับไม่ได้	65

ประสิทธิภาพตามกฎข้อที่สอง	66
3.3 การถ่ายเทเอนทัลปีไปกับการถ่ายเทความร้อน	66
3.4 งานย้อนกลับได้ เอนทัลปี และ สภาพย้อนกลับไม่ได้ของระบบปิด	73
งานที่เกิดขึ้นจริงและงานย้อนกลับได้ในระบบปิด	73
เอนทัลปีของระบบปิด	74
สภาพย้อนกลับไม่ได้ของระบบปิด	76
3.5 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้งานเอนทัลปีของระบบปิด	77
พลังงานป้อนเข้าสู่ระบบปิด	77
งานที่ป้อนคอมเพรสเซอร์แบบแอดเดียแบติก	78
การแลกเปลี่ยนพลังงานของสสารกอดัดไม่ได้	78
3.6 การวิเคราะห์กรณีปริมาตรควบคุมที่สภาวะคงตัว	79
งานย้อนกลับได้ของปริมาตรควบคุมที่สภาวะคงตัว	79
เอนทัลปีของกระแสการไหล	80
สภาพย้อนกลับไม่ได้ของการไหลแบบคงตัว	82
3.7 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้งานเอนทัลปีในปริมาตรควบคุม	84
เทอร์ไบน์	84
คอมเพรสเซอร์และปั๊ม	87
เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนแบบของไหลไม่ผสมกัน	89
การแลกเปลี่ยนพลังงานจากการผสมกันของของไหลบริสุทธิ์	91
3.8 ปัญหาท้ายบท	92
3.9 เอกสารอ้างอิง	94

บทที่ 4 การวิเคราะห์เอนทัลปีของวัฏจักรต่าง ๆ ทางอุณหพลศาสตร์ 95

4.1 วัฏจักรอย่างง่าย	96
วัฏจักรของเครื่องจักรความร้อน	96

วิถัจกรการทำความเย็น	102
วิถัจกรของปั้มความร้อน	104
4.2 การประยุกต์ใช้เอ็กเซอร์ยีในวิถัจกรต่าง ๆ	105
วิถัจกรแก๊สเทอร์ไบน์	105
วิถัจกรกำลังไอน้ำอย่างง่าย	112
วิถัจกรการทำความเย็นแบบอัดไอ	114
4.3 ปัญหาท้ายบท	116
4.4 การอ้างอิง	118

บทที่ 5 สมการสภาวะ

119

5.1 บทนำ	120
5.2 คุณลักษณะของพฤติกรรมความสัมพันธ์ PvT	122
5.3 ปัจจัยการกดอัด	127
5.4 สมการสภาวะกำลัง 3 แบบมีพารามิเตอร์ 2 ตัว	128
สมการของแวน เดอ วาลส์	129
สมการของเรดลิก - กวง	133
5.5 หลักการสภาวะที่สอดคล้องกัน	134
5.6 สมการสภาวะอื่น ๆ	136
สมการไวเรียล	136
สมการเบเนดิกต์-เว็บบ์-รูบิน	138
สมการปรับปรุงของเบเนดิกต์-เว็บบ์-รูบิน	138
สมการมาร์ติน - ฮู	139
สมการคาร์นาฮาน - สตาร์ลิง - เดอชานติส	139
5.7 ปัญหาท้ายบท	143
5.8 เอกสารอ้างอิง	144

บทที่ 6 ความสัมพันธ์ของสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ 145

6.1 บทนำ	146
6.2 การหาอนุพันธ์ย่อยขึ้นพื้นฐาน	146
6.3 ความสัมพันธ์พื้นฐานบางประการสำหรับระบบกักอัดได้อย่างง่าย	148
6.4 ความสัมพันธ์รูปทั่วไปของการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี พลังงานภายใน และเอนทัลปี	150
6.5 ความสัมพันธ์รูปทั่วไปของความจุความร้อนจำเพาะ	153
6.6 ฟังก์ชันสมบัติเรซิดวล	158
การหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี	160
การหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี	160
การหาสมบัติจากค่าในตาราง	161
ตีพาร์ทเจอร์ฟังก์ชัน	161
6.7 สมบัติเรซิดวลและกิบส์ฟังก์ชัน	163
ความสัมพันธ์ในรูปแบบทั่วไประหว่างเรซิดวลเอนทัลปี เรซิดวลเอนโทรปี และพลังงานภายในรูปเรซิดวลที่มีพื้นฐานจากปัจจัยการกักอัด	166
การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีและเอนโทรปีเนื่องจากปัจจัยแอกเซนทริก	167
6.8 เอ็กเซอร์ซีของการไหล จากเรซิดวลฟังก์ชัน	169
เอ็กเซอร์ซีรูปเรซิดวล	169
6.9 สมบัติที่สภาวะอิมิตัว	172
6.10 ปัญหาท้ายบท	177
6.11 เอกสารอ้างอิง	178

