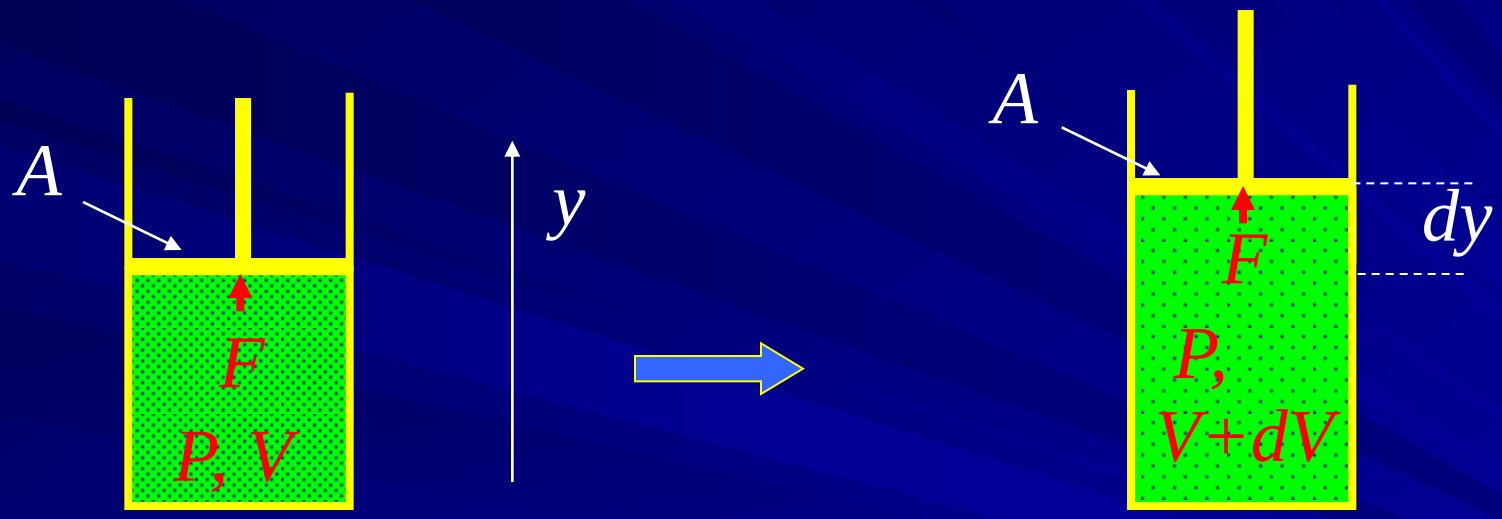
เทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics)

- กฎข้อที่ศูนย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์
  - ถ้าวัตถุ A และ B ซึ่งแยกกันอยู่และแต่ละอันอยู่ในสภาวะสมดุลความร้อนกับวัตถุ C ดังนั้น A และ B จะอยู่ในภาวะสมดุลความร้อนซึ่งกันและกัน

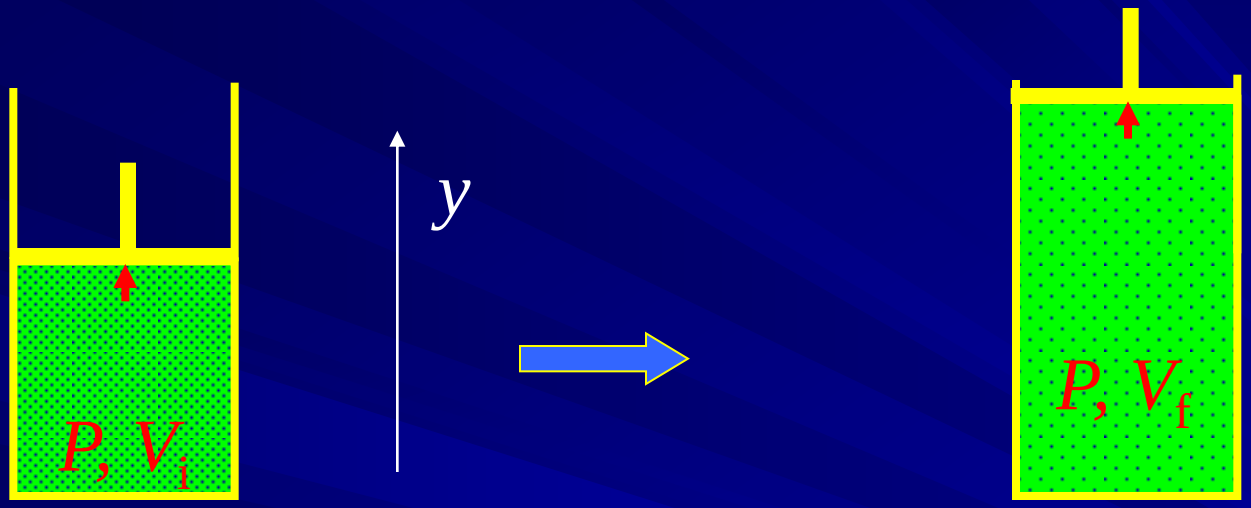
งานในกระบวนการเทอร์โมไดนามิกส์



งานที่ก๊าซกระทำต่อลูกสูบให้เคลื่อนที่อย่างช้าๆ ได้ระยะ dy:

