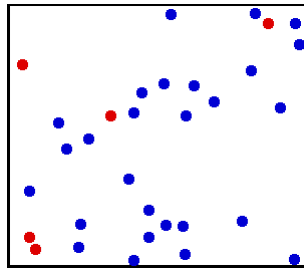


บทที่ 2 เทอร์โมไดนามิกส์

2.1 สมบัติของแก๊ส (The properties of gases)

- แก๊สอุดมคติ (the perfect gas or ideal gas)
- แก๊สจริง (real gases)

การเคลื่อนที่และทฤษฎีจลนศาสตร์ของแก๊สอุดมคติ



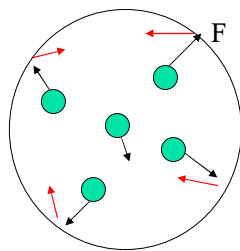
- point particles
- random motion
- no force between particles
- elastic collision
- temperature $\propto$ avg. kinetic energy

$$\text{สมการสถานะของแก๊ส : } PV = n R T$$



1

พิจารณาอนุภาคอากาศที่อยู่ในลูกโป่ง



$$\text{Pressure (P) = Force / Area}$$

$$F = \Delta p / \Delta t \quad p : \text{โมเมนตัม, } t = \text{เวลา}$$

Faster particle $\rightarrow$ higher P

Slower particle $\rightarrow$ lower P

$$\text{Temperature} \approx \text{avg kinetic energy} \approx \text{energy/particles}$$



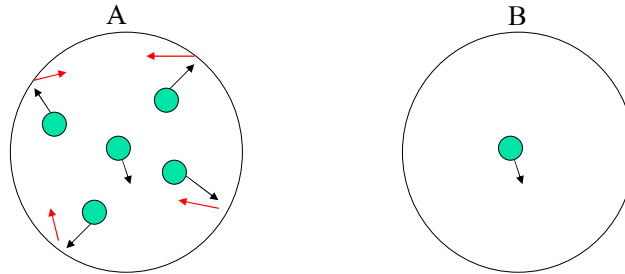
Avg velocity of particle

$$\text{ดังนั้น } P \propto T$$



2

พิจารณาลูกโป่ง 2 ลูกปริมาตรเท่ากันแต่มีจำนวนอนุภาคไม่เท่ากัน



ถ้าความเร็วของอนุภาคใน B เท่ากับ ความเร็วเฉลี่ยของอนุภาคใน A

- อุณหภูมิจะเท่ากันได้หรือไม่

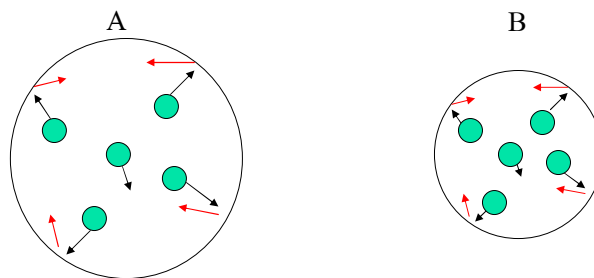
- ความดันจะเท่ากันได้หรือไม่

$$\text{ดังนั้น } P \propto R \cdot T \cdot n$$



3

พิจารณาลูกโป่ง 2 ลูกมีปริมาตรไม่เท่ากันแต่มี T และ n เท่ากัน



การชนของอนุภาคใน B บ่อยกว่า/เท่ากัน/น้อยครั้งกว่า การชนของอนุภาคใน A

- ความดันจะเท่ากันหรือไม่

$$\text{ดังนั้น } P \propto 1/V$$

$$\text{จะได้ว่า } P = R \cdot T \cdot n / V$$

หรือ

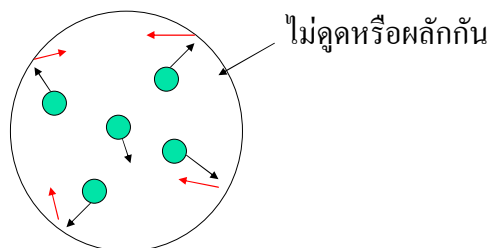
$$P V = n R T$$

→ สมการของแก๊สอุดมคติ



4

2.1.1 แก๊สอุดมคติ



- อนุภาคเป็นจุดขนาดเล็ก (point particles)
- อยู่ห่างกันมาก
- ไม่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกัน (no intermolecular interactions)
- เคลื่อนที่อย่างอิสระ (random motion)
- การชนกันระหว่างโมเลกุลเป็นการชนแบบยืดหยุ่น (elastic collisions)



5

รูปทั่วไปของสมการสถานะ (equation of state) ของแก๊สอุดมคติ

$$P = f(T, V, n)$$

หรือ $PV = nRT = Nk_B T$

P = ความดัน,

T = อุณหภูมิ,

V = ปริมาตร,

n = จำนวน โมลของแก๊ส,

R = ค่าคงที่ของแก๊ส

N = จำนวน โมเลกุลของแก๊ส

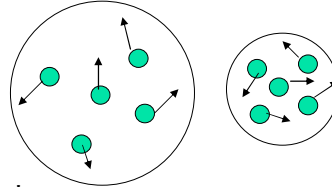
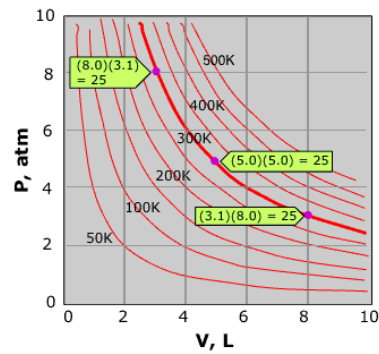
k_B = ค่าคงที่โบลทซ์มานน์ (**Boltzmann constant**)



6

2.1.1.1 ไอโซเทอร์ม (Isotherm) และกฎของบอยล์ (Boyle's law)

กราฟผลการทดลองแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรของแก๊ส (J.Townley ค.ศ.1661)



ที่อุณหภูมิและจำนวน โมลของก๊าซ
คงที่ กราฟระหว่าง P และ V จะเป็น
ไฮเพอร์โบลา (hyperbola) เรียกว่า
ไอโซเทอร์ม

PV = ค่าคงที่ กฎของบอยล์

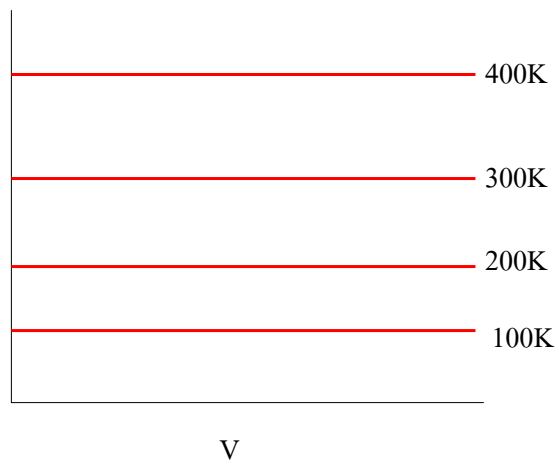
ข้อสังเกต สมการใช้ได้ดีโดยเฉพาะที่ความดันต่ำ ???