บทที่ 7 กฎข้อที่สามทางอุณหพลศาสตร์ 179

7.1 บทนำ	180
----------	-----

7.2 กฎข้อที่สามทางอุณหพลศาสตร์	182
พฤติกรรมของฮีเลียมบนเส้นโค้งการละลายอุณหภูมิต่ำ	184
การศึกษาการเปลี่ยนเฟสแบบอัลลอทรอปิกของของแข็ง	184
7.3 ค่าความจุความร้อนของของแข็ง	186
7.4 ทฤษฎีค่าความจุความร้อนของไอน์สไตน์	188
7.5 ทฤษฎีค่าความจุความร้อนของเดบาย	189
7.6 ค่าความจุความร้อนอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะ	191
7.7 การประมาณค่าเอนโทรปีสัมบูรณ์	192
7.8 ปัญหาท้ายบท	193
7.9 เอกสารอ้างอิง	194

บทที่ 8 อุณหพลศาสตร์เชิงสถิติ **195**

8.1 บทนำ	196
กลศาสตร์คลาสสิก	196
กลศาสตร์ควอนตัม	197
กลศาสตร์เชิงสถิติ	198
8.2 สถิติโบลต์ซมันน์ สถิติโบซ-ไอน์สไตน์ และสถิติเฟอร์มี-ไดแร็ค	200
สถิติโบลต์ซมันน์	200
สถิติโบซ-ไอน์สไตน์	201
สถิติเฟอร์มี-ไดแร็ค	201
8.3 การแจกแจงของอนุภาคที่สภาวะสมดุล	203
สถิติโบลต์ซมันน์	204
สถิติโบซ-ไอน์สไตน์	207
สถิติเฟอร์มี-ไดแร็ค	208

ข้อสังเกตจากการเปรียบเทียบสถิติทั้ง 3 แบบ	210
การหาค่าตัวคูณเลอกร็องจ์	212
8.4 พาร์ทชันฟังก์ชัน	213
8.5 พลังงานภายในและความจุความร้อนจำเพาะ	215
8.6 กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์	217
8.7 เอนโทรปี	219
8.8 กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์	223
8.9 กฎข้อที่สามทางอุณหพลศาสตร์	226
8.10 สมบัติต่าง ๆ ทางอุณหพลศาสตร์	228
8.11 ปัญหาท้ายบท	231
8.12 เอกสารอ้างอิง	233

ตัวอย่าง

CHAPTER

บทที่

ความสัมพันธ์พื้นฐาน
และกฎข้อที่หนึ่ง
ทางอุณหพลศาสตร์

1.1 ทบทวนการหاسبัตติต่าง ๆ และกฎพื้นฐาน

ในหัวข้อนี้จะเป็นการทบทวนนิยามต่าง ๆ การใช้สมการหรือวิธีต่าง ๆ ในการหاسبัตติทางอุณหพลศาสตร์สำหรับสสารที่กักอัดได้อย่างง่าย เช่น แก๊สในอุดมคติ และของไหลที่กักอัดไม่ได้ รวมไปถึงสารทำงานในวัฏจักรทางอุณหพลศาสตร์ทั่วไป นอกจากนี้ยังจะทบทวนกฎพื้นฐาน ได้แก่ กฎข้อที่หนึ่ง และกฎข้อที่สอง โดยที่ยังจะไม่ลงลึกในรายละเอียดในบทนี้

1. ศัพท์พื้นฐานทางอุณหพลศาสตร์

1.1 ระบบทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic System) หมายถึง ปริภูมิ (Space) 3 มิติที่ถูกล้อมรอบด้วยพื้นผิวใด ๆ โดยภายในพื้นผิวนั้นเป็นสสารที่เราสนใจ และโดยทั่วไปจะมีมวลอยู่ค่าหนึ่ง