$$dW = Fdy = PAdy = PdV$$

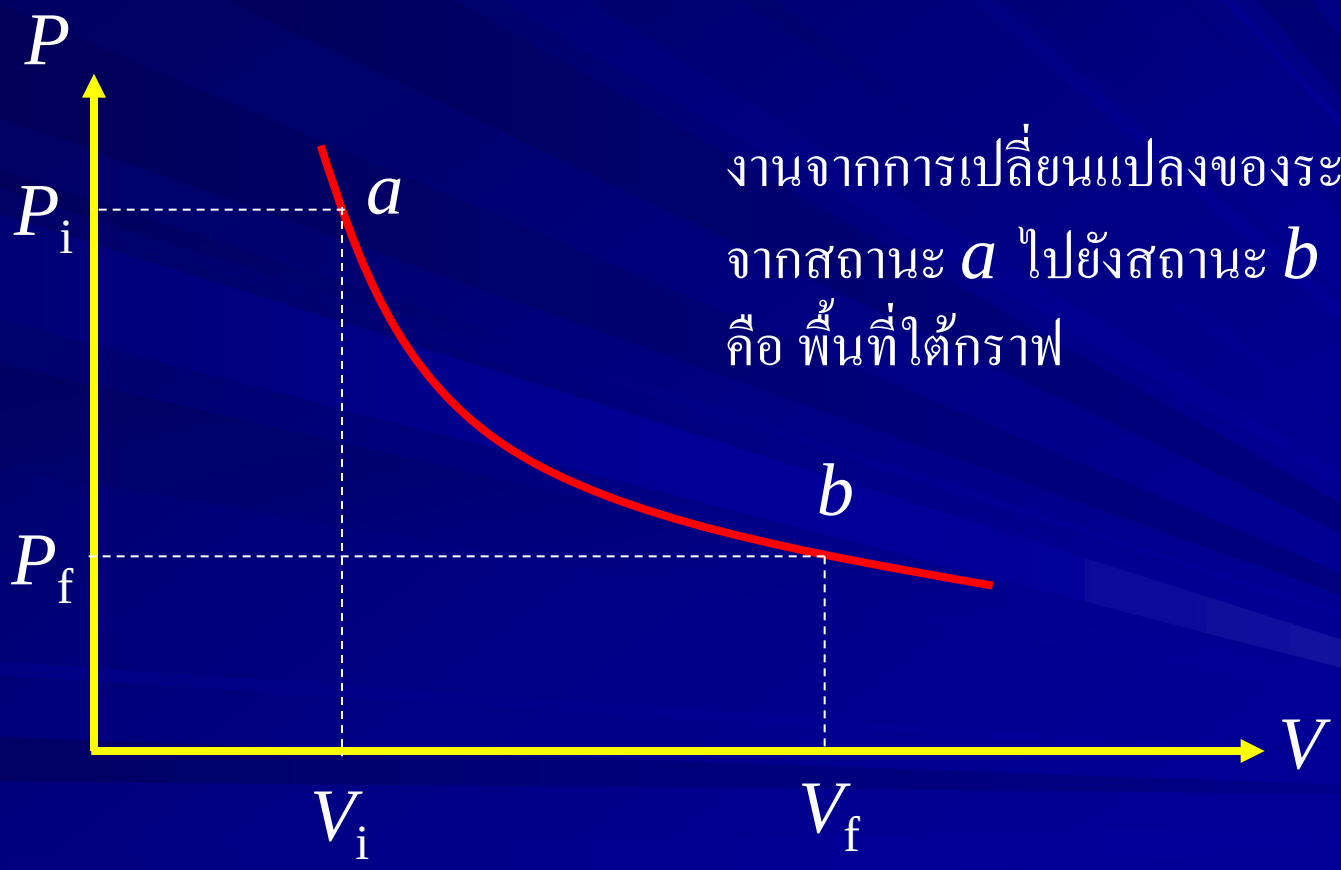
งานในกระบวนการเทอร์โมไดนามิกส์



งานทั้งหมดที่ก๊าซกระทำต่อลูกสูบให้เคลื่อนที่อย่างช้าๆ จากปริมาตร V_i ไปเป็นปริมาตร V_f:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

PV-diagram



งานจากการเปลี่ยนแปลงของระบบ
จากสถานะ a ไปยังสถานะ b
คือ พื้นที่ใต้กราฟ

กฎของก๊าซ

- พิจารณาก๊าซใดๆ
  - จำนวน n โมล และ N โมเลกุล
  - มีปริมาตร V ความดัน P และมีอุณหภูมิ T

$$\frac{PV}{T} = nR = Nk_B$$

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ = 8.31 J/mol.K

k_B คือ ค่าคงที่ของโบลซ์มานน์ = 1.38×10^{-23} J/K

กฎของก๊าซ

ก๊าซมวลโมเลกุล M (มวลของก๊าซ 1 โมล)
มีมวล m (มวลของก๊าซ n โมล)

$$nR = Nk_B$$

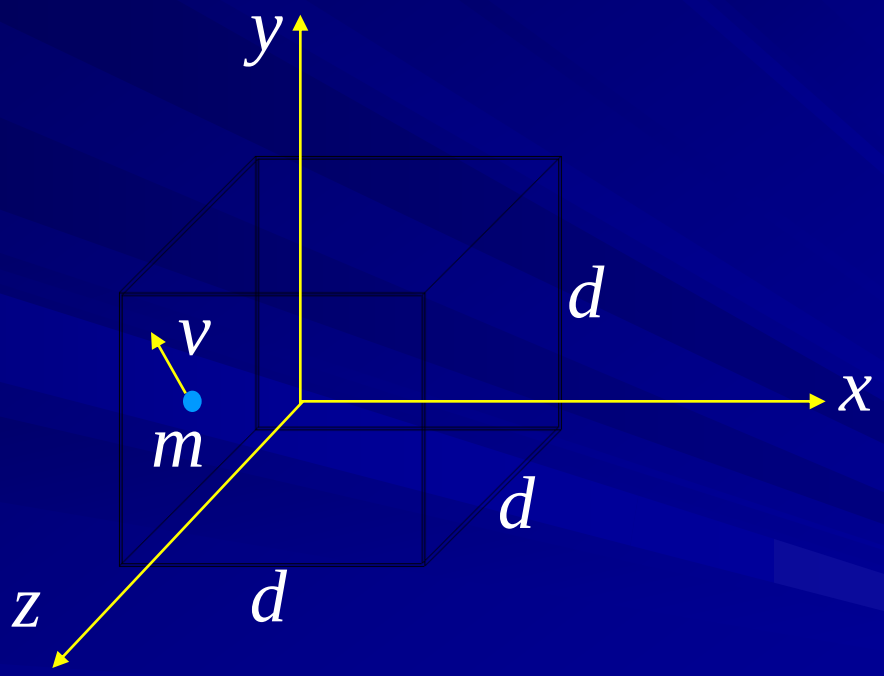
$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}$$

N_A คือ Avogardro constant = 6.02×10^{23} mol^{-1}

ทฤษฎีจลน์ของก๊าซ

- จำนวนโมเลกุลของก๊าซมีจำนวนมาก และมีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับขนาดของภาชนะที่บรรจุ ระยะห่างระหว่างโมเลกุลมีค่ามาก
- โมเลกุลของก๊าซเคลื่อนที่แบบสุ่ม และเคลื่อนที่สอดคล้องกับกฎนิวตัน ความเร็วของโมเลกุลของก๊าซจะไม่เปลี่ยนแปลง ยกเว้นแต่มีการชนกัน
- การชนกันของโมเลกุลของก๊าซเป็นแบบยืดหยุ่น
- ก๊าซมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลน้อยมาก ถือว่าไม่มี ยกเว้นช่วงที่มี การชนกัน แรงระหว่างโมเลกุลจะเป็นแรงในช่วงสั้นๆ ซึ่งเกิดขึ้นในขณะที่มีการชนกันเท่านั้น
- พิจารณาให้ก๊าซเป็นก๊าซบริสุทธิ์ ซึ่งมีลักษณะของโมเลกุลเหมือนกันหมด
- ก๊าซอยู่ในสมดุลทางความร้อนกับผนังภาชนะ