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง PV (แกน y) กับ V (แกน x) จะได้กราฟอย่างไร



7

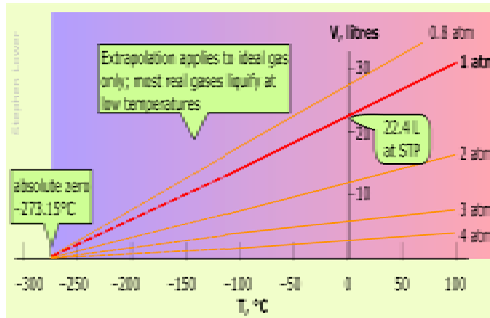
PV



8

2.1.1.2 ไอโซบาร์ (Isobars) และ Charles's law

ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับปริมาตรของแก๊สที่ความดันคงที่และจำนวนโมลคงที่ เป็นกราฟแปรผันตรง (กราฟเส้นตรง) เรียกว่า ไอโซบาร์



- กราฟของแก๊สทุกชนิดจะตัดแกน x ที่ -273.15°C
- ปริมาตรของแก๊สทุกชนิดจะลดลงเป็นศูนย์ที่อุณหภูมินี้ซึ่งเรียกว่าอุณหภูมิศูนย์สัมบูรณ์ (absolute zero) ในหน่วยเคลวิน

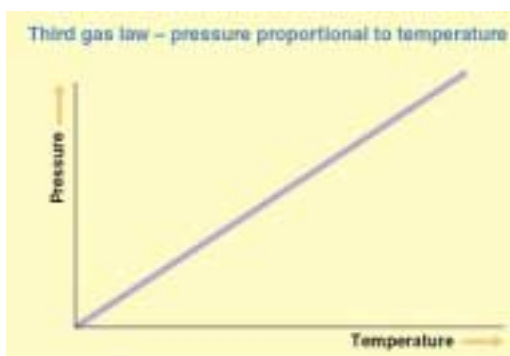
ที่ความดันคงที่

สมการ $V/T = \text{ค่าคงที่}$ หรือ $V_1/T_1 = V_2/T_2$

สังเกต slope ที่ความดันต่างๆ



ชาร์ลยังพบว่าความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับความดันที่ปริมาตรคงที่เป็นกราฟแปรผันตรง (กราฟเส้นตรง)



ที่ปริมาตรคงที่

สมการ $P/T = \text{ค่าคงที่}$

หรือ $P_1/T_1 = P_2/T_2$



2.1.1.3 Avogadro's principle

ที่อุณหภูมิและความดันที่ก๊าซที่มีปริมาตรเท่ากันจะมีจำนวนโมเลกุลเท่ากัน

$$n_1 R = PV/T = n_2 R$$

2.0 g H₂

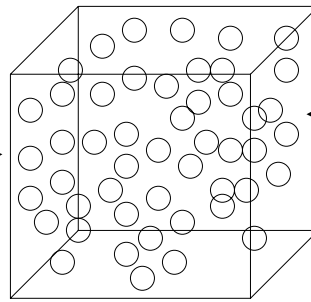
2.0 g He

44.0 g CO₂

32.0 g O₂

14.0 g N₂

17.0 g NH₃



6.02x10²³
โมเลกุล

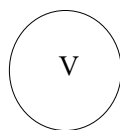
แก๊ส 1 โมล ใน 22.4 ลิตร



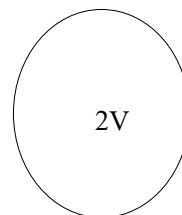
11

PS

อุณหภูมิคงที่
ความดันคงที่



จำนวนโมเลกุล = n โมล



จำนวนโมเลกุล = 2n โมล

ที่อุณหภูมิและความดันที่ปริมาตรของแก๊สเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโมเลกุลที่มีอยู่ หรือ

$$V = \text{ค่าคงที่} * n \quad (\text{ที่ } P \text{ และ } T \text{ คงที่})$$



12

PS

เมื่อรวมความสัมพันธ์ข้างต้น (Boyle's law + Charles's law และ Avogadro principle) สามารถรวมเป็นสมการสถานะสำหรับแก๊สอุดมคติคือ

$$PV = \text{ค่าคงที่} * nT$$

พบว่าแก๊สทุกชนิดมีค่าคงที่เหมือนกันหมด จึงกำหนดให้เป็น **R** หรือค่าคงที่ของแก๊ส ดังนั้นสมการของแก๊สจะเป็น

หรือ

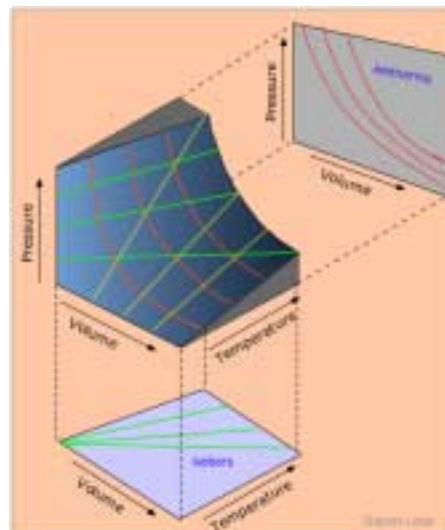
หรือ

$$PV = nRT$$

$$P_1 V_1 / T_1 = nR$$

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$$

กราฟพื้นผิวสามมิติแสดงสถานะที่เป็นไปได้ของแก๊สอุดมคติ



ตัวอย่าง จงคำนวณความหนาแน่นของแก๊ส O_2 ที่ 3.5 bar และ 400 K

วิธีทำ แปลงให้อยู่หน่วย SI

$$P_{O_2} = 3.5 \text{ bar} = 3.5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{จาก } P V = n R T$$

หาความหนาแน่น $n/V = P / RT$

$$= 3.5 \times 10^5 \text{ Pa} / (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (400 \text{ K})$$

$$= 105.2 \text{ mol/m}^3$$

$$\text{ความหนาแน่น} = (105.2 \text{ mol/m}^3) \times (32 \text{ g/mol}) / 1000 \text{ L/m}^3 = 3.368 \text{ g/L} \quad \text{ตอบ}$$



15

ตัวอย่าง จงคำนวณน้ำหนักของแก๊ส N_2 ในยางรถยนต์ 12 ลิตร ที่ 46.7 psi และ 300 K

วิธีทำ แปลงให้อยู่หน่วย SI

$$P_{N_2} = 46.7 \text{ psi} = 46.7 \times 6894.76 = 3.22 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$12 \text{ L} = 0.012 \text{ m}^3$$

$$\text{จาก } P V = n R T$$

หาความหนาแน่น $n = P V / RT$

$$= (3.22 \times 10^5 \text{ Pa})(0.012 \text{ m}^3) / (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (300 \text{ K})$$

$$= 1.549 \text{ mol}$$

$$\text{ความหนาแน่น} = (1.549 \text{ mol/m}^3) \times (28.02 \text{ g/mol}) = 43.41 \text{ g} \quad \text{ตอบ}$$



16

ตัวอย่าง ถ้าต้องการส่งแก๊สไนโตรเจนที่มีอุณหภูมิ = 500 K เข้าไปในท่อส่งแก๊สที่รับอุณหภูมิได้ที่ 300K และความดันที่ 100 atm โดยปริมาตรไม่เปลี่ยนแปลง จงคำนวณความดันที่ใช้ กำหนดให้แก๊สดังกล่าวประพฤติตัวเสมือนแก๊สอุดมคติ

วิธีทำ จากสมการของแก๊ส $P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$

กระบวนการนี้เกิดขึ้นที่สภาวะปริมาตรคงที่ $V_1 = V_2$

จะได้ว่า $P_1 / T_1 = P_2 / T_2$

$$P_1 = P_2 \cdot T_1 / T_2$$

$$P_1 = (100 \text{ atm}) \cdot 500\text{K} / 300\text{K} = 167 \text{ atm} \quad \text{ตอบ}$$



17

2.1.2 แก๊สผสมและความดันย่อย (partial pressure)