1.2 พื้นผิวควบคุม (Control Surface) หรือ ขอบเขต (Boundary) คือ พื้นผิวที่อาจเป็นพื้นผิวจริงหรือพื้นผิวสมมุติ และอาจหยุดนิ่งหรือเคลื่อนไหวล้อมรอบระบบอยู่ความหนาของขอบเขตถือว่าบางมากนั่นคือมีความหนาเป็นศูนย์ทางคณิตศาสตร์

1.3 สิ่งรอบข้าง (Surroundings) หรือสิ่งแวดล้อม (Environment) คือ ภายภาคใด ๆ ที่อยู่ภายนอกขอบเขตของระบบ

1.4 ระบบปิด (Closed System) หรือมวลควบคุม (Control Mass) คือ มวลที่อยู่ในขอบเขตปิดที่ไม่อนุญาตให้มวลเข้าหรือออกได้ แต่อนุญาตให้พลังงานผ่านเข้าหรือออกขอบเขตนั้นได้

1.5 ระบบเปิด (Opened System) หรือปริมาตรควบคุม (Control Volume) เป็นปริมาตรที่มีขอบเขตที่อนุญาตให้มวล และพลังงานผ่านเข้าหรือออกได้ บางครั้งเรียกว่าระบบการไหลแบบเปิด (open flow system)

1.6 สมบัติ (properties) คือ ลักษณะทางมหภาคซึ่งสามารถถูกกำหนดค่าเป็นตัวเลขโดยไม่จำเป็นต้องรู้เหตุการณ์ที่เกิดขึ้นกับระบบก่อน สมบัติสามารถถูกนิยามได้ด้วยการวัดการนิยามด้วยกฎทางอุณหพลศาสตร์ และการนิยามด้วยการรวมกันทางคณิตศาสตร์ สมบัติจะถูกกำหนดได้เมื่อระบบอยู่ในสภาวะสมดุล

1.7 สภาวะ (State) คือ การอธิบายสภาพของระบบที่เวลานั้น ๆ

1.8 กระบวนการ (Process) คือ การเปลี่ยนแปลงของระบบจากสภาวะสมดุลหนึ่งไปยังอีกสภาวะสมดุลหนึ่ง (สภาวะสิ้นสุด)

1.9 เส้นทาง (Path) ของกระบวนการ คือ ชุดของสภาวะต่าง ๆ ที่ระบบผ่านไป

CHAPTER

บทที่

2

ตัวอย่าง

บทที่สอง

ทางอุณหพลศาสตร์

2.1 กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ของระบบปิด

เมื่อกล่าวถึงกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ ตำราทุกเล่มมักอ้างถึงบทบัญญัติของคลอเซียส (Clausius) กับบทบัญญัติของเคลวิน-พลังค์ (Kelvin – Planck) บทบัญญัติของคลอเซียส ถูกบันทึกใน ค.ศ. 1850 ดังนี้

“ความร้อนไม่สามารถผ่านอย่างต่อเนื่อง จากบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิสูง”

สังเกตว่าคลอเซียส ใช้คำว่าต่อเนื่อง (Spontaneously) เพื่อเน้นว่า ความร้อนจะไม่ถ่ายเทจากที่อุณหภูมิต่ำไปยังอุณหภูมิสูงโดยตัวมันเอง แต่จะเกิดขึ้นได้ถ้ามีตัวช่วย

เคลวิน ใน ค.ศ. 1851 ได้ตั้งข้อสังเกตถึงความเป็นไปไม่ได้ในการสร้างงานด้วยอุปกรณ์บางอย่าง โดยการลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่าสิ่งแวดล้อม ขณะที่พลังค์ ใน ค.ศ. 1897 ได้ให้ข้อสังเกตคล้ายกันแต่อธิบายด้วย อุปกรณ์ที่ทำงานเป็นวัฏจักร (Cyclic Device) และแหล่งความร้อน (Heat Reservoir) ซึ่งถูกนำมารวมกันเป็นบทบัญญัติของเคลวิน-พลังค์

“เป็นไปได้ที่จะสร้างเครื่องจักรความร้อน ที่ไม่ผลิตสิ่งอื่นใดเลยนอกจากการดึงความร้อนจากแหล่งความร้อนเพียงแหล่งเดียว และทำให้เกิดงานที่สมดุลกับความร้อนนั้น”