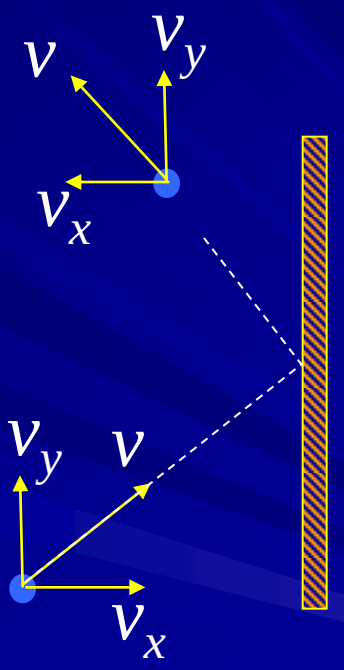
ก๊าซในอุดมคติ



$$\vec{v} = \vec{v}_x + \vec{v}_y + \vec{v}_z$$

การดลของก๊าซในอุดมคติ

การดลในแนวแกน x

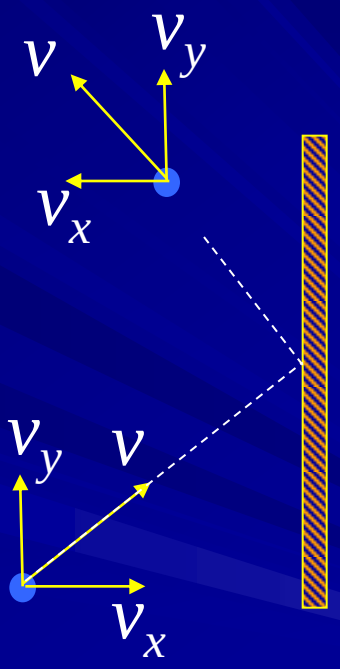


$$\Delta\vec{p}_x = \left(-m\vec{v}_x\right) - m\vec{v}_x = -2m\vec{v}_x$$

แรงดลของก๊าซในอุดมคติ

เนื่องจากโมเลกุลของก๊าซและภาชนะมีโมเมนตัมคงที่

ดังนั้น ถ้าโมเลกุลของก๊าซจะชนกับผนังด้านหนึ่งแล้วจะชนอีกด้านตรงกันข้าม ซึ่งเคลื่อนที่ได้ระยะ d ในเวลา Δt มีขนาดของแรงดลเป็น F_x



$$F_x \Delta t = \Delta p_x = 2mv_x$$

$$F_x = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2d/v_x} = \frac{mv_x^2}{d}$$

ความดันของก๊าซในอุดมคติ

ผลรวมของแรงทั้งหมดในแนวแกน x
ต่อพื้นที่ของผนังที่ถูกชน $A = d^2$

$$P = \frac{\sum F_x}{A} = \frac{m}{d^3}\left(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \ldots\right)$$

v_{1x} , v_{2x}, … เป็นความเร็วของโมเลกุลตัวที่ 1, 2, …

ความเร็วของก๊าซในอุดมคติ

ความเร็วเฉลี่ยของ v_x^2

$$\overline{v_x^2} = \frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \ldots + v_{xN}^2}{N}$$

v_{1x} , v_{2x}, … เป็นความเร็วของโมเลกุลตัวที่ 1, 2, …

ความดันของก๊าซในอุดมคติ

ถ้าปริมาตร $V = d^3$

$$P = \frac{Nm}{V}\overline{v_x^2} = \frac{Nm}{V}\left(\frac{1}{3}\overline{v^2}\right)$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

พลังงานจลน์เฉลี่ยของก๊าซในอุดมคติ

พลังงานจลน์เฉลี่ยของก๊าซ 1 โมเลกุล

$$P = \frac{2N}{3V}\left(\frac{1}{2}m\overline{v^2}\right) = \frac{2N\overline{E_k}}{3V}$$

$$\overline{E_k} = \frac{3PV}{2N}$$

พลังงานจลน์เฉลี่ยของก๊าซในอุดมคติ

พลังงานจลน์เฉลี่ยทั้งหมดของก๊าซ เรียกว่าพลังงานภายในของก๊าซ

$$\overline{E} = N\overline{E_k} = \frac{3}{2}Nk_BT = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}PV = U$$

การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของก๊าซ

$$\Delta U = \frac{3}{2}Nk_B\Delta T = \frac{3}{2}nR\Delta T = \frac{3}{2}\Delta(PV)$$

อัตราเร็วรากที่สองของกำลังสองเฉลี่ย

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

เทอร์โมไดนามิกส์

- กฎข้อที่ 1 ทางเทอร์โมไดนามิกส์
  - เมื่อก๊าซได้รับความร้อนเข้าสู่ (หรือถ่ายเทออกจาก) ระบบ ก๊าซจะทำงานให้แก่ (หรือเสียงานให้กับ) ระบบ ทำให้พลังงานภายในของระบบเพิ่มขึ้น (หรือลดลง)
- พลังงานภายในของก๊าซ
  - เกิดจากพลังงานจลน์ของโมเลกุลของก๊าซ

กฎข้อที่ 1 ทางเทอร์โมไดนามิกส์

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

ΔQ (+) ความร้อนเข้าสู่ระบบ

(-) ความร้อนออกจากระบบ

ΔW (+) งานที่กระทำโดยระบบ

(-) งานที่กระทำให้กับระบบ

ΔU (+) พลังงานภายในเพิ่มขึ้น

(-) พลังงานภายในลดลง

ระบบแยกตัว (Isolated System)

ไม่มีความร้อนไหลเข้า (หรือออกจาก) ระบบ จึงไม่เกิดงาน

$$\Delta Q = 0 = \Delta W \Rightarrow \Delta U = U_f - U_i = 0$$

$$\Downarrow$$

พลังงานภายในของระบบจะคงที่ $U_i = U_f$

กระบวนการปริมาตรคงที่ (Isovolumetric Process)

- เป็นกระบวนการที่ระบบไม่ทำงาน จะทำให้การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน = ความร้อนที่ไหลเข้า (หรือออกจาก) ระบบ

$$\Delta W = 0 \quad \Longrightarrow \quad \Delta U = \Delta Q$$

กระบวนการปริมาตรคงที่ (Isovolumetric Process)

แต่ $\Delta Q = nC_V \Delta T$

C_V คือ ความจุความร้อนต่อโมลเมื่อปริมาตรคงที่

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T = nC_V \Delta T = \Delta Q$$

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

สำหรับก๊าซอะตอมเดี่ยว

ถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงน้อยมาก

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}$$

กระบวนการความดันคงที่ (Isobar Process)

แต่ $\Delta Q = nC_P\Delta T$

C_P คือ ความจุความร้อนต่อโมลเมื่อความดันคงที่

$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \Rightarrow nC_V\Delta T = nC_P\Delta T - nR\Delta T$