อากาศในบรรยากาศประกอบด้วย N_2 78% O_2 21 % และแก๊สอื่นๆ เช่น CO_2 , H_2O , H_2 , Ar เป็นต้น

Dalton's law of partial pressure: "The pressure exerted by a mixture of gases is the sum of the partial pressures of the gases"

หรือความดันรวมของแก๊สผสมเท่ากับผลรวมของความดันย่อยของแก๊สแต่ละชนิดที่ผสมกัน

รูปสมการกฎความดันย่อยของดาลตัน: $P_{\text{total}} = P_A + P_B + P_C + \dots + P_n$

$P_A, P_B, P_C \dots P_n$ คือความดันย่อย (the partial pressure) ของแก๊ส

ดังนั้นความดันย่อยสำหรับแก๊ส j ใดๆ สามารถได้จาก: $P_j = n_j RT / V$



18

Mole fraction หรือสัดส่วนโมล คำนวณได้จาก

$$x_j = \frac{n_j}{n} \quad \text{โดยที่ } n = n_A + n_B + \dots$$

โดยที่ $x_A + x_B + \dots = 1$

ดังนั้นเราสามารถคำนวณความดันย่อยจากสัดส่วนโมลของแก๊สได้จาก

$$P_j = x_j P_{total}$$

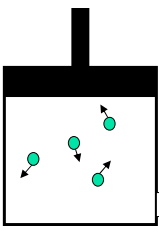
หรือ

$$P_A + P_B + \dots = (x_A + x_B + \dots) P_{total} = P_{total}$$

19

Dalton's law of partial pressure

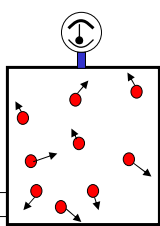
แก๊ส A



ปิด

$P_{total} = P_A$
= 0.5 atm
 $n_A = 0.3 \text{ mol}$

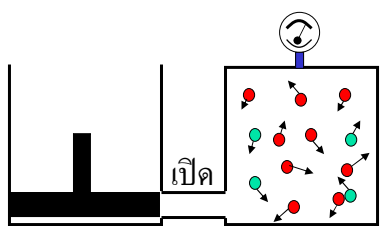
แก๊ส B



เปิด

$P_{total} = P_B$
= 1.0 atm
 $n_B = 0.6 \text{ mol}$

แก๊ส A+แก๊ส B



เปิด

$P_{total} = P_A + P_B$
= 1.5 atm
 $n_{total} = n_A + n_B = 0.9 \text{ mol}$
 $\chi_A = 0.3/0.9 = 0.33$
 $\chi_B = 0.6/0.9 = 0.67$

20

สมมติวันนี้ความดันบรรยากาศในห้องเท่ากับ 101.3 kPa ความดันที่เกิดจาก N_2 เท่ากับเท่าไร

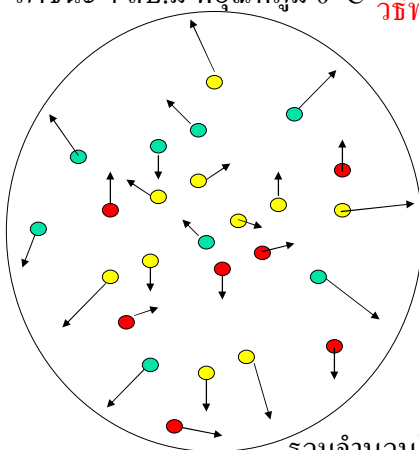
$$P_{N_2} = \frac{78}{100} \times 101.3 \text{ kPa}$$

$$= 79.01 \text{ kPa}$$



21

ตัวอย่าง แก๊ส 2.1 kg ประกอบด้วย 30.48% O_2 , 2.86% H_2 , 66.67% N_2
 โดยน้ำหนัก จงหาความดันรวมและความดันย่อยของแก๊สแต่ละชนิดใน
 ภาชนะ 4 ลบ.ม ที่อุณหภูมิ 0 °C **วิธีทำ**



$$66.67\% N_2 \times 2100 = 1400g$$

$$1400g / 28g \text{ mol}^{-1} = 50 \text{ mole } N_2$$

$$30.48\% O_2 \times 2100 = 640g$$

$$640g / 32g \text{ mol}^{-1} = 20 \text{ mole } O_2$$

$$2.86\% H_2 \times 2100 = 60g$$

$$60g / 2g \text{ mol}^{-1} = 30 \text{ mole } H_2$$

รวมจำนวนโมลแก๊สทั้งหมด = 50+30+20 = 100 โมล



22

$$PV = n R T$$

$$P_{\text{total}} \cdot 4 \text{ m}^3 = 100 \text{ mole} \cdot 8.3145 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \times 273 \text{ K}$$

$$P_{\text{total}} = 56,795 \text{ Pa} \quad ; 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ Pa}$$

$$= 0.56 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = 20 \% \times 0.56 \text{ atm} = 0.112 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = 50 \% \times 0.56 \text{ atm} = 0.28 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = 30 \% \times 0.56 \text{ atm} = 0.168 \text{ atm}$$

$$P_{\text{total}} = P_{\text{O}_2} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2} = 0.56 \text{ atm}$$

ตอบ



23

ตัวอย่าง ถังบรรจุแก๊สขนาด 10 L ประกอบด้วย N_2 1.0 โมล และ H_2 3.0 โมล
จงคำนวณความดันรวมของแก๊สในถังที่อุณหภูมิ 298K กำหนดให้แก๊ส
ดังกล่าวประพฤติตัวเสมือนแก๊สอุดมคติ

วิธีทำ ความดันย่อยสำหรับแก๊ส

$$P = p_A + p_B = (n_A + n_B) RT / V$$

$$P = (1.0 \text{ mol} + 3.0 \text{ mol}) (8.206 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K}) / (10 \text{ L})$$

$$= 9.78 \text{ atm}$$

ตอบ



24

Pressure Units

	pascal (Pa)	bar (bar)	technical atmosphere (at)	atmosphere (atm)	torr (Torr)	pound-force per square inch (psi)
1 Pa	$\equiv 1 \text{ N/m}^2$	10^{-5}	1.0197×10^{-5}	9.8692×10^{-6}	7.5006×10^{-3}	145.04×10^{-6}
1 bar	100,000	$\equiv 10^6 \text{ dyn/cm}^2$	1.0197	0.98692	750.06	14.5037744
1 at	98,066.5	0.980665	$\equiv 1 \text{ kgf/cm}^2$	0.96784	735.56	14.223
1 atm	101,325	1.01325	1.0332	$\equiv 1 \text{ atm}$	760	14.696
1 torr	133.322	1.3332×10^{-3}	1.3595×10^{-3}	1.3158×10^{-3}	$\equiv 1 \text{ Torr}; \approx 1 \text{ mmHg}$	19.337×10^{-3}
1 psi	6,894.76	68.948×10^{-3}	70.307×10^{-3}	68.046×10^{-3}	51.715	$\equiv 1 \text{ lbf/in}^2$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 10^{-5} \text{ bar} = 10.197 \times 10^{-6} \text{ at} = 9.8692 \times 10^{-6} \text{ atm},$$

$$1 \text{ pascal (Pa)} \equiv 1 \text{ N/m}^2 \equiv 1 \text{ J/m}^3 \equiv 1 \text{ kg/(m}\cdot\text{s}^2)$$



25

ตัวอย่าง ถ้าสมมติว่าเราอ่านความดันจากเครื่องบารอมิเตอร์ในห้องแลปได้เท่ากับ 0.98 atm จงคำนวณความดันของ CO_2 ในหน่วย atm , kPa และ torr (กำหนดให้ CO_2 ในบรรยากาศมีอยู่เท่ากับ 0.03%)