บทบัญญัติของเคลวิน-พลังค์ ให้ความสนใจต่อกระบวนการเปลี่ยนรูปของความร้อนเป็นงาน เนื่องจากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ไม่ได้กำหนดทิศทางของการเปลี่ยนความร้อนเป็นงานหรือเปลี่ยนงานเป็นความร้อน ทั้งนี้กระบวนการอย่างหลังสามารถสังเกตได้โดยง่าย เช่น การเกิดความร้อนจากความเสียดทาน แต่ในกรณีของกระบวนการแรกพบว่า เครื่องจักรความร้อนจะไม่ทำให้เกิดงานเมื่อได้รับความร้อนจากแหล่งความร้อนเดียวโดยไม่มีการถ่ายเทความร้อนออกสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งเครื่องจักรที่ฝ่าฝืนกฎดังกล่าวมีชื่อเรียกว่า “เครื่องจักรทำงานต่อเนื่องประเภทที่สอง” (Perpetual Motion Machine of The Second Kind, PMM2) ซึ่งไม่มีทางทำงานได้จริง

ใน ค.ศ. 1909 คาราธีโอดอรี ได้นิยามกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ในทางคณิตศาสตร์โดยไม่ยึดติดกับนิยามที่อาศัยอุปกรณ์ที่ทำงานเป็นวัฏจักร ซึ่งนำไปสู่การสร้างฟังก์ชันของเอนโทรปี (หัวข้อ 2.4) ที่สอดคล้องกับสมการ $\delta Q = Tds$ ในที่นี้จะพิจารณาความหมายกฎข้อที่สองในเชิงคณิตศาสตร์ก่อน

CHAPTER

บทที่

3

การวิเคราะห์เอ็กเซอร์ซี

ตัวอย่าง

3.1 บทนำ

จากทฤษฎีข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ได้กล่าวถึงพลังงานในรูปแบบต่าง ๆ ทางวิศวกรรม พลังงานเหล่านั้นมี “คุณภาพ” ซึ่งบอกด้วยดีกรีของอรรถประโยชน์ (Degree of Usefulness) เมื่อระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน จะทำให้เกิดปฏิสัมพันธ์ระหว่าง “งาน” และ “ความร้อน” ซึ่งเราพบว่าปฏิสัมพันธ์ของงาน มีคุณค่ามากกว่าปฏิสัมพันธ์ของความร้อน เนื่องจากนำไปใช้ประโยชน์ได้มากกว่า หรือกล่าวได้ว่า

“คุณภาพของพลังงานถูกกำหนดด้วย ศักย์ของพลังงานที่สามารถสร้างงานที่เป็นอรรถประโยชน์”

แม้แต่ทฤษฎีข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ก็ให้ความสำคัญกับงานมากกว่าความร้อน นั่นคืองานสามารถเปลี่ยนเป็นความร้อนได้ทั้งหมด แต่การเปลี่ยนความร้อนเป็นงาน ต้องผ่านเครื่องจักรที่ทำงานเป็นวัฏจักรที่มีข้อจำกัดมากมาย วาร์คส์ (Warks) ได้นิยามศักย์ของงานไว้ดังนี้

“ศักย์ของงาน (work potential) ของปริมาณพลังงานที่กำหนด นิยามด้วยงานอรรถประโยชน์สูงสุด (maximum useful work) ที่สามารถได้จากพลังงานนั้นที่สภาพแวดล้อมที่กำหนดให้”

และได้สรุปทฤษฎีข้อที่หนึ่งและข้อที่สองที่เกี่ยวข้องกันใหม่ ดังนี้

“ปริมาณพลังงานทั้งหมด (ในขอบเขตของระบบ) จะมีค่าคงที่”

“ศักย์ในการผลิตงานอรรถประโยชน์จะถูกลดลงไปเรื่อย ๆ ตลอดเวลา”