$\Rightarrow C_P = C_V + R = \frac{5}{2}R$ สำหรับก๊าซอะตอมเดี่ยว

สำหรับก๊าซอะตอมคู่ $C_V = \frac{5}{2}R \qquad C_P = \frac{7}{2}R$

กระบวนการอะเดียเบติก (Adiabatic Process)

- เป็นกระบวนการที่ไม่มีความร้อนที่ไหลเข้า (หรือออกจาก) ระบบ ทำให้การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน = งานที่กระทำต่อระบบ
  - เช่น การอัดก๊าซให้มีปริมาตรเล็กลงโดยไม่มีการถ่ายเทความร้อน (พลังงานภายในเพิ่มขึ้น)

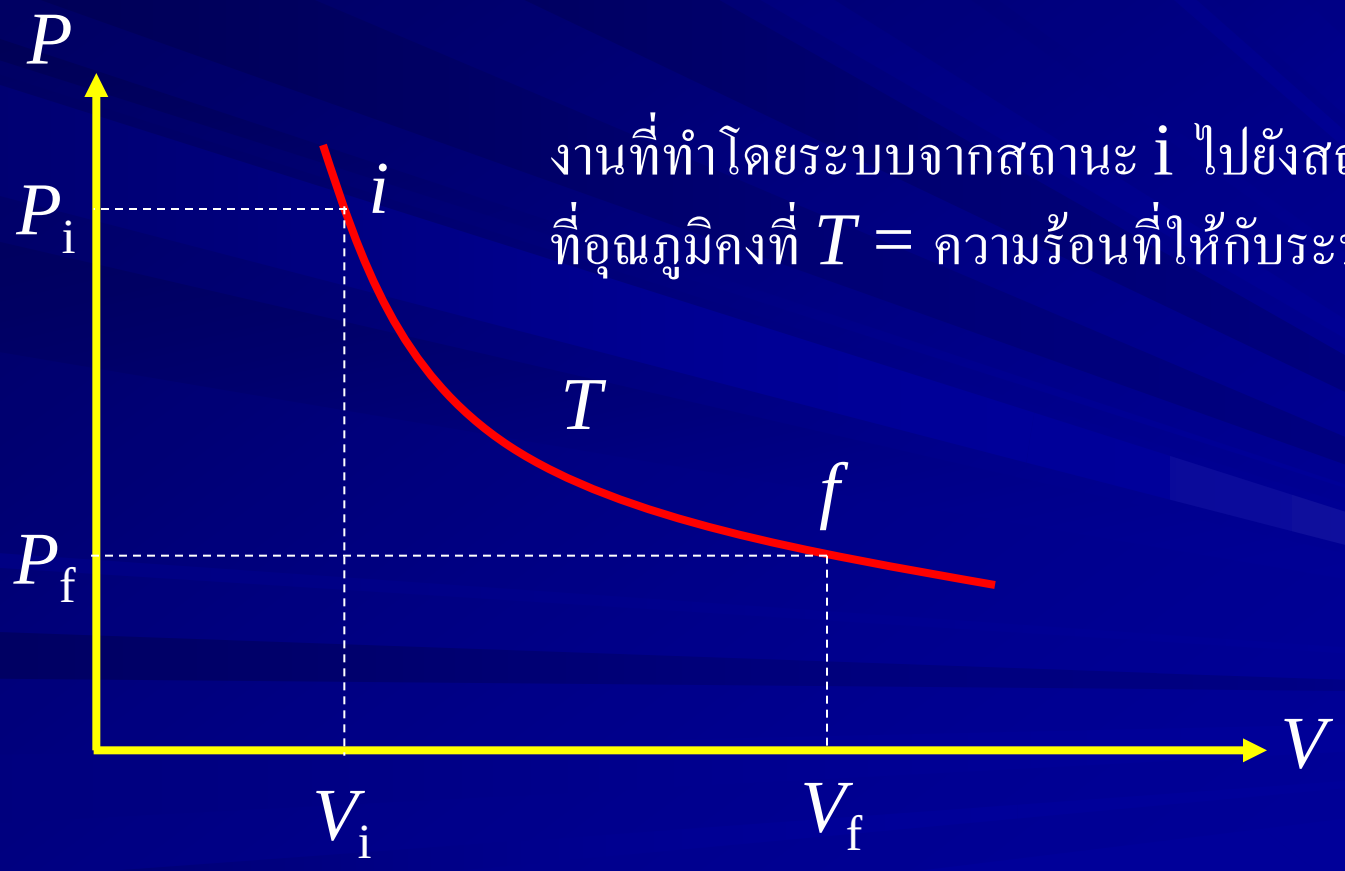
$$\Delta Q = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U = -\Delta W$$

กระบวนการอุณหภูมิคงที่ (Isothermal Process)

- เป็นกระบวนการที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน ของระบบ ความร้อนที่ให้กับระบบ = งานที่ระบบทำ

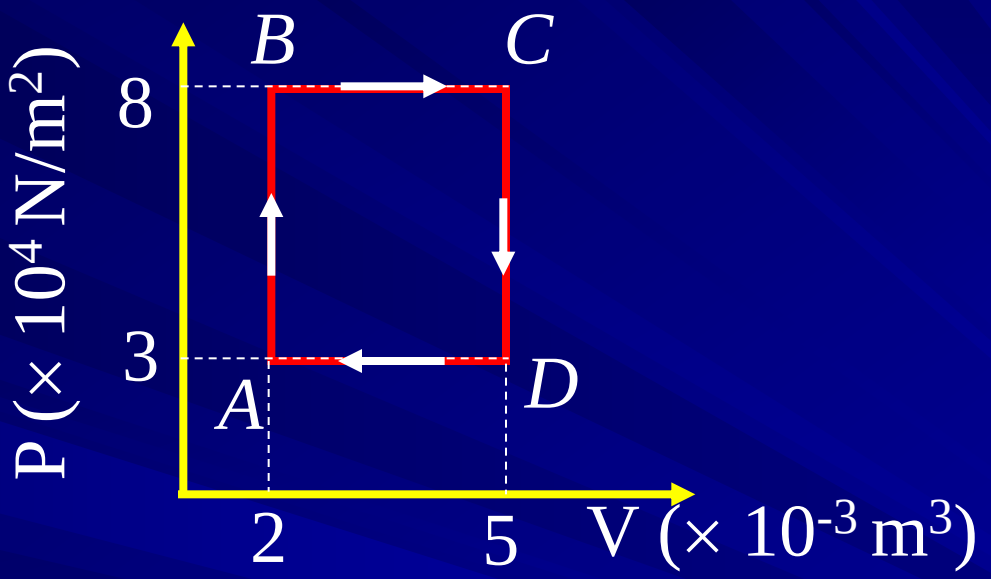
$$\Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta Q = \Delta W = \Delta(PV)$$

กระบวนการอุณภูมิคงที่ (Isothermal Process)