วิธีทำ

$$\begin{aligned}
 P_{\text{CO}_2} &= \frac{0.03}{100} \times 0.98 \text{ atm} = 2.94 \times 10^{-4} \text{ atm} && \text{ตอบ} \\
 &= 0.000294 \text{ atm} \times \frac{101.3 \text{ kPa}}{1 \text{ atm}} \\
 &= 0.0297822 \text{ kPa} && \text{ตอบ} \\
 &= 0.000294 \text{ atm} \times \frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ atm}} \\
 &= 0.2234 \text{ torr} && \text{ตอบ}
 \end{aligned}$$



26

ความดันของแก๊สกับปรากฏการณ์ภูเขาไฟระเบิด

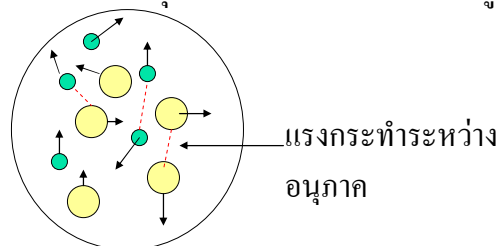
- ภายในภูเขาไฟ เกิดการปะทุของแมกมา (เปลือกโลกที่หลอมเหลว)
- ความร้อนจัดที่บริเวณรอยแตกของก้อนหิน ทำให้เกิด superheated steam อย่างรวดเร็ว
- ผสมกับแก๊สต่างๆ สะสมจนเกิดความดันอย่างมหาศาล
- เมื่อภูเขาไฟระเบิด ปลดปล่อยแก๊สต่างๆ รวมทั้งหิน ขี้เถ้า ฝุ่นร่ายากหลายสิบหรือหลายร้อยกิโลเมตร

แอนนิเมชัน



2.1.3 แก๊สจริง

- ไม่เป็นไปตามสมการ $PV = nRT$ เนื่องจาก
- มีขนาดตามชนิดของแก๊ส (มวลโมเลกุล+รูปร่าง)
- V ไม่เป็นศูนย์ที่ $T = 0K$
- แรงกระทำระหว่างโมเลกุล
- Attractive และ Repulsive forces (แรงแวนเดอร์วาลส์)
- ความสัมพันธ์ระหว่างของ P , T , V เบี่ยงเบนไปจากที่กล่าวมาข้างต้นหรือไม่เป็นไปตามสมการสถานะของแก๊สอุดมคติโดยเฉพาะที่ความดันสูงๆ และอุณหภูมิต่ำๆ



2.1.3.1 The compression factor, Z

V_m : the molar volume: ปริมาตรของแก๊สหนึ่งโมล ดังนั้น

$$P(V/n) = RT \text{ หรือ } PV_m = RT$$

Z is the ratio of its molar volume, V_m , to the molar volume of a perfect gas, V_m^0 , at the same pressure and temperature.

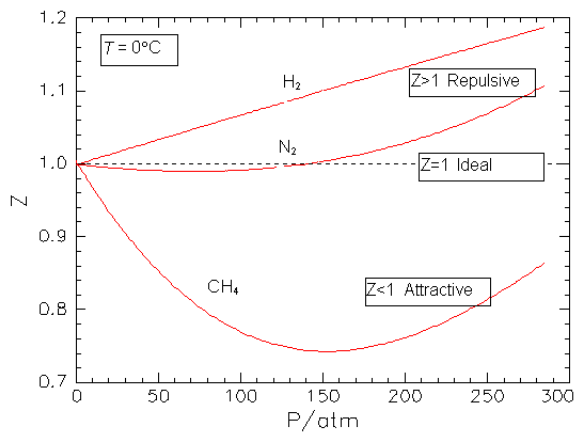
$$Z = \frac{V_m}{V_m^0}$$

สำหรับแก๊สอุดมคติ $V_m = V_m^0$ นั่นคือ $Z = 1$ ดังนั้น

$$PV_m = RTZ$$

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

29
PS



สำหรับแก๊สจริง

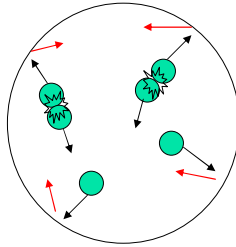
ถ้า $Z > 1$: $V_m > V_m^0 \rightarrow$ แก๊สขยายตัวมากกว่าแก๊สอุดมคติ แรงผลักมากกว่า

ถ้า $Z < 1$: $V_m < V_m^0 \rightarrow$ แก๊สหดตัวมากกว่าแก๊สอุดมคติ แรงดูดมากกว่า

Z ใช้อธิบายแก๊สจริงมีความเบี่ยงเบนอย่างไรต่อแก๊สอุดมคติ

30
PS

ในกรณี ปริมาตรคงที่



ถ้า $Z > 1$: $P > P_{\text{ideal}}$ → แรงผลักระหว่างแก๊ส → ชนผนังมากกว่า ideal gas
 ถ้า $Z < 1$: $P < P_{\text{ideal}}$ → แรงยึดเหนี่ยวระหว่างแก๊ส → ชนผนังน้อยกว่า ideal gas

31
PS

ค่า Compression factor ของแก๊สจริงชนิดหนึ่งเท่ากับ 0.9 ให้ความดันเท่ากับ 20 atm ถ้าสมมติว่าแก๊สนี้เป็นแก๊สอุดมคติ ที่ T และ V เดียวกัน ค่า P จะ

ก. มากกว่า 20 atm ข. น้อยกว่า 20 atm ค. เท่าเดิม ง. ข้อมูลไม่เพียงพอ

วิธีทำ Compression factor, $Z = PV / (nRT)$

$$P = Z(nRT/V) \rightarrow ZP_{\text{ideal}} \rightarrow Z = P/P_{\text{ideal}}$$

$$\text{ถ้า } Z < 1; P < P_{\text{ideal}}$$

$$P_{\text{ideal}} = P / Z = 20 \text{ (atm)} / 0.9 = 22.22 \text{ atm} \rightarrow \text{ก. มากกว่า 20 atm}$$

ถ้า $Z < 1$ → แก๊สหดตัวมากกว่าแก๊สอุดมคติ แรงดูดมากกว่า

32
PS

2.1.3.2 สมการสถานะของก๊าซจริง

The virial equation of state

จากสมการสถานะของแก๊ส

$$PV_m = RTZ$$

พิจารณา Z (ตัวแปรของการเบี่ยงเบน) โดยใช้ the virial equation

$$PV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots\right)$$

B และ C เรียกว่า Virial coefficients



33

The van der Waals equation

พิจารณาการปรับแก้ปริมาตรและความดันของแก๊สจริงจากแก๊สอุดมคติ

$$V_{ideal} = V_{real} - nb$$

$$P_{ideal} = P_{real} + a\left[\frac{n^2}{V^2}\right]$$

สมการสถานะของแก๊สจริงตามโมเดลของแวนเดอร์วาลส์

$$\left[P + \frac{na^2}{V^2}\right](V - nb) = nRT$$

หรือ

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

a, b : the van der Waals coefficients ขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊ส



34

the van der Waals coefficients

Substance	a (L ² atm/mol ²)	b (L/mol)
He	0.0341	0.0237
H ₂	0.244	0.0266
O ₂	1.36	0.0318
H ₂ O	5.46	0.0305
CCl ₄	20.4	0.1383