เมื่อใดก็ตามที่ศักย์ของงานภายในพลังงานที่กำหนดลดลงระหว่างผ่านกระบวนการ พลังงานนั้นจะเกิดการเสื่อมสภาพ ดังนั้นในการเปลี่ยนรูปและการถ่ายเทพลังงาน ถึงแม้พลังงานจะถูกอนุรักษ์แต่ขณะเดียวกันก็เกิดการเสื่อมสภาพด้วย สิ่งที่สำคัญทางวิศวกรรม คือ การพยายามลดการเสื่อมสภาพระหว่างการใช้พลังงาน หากเราต้องการวัดศักย์ของงานของระบบที่สภาวะใด ๆ หรือที่เกิดการเปลี่ยนแปลง เราต้องสามารถประยุกต์ใช้กฎทั้ง 2 ทางอุณหพลศาสตร์ได้พร้อม ๆ กัน

CHAPTER

บทที่

4

การวิเคราะห์เอ็กเซอร์ชี่
ของวัฏจักรต่าง ๆ
ทางอุณหพลศาสตร์

4.1 วัฏจักรอย่างง่าย

จากบทที่ 2 เราทราบว่า การกำเนิดเอนโทรปี (σ) เกิดขึ้นในกระบวนการซึ่งเป็นผลมาจากสภาพย้อนกลับไม่ได้ การเปรียบเทียบการกำเนิดเอนโทรปีของแหล่งที่ทำให้เกิดสภาพย้อนกลับไม่ได้ในกระบวนการ สามารถบ่งชี้ได้ว่า แหล่งใดเป็นปัจจัยหลักที่ลดสมรรถนะของอุปกรณ์ เพื่อที่วิศวกรจะได้เข้าไปปรับปรุง

ในหัวข้อนี้ เราจะวิเคราะห์เอ็กเซอร์ยี (Φ) และ สภาพย้อนกลับไม่ได้ (I) ของวัฏจักรที่เป็นระบบปิดที่ไม่ซับซ้อน เพื่อเป็นแนวทางการวิเคราะห์ในวัฏจักรอื่น ๆ ต่อไป

พิจารณาเอ็กเซอร์ยีทั้งหมด (Total Exergy) ที่ไปพร้อมกับการถ่ายเทความร้อน

$$\Phi_Q = \sum Q_i \left(1 - \frac{T_o}{T_i} \right) \quad (4-1)$$

และในกรณีพิเศษที่เกิดการถ่ายเทความร้อนกับแหล่งความร้อนแหล่งเดียวที่มีอุณหภูมิ T_R

$$\Phi_{Q,R} = Q_R \left(1 - \frac{T_o}{T_R} \right) \quad (4-2)$$

สภาพย้อนกลับไม่ได้ของระบบปิดที่ทำงานเป็นวัฏจักร มีค่าเท่ากับผลต่างของงานที่เกิดขึ้นจริงกับงานย้อนกลับได้ หากงานย้อนกลับได้เป็นผลจากเอ็กเซอร์ยีที่ถ่ายเทไปกับความร้อน

$$I = W_{act} - W_{rev} = W_{act} + \sum \Phi_{Q,i} \quad (4-3)$$

เนื่องจาก $W_{rev} = -\sum \Phi_{Q,i}$ จึงต้องใช้เครื่องหมายบวก หน้า $\sum \Phi_{Q,i}$

1. วัฏจักรของเครื่องจักรความร้อน

สำหรับเครื่องจักรความร้อนอย่างง่าย เขียนสมการสมดุลพลังงานได้ดังนี้

$$Q_H + Q_L + W = \Delta E = 0 \quad (4-4)$$

และการกำเนิดเอนโทรปีในเครื่องจักรความร้อน

$$\sigma_{eng} = \Delta S_{eng} - \sum \frac{Q_i}{T_i} = \frac{-Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} \geq 0 \quad (4-5)$$

CHAPTER

บทที่

5

สมการสภาวะ

ตัวอย่าง

5.1 บทนำ

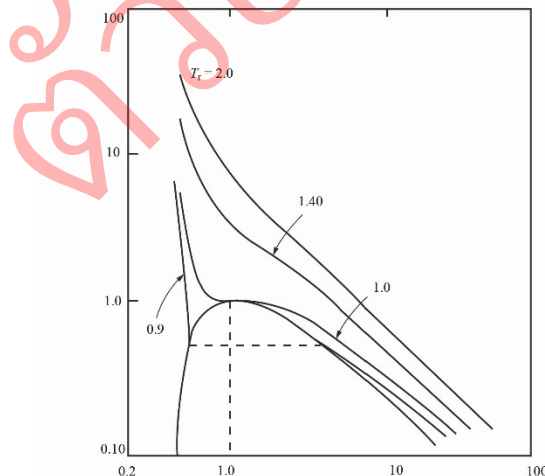
ในการกำหนดสถานะของสสารที่ก่อดัดได้อย่างง่าย สสารจะต้องถูกระบุด้วยสมบัติอินเทนซิฟที่เป็นอิสระจากกันอย่างน้อย 2 ตัว โดยทั่วไปเราจะเลือกความดัน (P) ปริมาตรจำเพาะ (v) และอุณหภูมิ (T) เป็นคุณสมบัติดังกล่าว และสามารถนำมาเขียนได้ในรูป