งานที่ทำโดยระบบจากสถานะ i ไปยังสถานะ f
ที่อุณภูมิคงที่ T = ความร้อนที่ให้กับระบบ

ตัวอย่าง



- จาก PV-diagram ดังรูป ระบบทางเทอร์โมไดนามิกส์ระบบหนึ่ง แสดงด้วยกราฟดังรูป การเพิ่มความดันจากสถานะ A ไปยังสถานะ B ต้องใช้ปริมาณความร้อนเท่ากับ 600 J ใส่เข้าไปในระบบ และในการขยายตัวจากสถานะ B ไปยังสถานะ C ต้องการปริมาณความร้อนเพิ่มขึ้นอีก 200 J จงหาว่า พลังงานภายในของระบบที่เปลี่ยนแปลงในกระบวนการจาก A → B → C มีค่ากี่ J

เฉลย

ช่วง A → B $\Delta W = 0$ ⟶ $\Delta U = \Delta Q = 600J$

ช่วง B → C $\Delta U = \Delta Q - \Delta W$

$\Delta W = 240J$ (พื้นที่ใต้กราฟ ช่วง B → C)

⟶ $\Delta U = 200J - 240J = -40J$

⬇

ช่วง A → B → C $\Delta U = 600J - 40J = 560J$

เครื่องยนต์ความร้อน (Heat Engine)

- อุปกรณ์ที่เปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานรูปอื่นๆ ที่มีประโยชน์ เช่น
  - เปลี่ยนเป็นพลังงานกล
  - เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้า
- อุปกรณ์ตัวพาสารทำงาน (working substances) ให้เคลื่อนที่หมุนเวียนครบรอบในช่วงที่
  - มีการถ่ายเทความร้อนจากแหล่งที่มีอุณหภูมิสูงกว่า
  - ทำให้เกิดงานเนื่องจากเครื่องยนต์ความร้อน
  - มีการปล่อยความร้อนออกมาจากเครื่องยนต์ความร้อนไปยังแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า

ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงพลังงาน

- กระบวนผลิตไฟฟ้าของโรงงานไฟฟ้า
  - ใช้ถ่านหินหรือเชื้อเพลิงอื่นๆเพื่อต้มน้ำให้กลายเป็นไอน้ำเพื่อใช้สำหรับหมุนใบพัดเครื่องจักรไอน้ำ
    - พลังงานจากการหมุนใบพัดจะช่วยทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า
- กระบวนการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงในรถยนต์
  - ใช้น้ำมัน หรือเชื้อเพลิงอื่นๆ มีการเผาไหม้ให้เกิดความร้อน ทำให้ลูกสูบเคลื่อนที่
    - พลังงานความร้อนเปลี่ยนเป็นพลังงานสำหรับการเคลื่อนที่ของรถยนต์

กระบวนการวัฏจักร (Cycle Process)

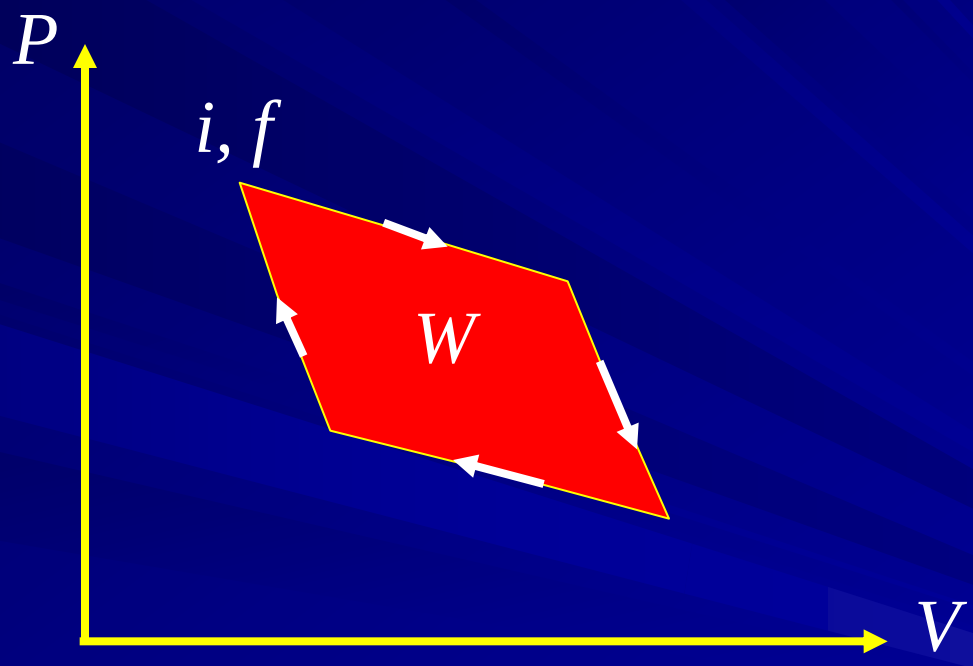
- กระบวนการที่มีสถานะเริ่มต้น และสถานะสุดท้ายอยู่ที่เดียวกัน จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน ทำให้ปริมาณความร้อนที่ไหลเข้าไปในระบบมีค่าเท่ากับงานที่กระทำโดยระบบ

$$\Delta U = 0 \quad \Longrightarrow \quad \Delta Q = \Delta W$$

กระบวนการวัฏจักร

- กระบวนการที่มีตัวสารทำงานเคลื่อนที่กลับมาอยู่ที่สถานะเดิม เป็นวัฏจักร
  - การทำงานของเครื่องจากไอน้ำซึ่งมีน้ำเป็นตัวสารทำงาน
    - หม้อต้มน้ำจะเปลี่ยนน้ำให้กลายเป็นไอน้ำไปผลักลูกสูบเครื่องจักร และไอน้ำจะควบแน่นกลายเป็นน้ำในถัง เนื่องจากผ่านระบบหล่อเย็น (cooling) และถูกนำกลับที่หม้อต้มน้ำอีกรอบเป็นวัฏจักร