35

ตัวอย่าง จงใช้สมการแวนเดอวาลส์สำหรับสมการสถานะของแก๊สจริงเพื่อ
คำนวณความดันของ O₂ 1.0 โมล ในภาชนะปริมาตร 22.4 ลิตร ที่อุณหภูมิ 0 °C
วิธีทำ V = 22.4 L, T = 0 + 273.15 = 273.15K

$$a(\text{O}_2) = 1.36 \text{ L}^2 \text{ atm/mol}^2 \text{ (จากตาราง)}$$

$$b(\text{O}_2) = 0.0318 \text{ L/mol (จากตาราง)}$$

$$\text{สมการแวนเดอวาลส์} \quad \left[P + \frac{na^2}{V^2} \right] (V - nb) = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{na^2}{V^2}$$

$$P = \frac{(1\text{mol})(0.082\text{LatmK}^{-1}\text{mol}^{-1})(273.15\text{K})}{(22.4\text{L} - (1\text{mol})0.0318\text{Lmol}^{-1})} - \frac{((1\text{mol})^2 1.36\text{L}^2\text{atm mol}^{-1})}{(22.4\text{L})^2} = 0.9987\text{atm}$$



36

สมการสถานะของก๊าซจริงยังมีอีกหลายรูป ซึ่งส่วนใหญ่เป็นการปรับปรุงแก้ไขจากสมการของแวนเดอร์วาลส์

สมการสถานะของก๊าซจริงในรูปอื่นๆ ได้แก่

- Berthelot equation (สมการแบร์เทอะโลต์)
- Dieterici equation
- Virial (Kammerlingh Onnes) equation
- Clausius equation
- Peng and Robinson equation
- Wohl equation
- Beattie-Bridgeman
- Benedict, Webb and Rubin



37

PS

Checklist of key ideas

- definition of ideal gas vs real gas
- equation of state
- Boyle's law: isotherm graph
- Charles's law: isobar graph
- Avogadro principle: EVEN
- Dalton's law
- partial pressure, mole fraction
- compression factor
- virial equation of state : virial coefficient
- the van der Waals equation of state



38

PS

Equation of state for non-gaseous phase

-**Liquid** : Liquids are much **less compressible** than gasses. At constant volume, a temperature change will give a much larger pressure change than seen in a gas.

-**Solid** : most solids are very **incompressible** so a constant volume heating will give a very large pressure change for even a small change in temperature. Crystals, glasses and elastomers are all types of solids.

$$V_m = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 - C_4 p - C_5 p T$$

$$p = \frac{R T}{V_m - b} - \frac{a (T)}{V_m (V_m + b) + b (V_m - b)}$$

- **Supercritical Fluids, Plasma, Superfluid, Suspension, Colloid, Liquid**

Crystal etc.: (www.ccl.net/cca/documents/dyoung/topics-orig/eq_state.html)



39

2.2 หลักการเบื้องต้นทางเทอร์โมไดนามิกส์

นิยาม

เทอร์โมไดนามิกส์เป็นศาสตร์ที่ว่าด้วยการเปลี่ยนแปลงของ พลังงาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งจะเน้นการศึกษาในเรื่องที่เกี่ยวข้องกับ พลังงาน (E), ความร้อน (q), งาน (w), เอนทาลปี (H), เอนโทรปี (S), พลังงานเสรี (G), สมบัติและการเปลี่ยนแปลงของสสารที่สัมพันธ์กับพลังงาน ความร้อนและงาน



40

การศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ได้แบ่งออกเป็นสองแบบใหญ่ ๆ

1. **Classical Thermodynamics** คือเป็นการวิเคราะห์ในระดับมหภาค (Macroscopic Level) โดยจะเป็นการศึกษาเมื่อพิจารณาสมบัติต่างๆที่ สามารถตรวจวัดได้โดยตรง เช่นความดัน อุณหภูมิหรือปริมาตรของสารทั้งหมดที่เราสนใจ
2. **Statistical Thermodynamics** คือเป็นการวิเคราะห์ในระดับจุลภาค (Microscopic Level) หรือเป็นการศึกษาคุณสมบัติของแต่ละอนุภาค หรือโมเลกุล (Molecular model) จากนั้นจึงนำไปหาความดัน อุณหภูมิ หรือสมบัติอื่นๆ ซึ่งมีข้อมูลพื้นฐานมาจากแต่ละโมเลกุลโดยใช้วิธีการทางกลศาสตร์สถิติ (Statistical mechanics)



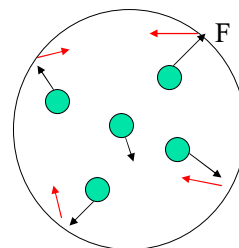
ตัวอย่าง จากสมบัติระดับจุลภาคนำไปหาสมบัติระดับมหภาค

พลังงานจลน์ของระบบ : อุณหภูมิของระบบ : โมเมนตัมของอนุภาค

$$KE = \frac{3}{2} Nk_B T = \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m_i}$$

$$p_i = m_i v_i$$

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m_i}$$



Microscopic properties: energy, velocity, momentum

Macroscopic property: Temperature



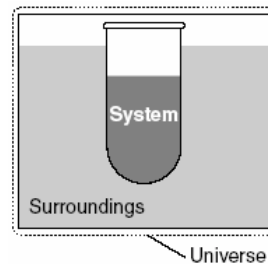
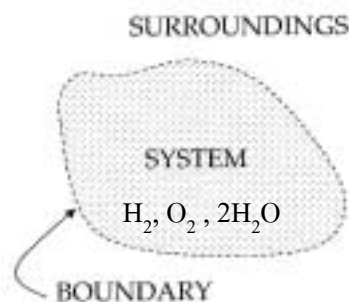
2.2.1 Thermodynamic system

การศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์มีองค์ประกอบ 2 ส่วนเรียกว่าระบบและสิ่งแวดล้อม

ระบบ (**system**) หรือ ระบบเทอร์โมไดนามิกส์ หมายถึง ส่วนที่เราสนใจศึกษา
อยู่ส่วนอื่นๆ ที่เหลือเรียกว่า สิ่งแวดล้อม (**surroundings**)

ระบบ + สิ่งแวดล้อม = จักรวาล (**Universe**)

เช่น $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



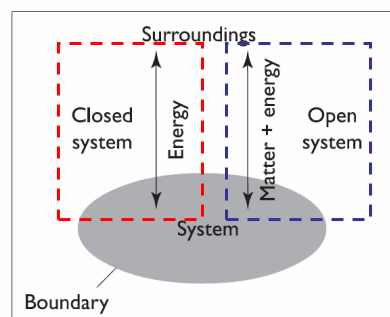
43
PS

ระบบแบ่งเป็น

1) ระบบเปิด (**open system**) : ระบบสามารถแลกเปลี่ยนทั้งมวลสารและพลังงานกับสิ่งแวดล้อมได้

2) ระบบปิด (**closed system**) : เป็นระบบที่มวลสารถูกควบคุมให้คงที่ไม่สามารถแลกเปลี่ยนมวลสารกับสิ่งแวดล้อม แต่สามารถแลกเปลี่ยนพลังงานกับสิ่งแวดล้อมได้

3) ระบบโดดเดี่ยว (**isolated system**) : ระบบไม่สามารถแลกเปลี่ยนทั้งมวลสารและพลังงานกับสิ่งแวดล้อม พลังงานและมวลภายในระบบคงที่



44
PS

2.2.2 กฎของศูนย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ (the zeroth law of thermodynamics)

"If A and B are each in thermal equilibrium with C , A is also in thermal equilibrium with B ."

หรือ

If $T(A)=T(B)$

and if $T(B)=T(C)$

then $T(A)=T(C)$.