$$f(P, v, T) = 0 \tag{5-1}$$

เราสามารถนิยามฟังก์ชันของสมการ (5-1) ได้ว่าเป็น *สมการสถานะ (Equation of State)* ในบางกรณี เราอาจพิจารณาใช้ความหนาแน่น (ρ) แทนปริมาตรจำเพาะ ซึ่งที่จริงเราสามารถใช้ตัวแปรอื่น ๆ ที่ให้ผลลัพธ์สอดคล้องกับฟังก์ชัน (5-1) และเรียกว่าสมการสถานะก็ได้ แต่โดยทั่วไปหากกล่าวถึงสมการสถานะ จะหมายถึงฟังก์ชันที่อยู่ในรูป PvT

สมการสถานะมีความสำคัญในการใช้คำนวณสถานะต่าง ๆ ของสสารในเฟสแก๊ส และเฟสของเหลว โดยสามารถแสดงในรูปสมการ กราฟ หรือชุดข้อมูลในตาราง นอกจากนี้ สมการสถานะมีความสำคัญอีก 2 ประการ คือ การทำนายสถานะของสสารภายใต้ช่วง PvT ที่กำหนด และช่วยประมาณค่าสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ที่ไม่สามารถวัดได้โดยตรง

การทำนายสถานะของสสารภายใต้ช่วง PvT ที่กำหนด



รูปที่ 5-1 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันลดรูป P_r (แกนตั้ง) กับปริมาตรจำเพาะลดรูป v_r (แกนนอน) ที่ได้จากการทดลองของแก๊สอาร์กอน ตามเส้นไอโซเทอร์ม

CHAPTER

บทที่

6

ความสัมพันธ์ของสมบัติ
ทางอุณหพลศาสตร์

6.1 บทนำ

สมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสสารเป็นสิ่งที่วิศวกรและนักวิทยาศาสตร์ต้องการรู้ เพื่อจะนำไปศึกษาในเรื่องต่าง ๆ ปัจจุบันมีข้อมูลทางการทดลองมากมายที่สามารถนำมาใช้ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าสหสัมพันธ์ระหว่างความดัน ปริมาตรเฉพาะ อุณหภูมิ และความสัมพันธ์ระหว่างความจุความร้อนจำเพาะกับอุณหภูมิในช่วงความดันต่ำ ซึ่งข้อมูลเหล่านั้นจะถูกนำมาใช้หาสมบัติอื่น ๆ เช่น พลังงานภายใน เอนทัลปี เอนโทรปี เป็นต้น ซึ่งจะเห็นได้ว่าอุณหพลศาสตร์เป็นเครื่องมือที่ช่วยเราหาค่าสมบัติต่าง ๆ ของสสาร โดยอาศัยความสัมพันธ์จากค่าสมบัติอื่น ๆ ที่สามารถวัดได้โดยตรง

ประเด็นที่สำคัญอีกประการหนึ่ง คือ บางครั้งค่าสมบัติทางอุณหพลศาสตร์นั้น มีข้อมูลไม่เพียงพอในช่วงสภาวะที่สนใจ หรือ อยู่ในช่วงสภาวะที่ยากต่อการวัด เทคนิคที่ใช้ในการประมาณค่าที่สภาวะเหล่านั้นจึงมีความสำคัญ ตัวอย่างที่เห็นได้ชัด คือ การใช้ค่าปัจจัยการกดอัดแบบวงนัยทั่วไป (Generalized Compressibility Factor) เพื่อใช้ในการหาข้อมูล PvT ของแก๊สเมื่อไม่สามารถหาค่าจากการทดลองได้