กระบวนการวัฏจักร

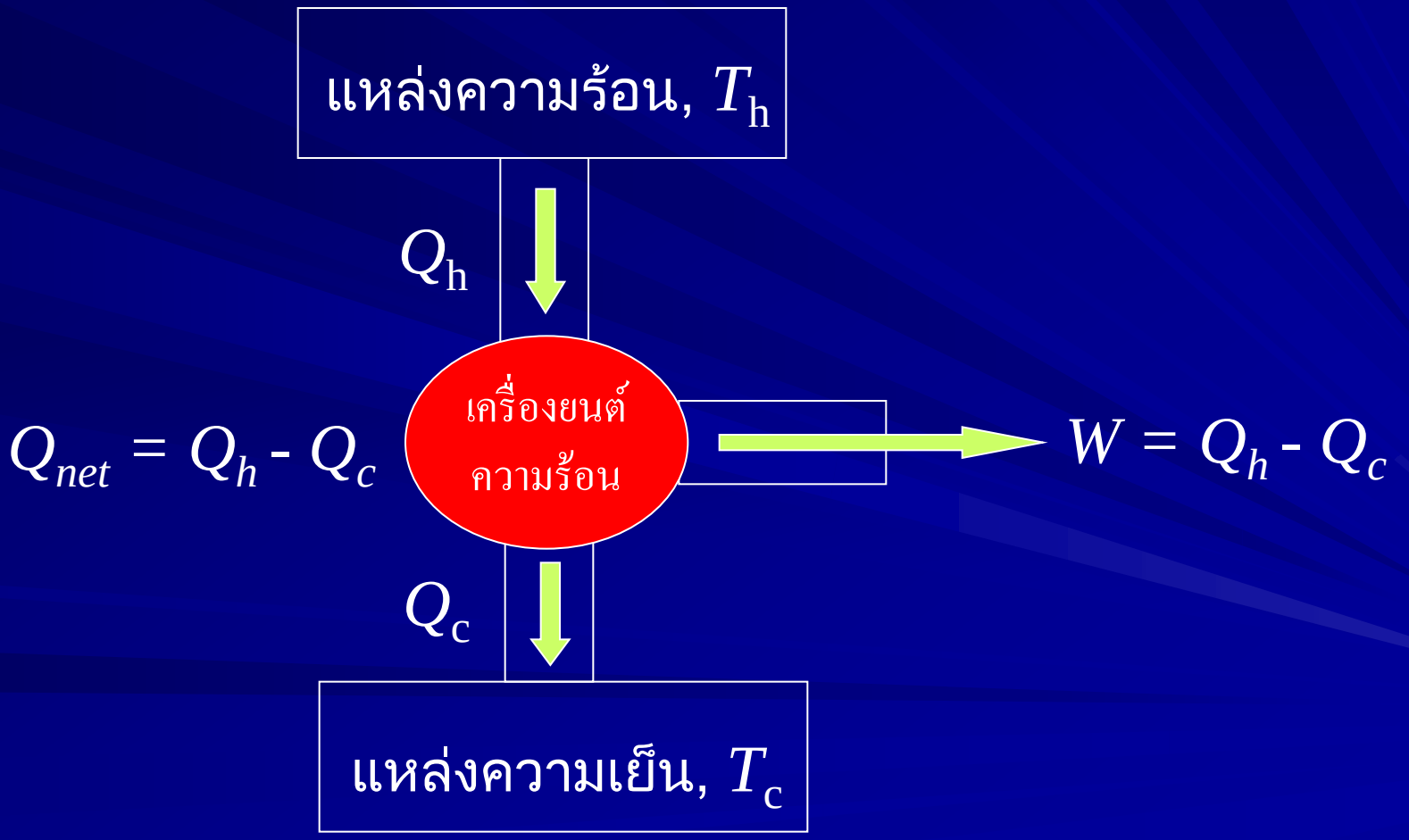


- งานที่ระบบกระทำต่อวัฏจักร คือ พื้นที่ภายในเส้นโค้งปิด

การทำงานในเครื่องยนต์ความร้อน

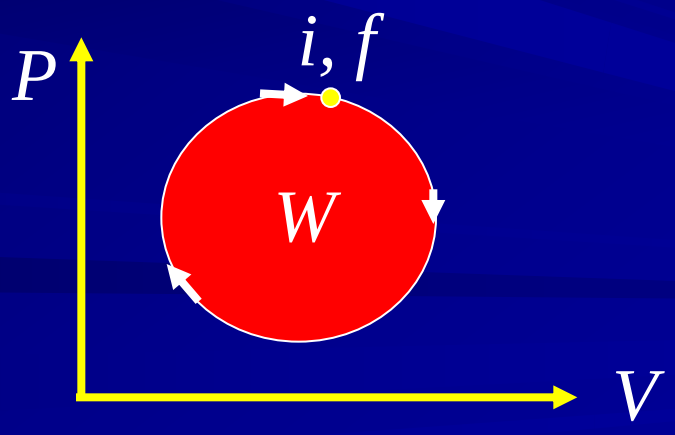
- ตัวสารทำงานจะเคลื่อนที่เป็นวัฏจักร พลังงานภายในเริ่มต้น = พลังงานภายในสุดท้าย ทำให้งานที่ทำทั้งหมดที่เครื่องยนต์ทำงาน = ความร้อนทั้งหมดที่ให้กับครื่องยนต์
  - จากกฎข้อที่ 1 ทางเทอร์โมไดนามิกส์

ระบบเครื่องยนต์ความร้อน



ประสิทธิภาพทางความร้อน (Thermal Efficiency, e)

- อัตราส่วนของงานทั้งหมดที่ทำโดยเครื่องยนต์ความร้อนต่อความร้อนที่ได้รับในช่วง 1 วัฏจักร



ประสิทธิภาพทางความร้อน (Thermal Efficiency, e)

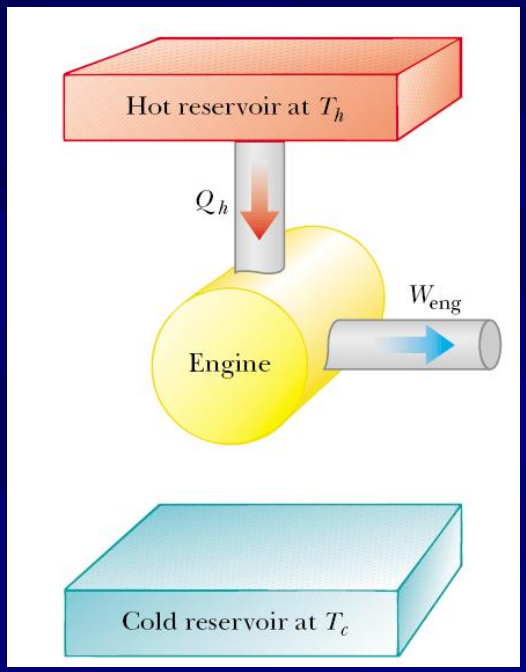
$$e = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