45

2.3.3 กระบวนการทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic Process)

2.3.3.1 กระบวนการ หมายถึงการเปลี่ยนแปลงของระบบจากสถานะหนึ่ง (initial state) ไปสู่อีกสถานะหนึ่ง (final state) โดยกระบวนการจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงสมบัติของระบบ อาจเป็นเพียงสมบัติเดียวหรือหลายสมบัติพร้อมกันก็ได้

- **กระบวนการทางเคมี (Chemical Process):** เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาหรือการเปลี่ยนแปลงทางเคมี

- **กระบวนการทางฟิสิกส์ (Physical Process):** เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ (เช่น สถานะ ความดัน)

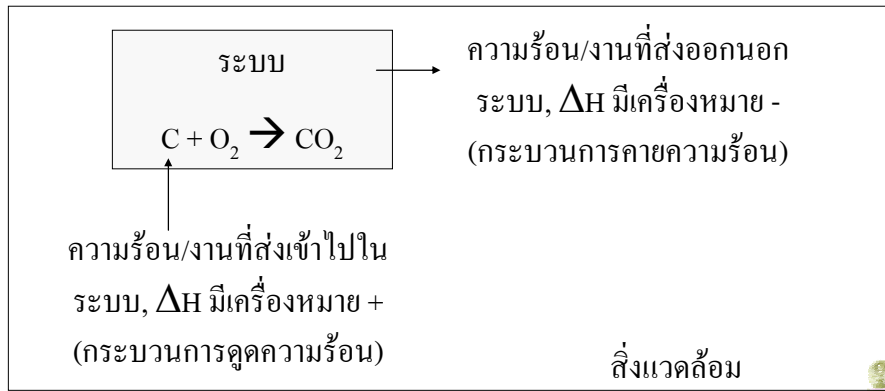
ในกระบวนการต่างๆ ที่เกิดขึ้น สถานะของระบบมักมีเงื่อนไขอย่างใดอย่างหนึ่งหรือมากกว่า คือ ความดันคงที่ (isobaric), อุณหภูมิคงที่ (isothermal), ปริมาตรคงที่ (isochoric), adiabatic (ไม่มีการถ่ายเทความร้อน), ผันกลับได้ (reversible)



46

กระบวนการทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่เกิดขึ้นในระบบเปิดและระบบปิด มีการถ่ายเทพลังงาน 2 ชนิดได้แก่

- กระบวนการคายความร้อน (Exothermic process) : กระบวนการที่ระบบถ่ายเทความร้อนให้สิ่งแวดล้อม (All combustions are exothermic reactions)
- กระบวนการดูดความร้อน (Endothermic process) : กระบวนการที่ระบบดูดหรือรับความร้อนจากสิ่งแวดล้อม



47

ในระหว่างกระบวนการ วิธีที่สถานะของระบบเคลื่อนที่ผ่านไปจากจุดเริ่มต้นถึงจุดปลายทางเรียกว่า **เส้นทาง (path)** ของการเกิดกระบวนการ



48

2.3.3.2 Path function และ State function

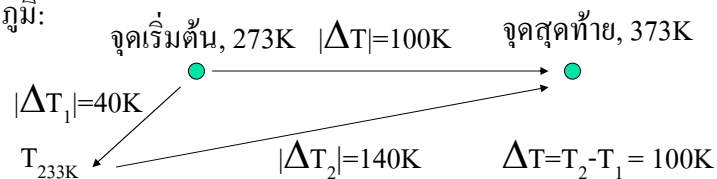
- สมบัติของระบบที่ปริมาณขึ้นกับเส้นทางที่ระบบเคลื่อนที่ผ่าน เรียกว่า **path (dependent) function** เช่น งาน (work, w) = แรง $\times$ ระยะทาง
- สถานะของระบบที่ปริมาณไม่ขึ้นกับเส้นทางที่ระบบเคลื่อนที่ผ่าน แต่ขึ้นกับสถานะเริ่มต้นและสถานะสุดท้าย เรียกว่า **ฟังก์ชันสถานะ (state function)**
- สมการฟังก์ชันสถานะ ; $\Delta A = A_{\text{final}} - A_{\text{initial}}$
- อุณหภูมิ ความดัน ปริมาตร พลังงานรวม เอนทัลปี เอนโทรปี พลังงานเสรี เป็นฟังก์ชันสถานะ
- ความร้อนและงาน ไม่ใช่ State function แต่เป็น Path function



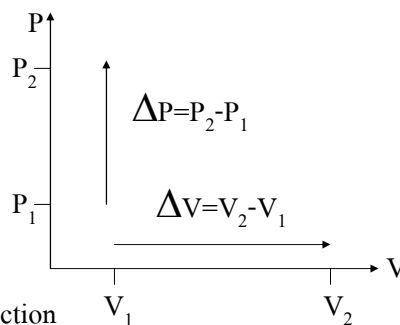
ตัวอย่าง state function

การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความดันและปริมาตร

อุณหภูมิ:



ความดันและปริมาตร



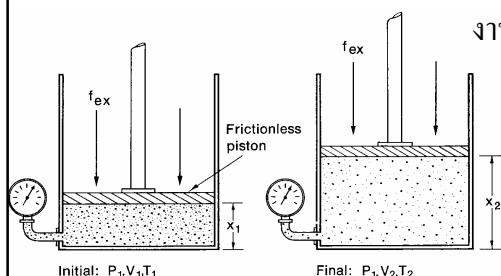
T, P และ V เป็น state function



ตัวอย่าง path function

พิจารณาก๊าซในกระบอกสูบขยายปริมาตรจาก $V_1 \rightarrow V_2$ ที่ความดันคงที่ P_1

งานที่ระบบทำ = แรงผลัก $\times$ ระยะทาง



$$w = f \cdot \Delta r$$

$$w = -f_{ex} \cdot \Delta x$$

$$w = -f_{ex} \cdot (\Delta x) \cdot \frac{A}{A}$$

$$= -\frac{f_{ex}}{A} \cdot [\Delta x \cdot A]$$

จะได้ว่า

Mechanical work $\longrightarrow w = -P_{ex} \cdot \Delta V$

$$= -P_{ex} (V_2 - V_1)$$

ดังนั้น PV ไม่ใช่ state function เช่นเดียวกัน

51
PS

พิสูจน์ PV ไม่ใช่ state function

- กำหนด จุดเริ่มต้น P_1, V_1 และจุดสุดท้าย P_2, V_2 โดยที่

$$P_1 = 200 \text{ torr}, V_1 = 20 \text{ ml}$$

$$P_2 = 800 \text{ torr}, V_2 = 80 \text{ ml}$$

- สำหรับเส้นทาง (a)

ขั้นที่หนึ่ง เพิ่ม $P_1 \rightarrow P_2$ ให้ V_1 คงที่ (20 ml)

$$w = -P_{ex} \Delta V = 0 \text{ เนื่องจาก } \Delta V = 0$$

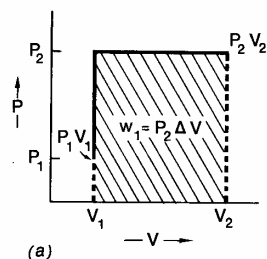
ขั้นที่สอง เพิ่ม $V_1 \rightarrow V_2$ ให้ P_2 คงที่

(800 torr)

$$w_a = -P_2 (V_2 - V_1) \quad (\text{พื้นที่ใต้กราฟ})$$

$$w_a = -800 \text{ (torr)} \times (80 - 20 \text{ (ml)})$$

$$= -48,000 \text{ ml torr}$$



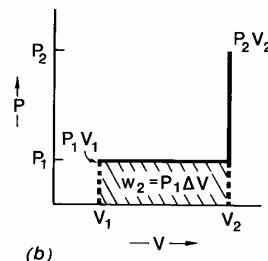
52
PS

3. สำหรับเส้นทาง (b)