ก่อนที่เราจะศึกษาการหาความสัมพันธ์ของสมบัติต่าง ๆ ทางอุณหพลศาสตร์ เราควรทบทวนแคลคูลัสเกี่ยวกับการหาอนุพันธ์ย่อย เพื่อจะได้นำไปใช้ในหัวข้อต่อ ๆ ไป

6.2 การหาอนุพันธ์ย่อยขั้นพื้นฐาน

สถานะของสสารระบุได้ด้วยตัวแปรบอกสภาวะที่เป็นอิสระอย่างน้อย 2 ตัวแปร

จาก

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

หรือเขียนในรูปความสัมพันธ์โดยรวม

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

ทางคณิตศาสตร์ อนุพันธ์ทั้งหมดของตัวแปรตาม x สามารถหาได้จาก

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right) dz \quad (6-1)$$

และเราสามารถเขียน $dy dz$ ในรูปที่คล้ายกัน

CHAPTER

บทที่

กฎข้อที่สาม

ทางอุณหพลศาสตร์

7.1 บทนำ

การวิเคราะห์กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์สำหรับระบบปฏิกิริยาเคมีต้องการ “ค่าสัมบูรณ์” ของเอนโทรปีของแต่ละสารหรือที่เรียกว่า สปีชีส์ (species) ในปฏิกิริยา การใช้ความสัมพันธ์แบบวงนัยทั่วไปของเอนโทรปีเพื่ออธิบายโดยความดัน และอุณหภูมิไม่เพียงพอที่จะหาค่าดังกล่าว กฎข้อที่สามทางอุณหพลศาสตร์เป็นตัวที่ช่วยกำหนดค่าพื้นฐานในการหา “ค่าสัมบูรณ์” ของเอนโทรปีของสาร

จากกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ สำหรับกระบวนการที่ย้อนกลับได้ภายในการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีหาได้จาก

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{int, rev}$$

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสถานะหนึ่งไปอีกสถานะหนึ่ง และพิจารณาเอนโทรปีต่อหน่วยมวล

$$\Delta s = \int_1^2 \left(\frac{\delta q}{T} \right)_{int, rev}$$

แทนค่า δq ด้วย $dh - vdP$

$$\Delta s = \int \frac{dh}{T} - \int \frac{vdP}{T}$$

จะได้ว่า สำหรับกรณีพิเศษ เช่น แก๊สในอุดมคติ หรือ สารกตอัดไม่ได้ สมการด้านบนช่วยให้สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างเอนโทรปีกับเอนทัลปีโดยใช้สมบัติ PvT ได้

สำหรับกรณีแก๊สจริงจะใช้วิธีการวัดค่าสมบัติ PvT และความจุความร้อนจำเพาะ c_p ที่สถานะต่าง ๆ แล้วจึงสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในการหาค่าเอนโทรปีออกมา โดยในการสร้างตารางแสดงสมบัติของเอนโทรปี ค่าตำแหน่งอ้างอิงของเอนโทรปีจะถูกสมมุติขึ้น เมื่อนำมาคำนวณหาผลต่าง Δs ระหว่างสถานะต่าง ๆ ค่าตำแหน่งอ้างอิงเหล่านี้จะถูกหักล้างกันหมด

ในการวิเคราะห์ระบบปฏิกิริยาเคมี การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีเมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีหาได้จาก

$$\Delta s = \Sigma(N_i s_i)_{prod} - \Sigma(N_i s_i)_{react}$$

เนื่องจากสปีชีส์ของสารตั้งต้น (Reactants) กับสปีชีส์ของสารผลิตภัณฑ์ (Products) เป็นคนละตัวกัน จึงไม่สามารถนำมาหักล้างค่าตำแหน่งอ้างอิงกันได้ จึงจำเป็นต้องหาวิธีการอื่นแนวทางในการหาเอนโทรปี ของแต่ละสปีชีส์ทำได้ โดยพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี