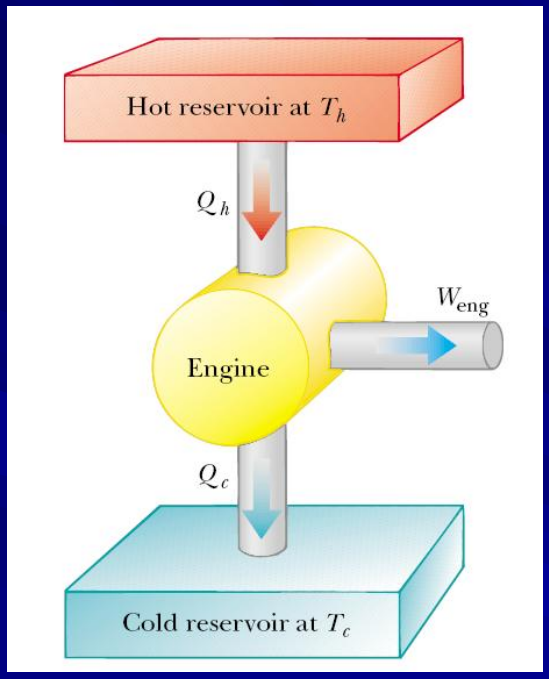
- e = อัตราส่วน “ได้งานอะไร” (งานเชิงกล) ต่อพลังงานที่ใช้ไป
- e = 1 (100%)
  - Q_c = 0 ไม่มีความร้อนไหลเข้าแหล่งความเย็นเลย
    - มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อนทั้งหมดเป็นพลังงานกลนั่นเอง ซึ่งเป็นไปไม่ได้ตามกฎข้อที่ 2 ทางเทอร์โมไดนามิกส์

ประสิทธิภาพทางความร้อน (Thermal Efficiency, e)

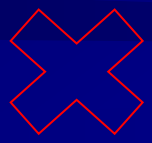
- ในทางปฏิบัติเครื่องยนต์ความร้อนทั้งหมดจะเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อนบางส่วนไปเป็นพลังงานกล
  - เครื่องยนต์อย่างดีในรถยนต์
    - e = 20%
  - เครื่องยนต์ดีเซล
    - e = 35% → 40%

กฎข้อที่ 2 ทางเทอร์โมไดนามิกส์



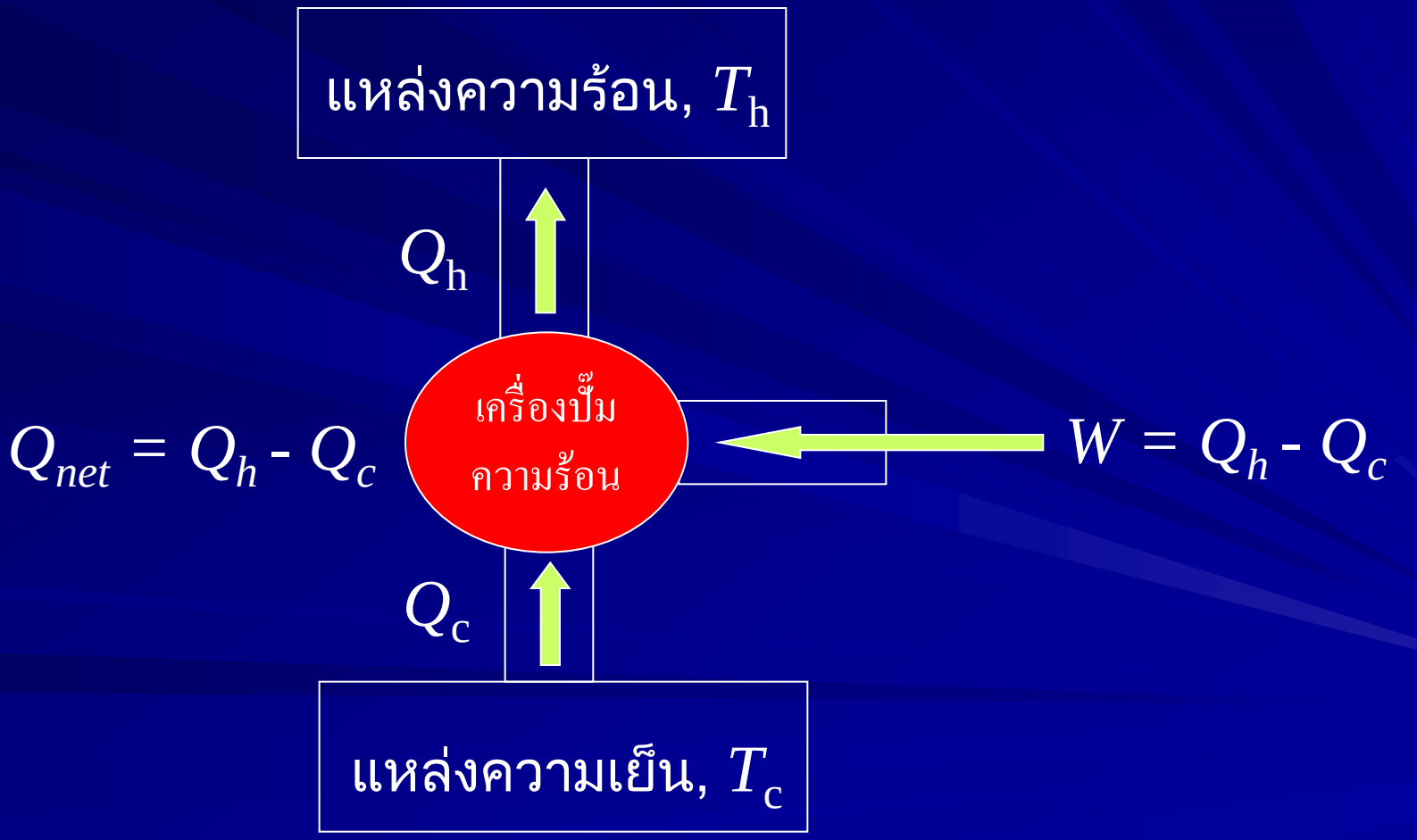


เป็นไปไม่ได้ที่จะสร้างเครื่องยนต์ความร้อนให้มีประสิทธิภาพ 100%



√

เครื่องปั๊มความร้อน (Heat Pumps)

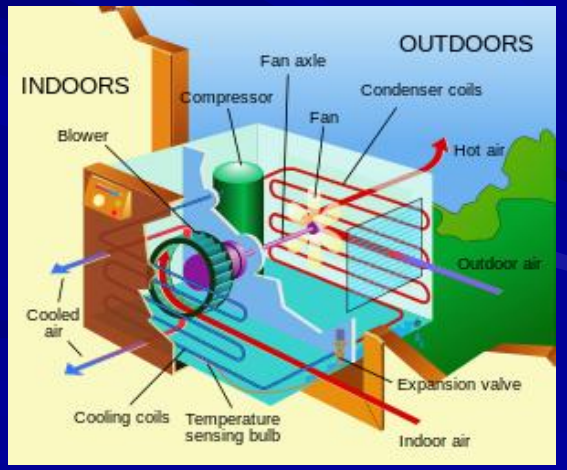


เครื่องปั๊มความร้อน (Heat Pumps)
เครื่องทำความเย็น (Refrigerators)