ขั้นที่หนึ่ง เพิ่ม $V_1 \rightarrow V_2$ ให้ P_1 คงที่ (200 torr)

$$w_b = -P_1 (V_2 - V_1)$$

$$\begin{aligned} w_b &= (200) \times (80 - 20) \\ &= -12,000 \text{ ml torr} \end{aligned}$$



ขั้นที่สอง เพิ่ม $P_1 \rightarrow P_2$ ให้ V_2 คงที่ (80 ml)

$$w = -P\Delta V = 0 \text{ เนื่องจาก } \Delta V = 0$$

4. กราฟระหว่าง P และ V แสดงให้เห็นว่า

ปริมาณ PV เส้นทาง (a) ไม่เท่ากับเส้นทาง (b)

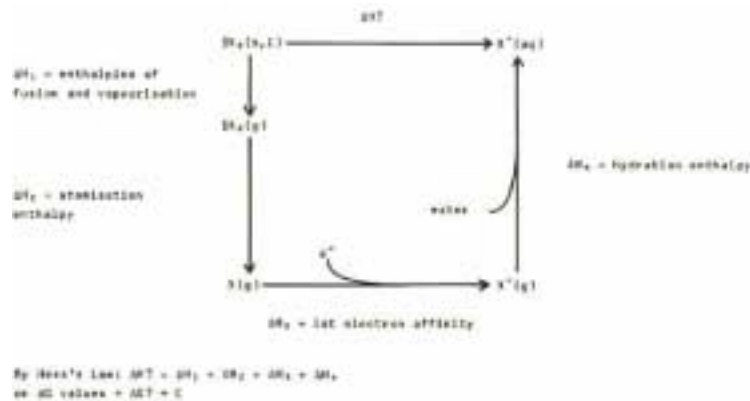
ดังนั้น PV ไม่ใช่ state function

การบ้านครั้งที่หนึ่ง (16 มิ.ย. 53)

- จงพิสูจน์ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานในหน่วย J กับ ml torr และค่า conversion factor ของ 1 ml torr เท่ากับกี่ J
- สมมติแก๊สชนิดหนึ่งให้ค่าความดันของแก๊สอุดมคติเท่ากับ 10 atm ค่า Compression factor ของแก๊สชนิดนี้เท่ากับ 1.2 ถ้าที่ T และ V เดียวกัน ค่าความดันจริงของแก๊สชนิดนี้จะเป็นเท่าไร

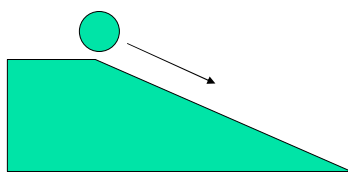
สมบัติที่เป็นฟังก์ชันสถานะมีประโยชน์ในการหาปริมาณของสมบัติที่เปลี่ยนแปลง (ΔA) เพียงแค่ทราบค่าของสมบัติที่จุดเริ่มต้นและที่จุดสุดท้ายเท่านั้น ก็สามารถจะกระทำได้ โดยไม่ต้องสนใจว่าเส้นทางของปฏิกิริยาเป็นอย่างไร เช่น การหาเอนทัลปีของปฏิกิริยา

$$\Delta H_{\text{reaction}} = \Delta H_{\text{products}} - \Delta H_{\text{reactants}}$$

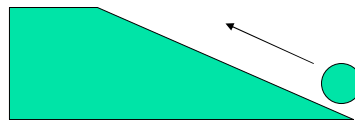


55
PS

2.3.3.3 Spontaneous และ Nonspontaneous changes



spontaneous process
กระบวนการเกิดขึ้นเองได้



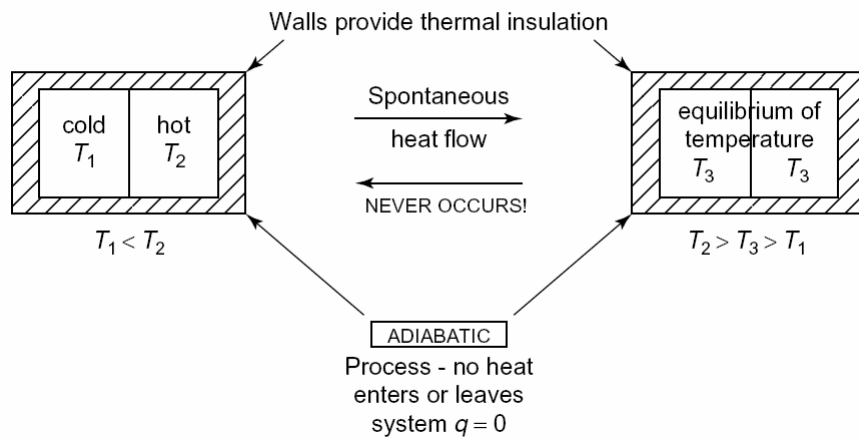
nonspontaneous process
กระบวนการเกิดขึ้นเองไม่ได้

spontaneous change : การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเองได้

nonspontaneous change : การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเองไม่ได้ ถ้าต้องการให้เกิดขึ้นจำเป็นต้องใช้ปัจจัยหรือบางสิ่งบางอย่าง

56
PS

ตัวอย่างกระบวนการเกิดขึ้นเองได้ การถ่ายเทความร้อน



57
PS

2.3.3.4 การถ่ายเทความร้อน (Heat transfer)

- คือ พลังงานที่เคลื่อนย้ายเนื่องจากอุณหภูมิที่ต่างกัน
- ความร้อนเคลื่อนที่จากที่ที่มีอุณหภูมิสูงไปสู่ที่ที่มีอุณหภูมิต่ำ
- ถ่ายเทความร้อนตามระดับการเปลี่ยนอุณหภูมิ (temperature gradient) ภายในระบบ หรือเมื่อระบบ 2 ระบบที่มีอุณหภูมิที่ต่างกันสัมผัสกัน (thermal contact)
- การถ่ายเทความร้อนไม่สามารถวัดได้โดยตรง แต่สามารถตรวจหรือวัดได้จากผลลัพธ์ที่เกิดขึ้น
- กระบวนการการถ่ายเทความร้อนทุกชนิดเป็นไปตามกฎข้อที่หนึ่งและสองของเทอร์โมไดนามิกส์
- ประยุกต์ใช้ความรู้ดังกล่าวในการวิเคราะห์และออกแบบทางวิศวกรรม

58
PS

การถ่ายเทความร้อนมี 3 วิธี ได้แก่

1. การนำ (Conduction)
2. การพา (Convection)
3. การแผ่รังสี (Radiation)

ในบางครั้ง การถ่ายเทความร้อนนั้นสามารถเกิดได้มากกว่าหนึ่งวิธี
พร้อมๆกัน ซึ่งเรียกว่า multi-mode type of heat transfer
และในแง่ของการวิเคราะห์หรือออกแบบถือว่าเป็น engineering
problem



59

1. การนำ (Conduction) เป็นวิธีการถ่ายเทความร้อนผ่านตัวกลางที่อยู่กับที่
(stationary medium) เช่น เอามือจับแท่งเหล็กที่ปลายด้านหนึ่งแล้วนำ
ปลายอีกด้านไปลงไฟ ชักพักจะรู้สึกถึงความร้อนที่มือ ตัวกลางคือแท่ง
เหล็ก
 - ในระดับ microscopic การถ่ายเทแบบการนำ เกิดจาก elastic impact
(ของไหล) หรือ การสั่นการหมุนของโมเลกุลใน โครงผลึก(ของแข็ง)