CHAPTER

บทที่

8

อุณหพลศาสตร์เชิงสถิติ

8.1 บทนำ

อุณหพลศาสตร์วิศวกรรมเป็นการประยุกต์ศาสตร์ทางด้านฟิสิกส์มาใช้งานในเชิงวิศวกรรมการพิจารณาระบบหรือปริมาตรควบคุมต่าง ๆ เป็นการพิจารณาในเชิงมหภาค สมบัติต่าง ๆ ล้วนวัดได้จากเครื่องมือวัด ข้อมูลจากการทดลอง หรือคำนวณจากสมการความสัมพันธ์ต่าง ๆ เช่น สมการสถานะ อย่างไรก็ตาม อุณหพลศาสตร์ในสาขาฟิสิกส์เป็นการศึกษาในเชิงจุลภาคนั้นคือ สมบัติต่าง ๆ ของสสารถูกพิจารณาในระดับอะตอมหรือโมเลกุล ซึ่งมีจำนวนมากมายมหาศาล การคำนวณจึงต้องใช้ศาสตร์ทางสถิติเข้ามาช่วย จึงเป็นที่มาของ *อุณหพลศาสตร์เชิงสถิติ (Statistical Thermodynamics)* ในบทนี้เราต้องการแสดงให้เห็นว่าอุณหพลศาสตร์วิศวกรรมและอุณหพลศาสตร์เชิงสถิติล้วนเป็นสิ่งเดียวกัน เพียงแต่มองคนละมุมมอง สมบัติต่าง ๆ และกฎทางอุณหพลศาสตร์ล้วนสอดคล้องกันไม่ว่าจะพิจารณาจากมุมมองใด

1. กลศาสตร์คลาสสิก

ในทางวิศวกรรม กฎของนิวตันว่าด้วยกลศาสตร์ทั้ง 3 ข้อ สามารถพิสูจน์ได้อย่างไม่มีข้อสงสัย เนื่องจากเป็นระบบเชิงมหภาค เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดของอะตอมหรือโมเลกุลของสสาร แต่ในทางฟิสิกส์เราจะพิสูจน์ได้อย่างไรว่าอนุภาคของสสาร ไม่ว่าจะเป็นอะตอมหรือโมเลกุลมีความสอดคล้องกับกฎของนิวตันหรือที่เรียกว่า *กลศาสตร์คลาสสิก (Classical Mechanics)*

ลองพิจารณากล่องปิดขนาด 1 ลูกบาศก์นิ้ว ภายในบรรจุแก๊สอะตอมเดี่ยวที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ ระบบซึ่งในกรณีนี้คือ แก๊ส มีขนาดเล็กลงเมื่อพิจารณาในเชิงมหภาค แต่เมื่อพิจารณาในระดับจุลภาคเพื่อหาจำนวนอนุภาคของแก๊สภายในกล่อง โดยใช้สมการสถานะพิจารณาว่าแก๊สในกล่องเป็นแก๊สในอุดมคติและใช้ตัวเลขของอะโวกาโดร จะได้ว่าจำนวนอนุภาคของแก๊สในกล่องมีประมาณ 10^{20} อะตอม ปริมาณดังกล่าวเราสามารถพิจารณาได้ว่าแก๊สมีความต่อเนื่องซึ่งเป็นพื้นฐานของการประมาณค่าทางอุณหพลศาสตร์คลาสสิก

ในทางจุลภาค เราต้องการประมาณค่าซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของอนุภาคในกล่องจำนวน 10^{20} อนุภาค จากสมมุติฐานว่าเป็นแก๊สอุดมคติ แต่ละอะตอมของแก๊สจะไม่มีปฏิสัมพันธ์กันยกเว้นการชนกัน และสมมุติด้วยว่าแต่ละอะตอมมีความแตกต่างกัน ซึ่ง ณ ช่วงเวลาหนึ่ง แต่ละอะตอมจะมีพิกัด x , y และ z รวมถึงความเร็ว V_x , V_y และ V_z ในกล่องที่แตกต่างกัน ดังนั้น ในรูปปริภูมิพื้นที่ 1 จุด จะประกอบด้วย 6 พิกัดของตำแหน่งและความเร็วที่กล่าวมาแล้ว บางครั้งเราเรียก ปริภูมิชี้วัดปริภูมิแกมมา (γ -space) ซึ่งมีพิกัด 6×10^{20} จุด

จากข้อมูลพิกัด 6×10^{20} จุด เราจะสามารถทำนายพฤติกรรมในอนาคตของระบบได้จากการชนกันระหว่างอะตอมด้วยตัวเอง และอะตอมกันผนังกล่อง ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนทิศทางการเคลื่อนที่และการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัม รวมถึงพลังงานด้วย ด้วยปริมาณข้อมูลมหาศาล