ประสิทธิภาพของเครื่องปั๊มความร้อน
(Coefficient of Performance, COP)

$$COP = \frac{Q_h}{W}$$ Heating Mode

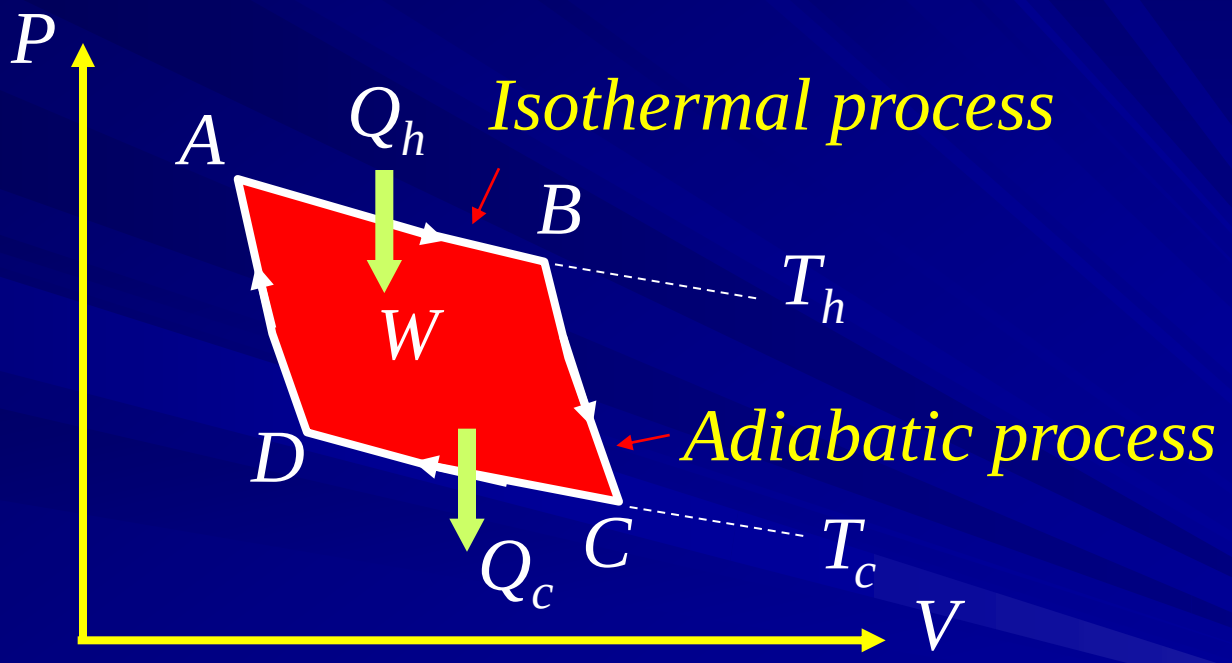
$$COP = \frac{Q_c}{W}$$ Cooling Mode



กระบวนการผันกลับได้และผันกลับไม่ได้

- กระบวนการผันกลับได้ (reversible process)
  - การบวนการที่ระบบสามารถย้อนกลับได้ หรือระบบมีสถานะเริ่มต้นอยู่ที่เดียวกับสถานะสุดท้าย
- กระบวนการผันกลับไม่ได้ (irreversible process)
  - กระบวนการที่ระบบไม่สามารถกลับคืนมาที่สถานะเริ่มต้นได้

เครื่องยนต์คาร์โนท (Carnot engine)



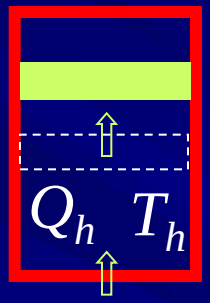
วัฏจักรคาร์โนท์

- ไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน

วัฏจักรคาร์โนท์ (Carnot cycle)

Isothermal expansion

$A \rightarrow B$



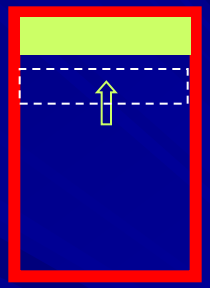
(a)

แหล่งความร้อน

$B \rightarrow C$

Adiabatic expansion

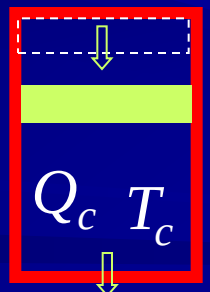
$Q = 0$



(b)

$C \rightarrow D$

(c)

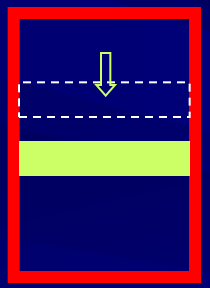


Isothermal compression

แหล่งความเย็น

$D \rightarrow A$

Adiabatic compression

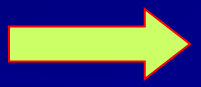


$Q = 0$

(d)

ประสิทธิภาพทางความร้อนของวัฏจักรคาร์โนท์, e_c

$$e_c = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

แต่ $\frac{Q_c}{Q_h} = \frac{T_c}{T_h}$ 

$$e_c = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Quiz

- เครื่องยนต์ gasoline มีพื้นฐานมาจากวัฏจักรคาร์โนท์ มีประสิทธิภาพ 30% ถ้าเครื่องยนต์ปล่อยก๊าซออกสู่ชั้นบรรยากาศด้วยอุณหภูมิ 300 K จงหาอุณหภูมิที่เกิดขึ้นของก๊าซที่ใช้ผลักดันลูกสูบในหน่วย ^{o} C

เอนโทรปี (Entropy, S)

- ความไม่เป็นระเบียบของระบบ
- การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี, dS ระหว่างสถานะสมดุล 2 สถานะ มีค่าเท่ากับอัตราส่วนของความร้อนถ่ายเท dQ_r ในระบบที่ดำเนินไปอย่างช้าๆและสามารถผันกลับได้ กับอุณหภูมิสัมบูรณ์ T ของระบบในช่วงนี้

$$dS = \frac{dQ_r}{T}$$

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS)

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ_r}{T}$$

ตัวอย่าง

- จงหาอุณหภูมิของอะตอม He ทีมีค่า V_{rms} = 500 m/s
- ค่า V_{rms} ที่ผิวของดวงอาทิตย์จะเป็นเท่าใด เมื่อดวงอาทิตย์มีอุณหภูมิ 5800 K
- จงหาพลังงานภายในของอากาศที่บรรจุอยู่ในภาชนะปริมาตร 1 m^3 ซึ่งขณะนั้นอากาศมีความดันเท่ากับ 10^5 N/m^2
- He 1 โมล ได้รับความร้อนจนมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 300 K ไปเป็น 420 K จงหา
  - ความร้อนที่ได้รับ หรือปล่อยออกมามีค่าเท่าใด
  - พลังงานภายในเพิ่มขึ้นหรือลดลงมีค่าเท่าใด
  - ก๊าซจะทำงาน หรือเสียงานเท่าใด