อัตราการนำความร้อน ขึ้นอยู่กับความแตกต่างของอุณหภูมิ พื้นที่ผิว และ
สมบัติการนำความร้อนของวัสดุ (thermal conductivity of the medium)



60

Fourier's law of heat transfer conduction

$$Q_x = -k \cdot A \cdot \frac{dT}{dx}$$

Q_x อัตราการถ่ายเทความร้อนแบบนำความร้อนใน x-direction, W

A พื้นที่ผิวสัมผัสของตัวกลาง normal to x-direction

k ค่าการนำความร้อนของตัวกลาง (หน่วย $\text{Watt K}^{-1} \text{m}^{-1}$)

dT/dx ระดับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิใน x-direction



61

Materials	Thermal conductivity W/(m·K)
Air	0.025
Wood	0.04 - 0.4
Alcohols and oils	0.1 - 0.21
Mineral oil	0.138
Rubber	0.16
Cement, Portland	0.29
Epoxy (silica-filled)	0.3
Water (liquid)	0.6
Glass	1.1
Soil	1.5
Concrete, stone	1.7
Ice	2
Stainless steel	12.11 ~ 45.0
Lead	35.3
Aluminium	237 (pure)
	120—180 (alloys)
Gold	318
Copper	401



62

2. การพา (Convection) เป็นวิธีการถ่ายเทความร้อนผ่านตัวกลางที่เคลื่อนที่ (fluid) เช่น การใช้น้ำในกระบวนการหล่อเย็นในโรงงาน ตัวกลางคือน้ำ

มี 2 กลไกที่เกี่ยวข้อง

- การถ่ายเทความร้อนแบบ conduction โดย fluid layer ที่สัมผัสกับพื้นผิว
- การถ่ายเทความร้อนในขณะที่อนุภาคของ fluid เคลื่อนที่ ซึ่งเป็นผลจาก external force (เช่น เครื่องปั๊ม พัดลม)

หมายเหตุ อัตราการพาความร้อน ขึ้นอยู่กับความแตกต่างของอุณหภูมิ ความเร็วของการไหลของตัวกลาง และชนิดของตัวกลาง



63

อัตราการถ่ายเทความร้อนแบบการพา

$$Q = h_c \cdot A \cdot (T_w - T_\infty)$$

Q อัตราการถ่ายเทความร้อนแบบการพา, W

h_c The convective heat transfer coefficient โดยขึ้นกับค่า thermal conductivity of fluid, temperature differences ($T_w - T_\infty$) และ temperature gradient

- temperature gradient ขึ้นกับความเร็วของการไหลของตัวกลาง

A พื้นที่ผิว



64

3. การแผ่รังสี (Radiation) เป็นวิธีการถ่ายเทความร้อนโดยไม่ต้องอาศัย
ตัวกลาง เช่น

- ความร้อนที่ส่งมาจากการแผ่รังสีความร้อนของดวงอาทิตย์ซึ่งต้องผ่าน
อวกาศ การถ่ายเทความร้อนเกิดจากการเคลื่อนที่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า
(propagation of electromagnetic waves)
- เคลื่อนที่ด้วยความเร็วเท่ากับความเร็วของแสงในสุญญากาศ
- ความเร็วลดลงเมื่อผ่านตัวกลาง



อัตราการถ่ายเทความร้อนแบบแผ่รังสีสามารถคำนวณโดยอาศัย Stefan-
Boltzmann law

$$Q_r = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T_s^4$$

Q_r	อัตราการถ่ายเทความร้อนแบบแผ่รังสี, W
ε	Emissivity of surface
σ	ค่าคงที่ Stefan-Boltzmann ($5.669 \times 10^{-8} \text{ Watt K}^{-1} \text{ m}^{-2}$)
A	พื้นที่ผิว, m^2
T_s	Surface temperature, K



2.3.4 พลังงานของระบบ (Energy of the system)

พลังงานของระบบทั้งหมดจะเรียก พลังงานรวม (Total Energy, E_{total}) ซึ่งประกอบด้วย พลังงานจลน์และพลังงานศักย์

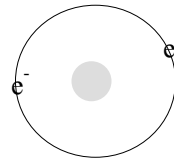
- พลังงานจลน์ (Kinetic Energy, KE)

พลังงานที่วัตถุมวล m เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว v

$$KE = \frac{1}{2}mv^2$$

พิจารณาระดับอนุภาค พลังงานจลน์ของก๊าซฮีเลียม

$$KE_{\text{He}} = KE_{\text{trans.}} + KE_{\text{electron1}} + KE_{\text{electron2}}$$



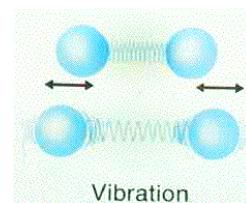
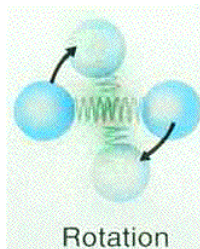
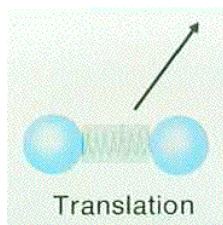
ถ้าอะตอมฮีเลียมหยุดนิ่ง ($KE_{\text{trans.}} = 0$): $KE_{\text{He}} = KE_{\text{electron1}} + KE_{\text{electron2}}$

$$\text{พลังงานจลน์ของระบบ} = \sum KE_{\text{He(i)}}$$

67 PS

พิจารณาพลังงานจลน์ในระดับโมเลกุล

$$KE_{\text{molecule}} = KE_{\text{trans.}} + KE_{\text{electrons}} + KE_{\text{vibration}} + KE_{\text{rotation}}$$

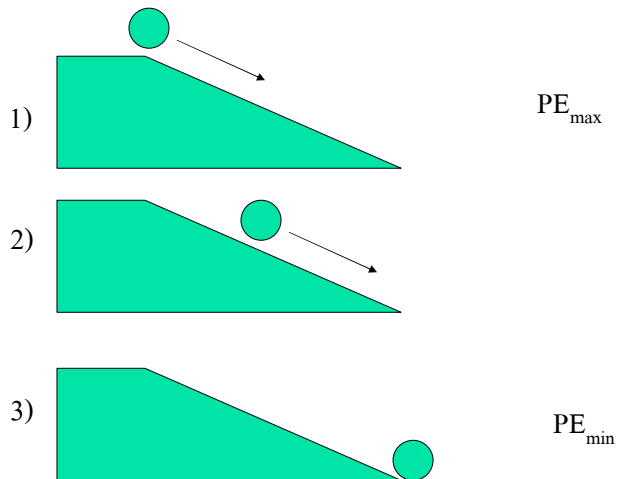


68 PS

- พลังงานศักย์ (Potential Energy, PE)

พลังงานศักย์สำหรับวัตถุ

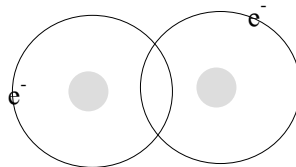
$$PE = mgh$$



69 PS

พลังงานศักย์สำหรับโมเลกุล มาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาค

$$PE_{\text{molecule}} = PE_{\text{electron-nucleus}} + PE_{\text{electron-electron}} + PE_{\text{nucleus-nucleus}}$$



ความยาวพันธะ(pm)

พลังงานพันธะ (kJ/mole)

C-C	154	348
C=C	134	614
C≡C	120	836

พลังงานรวมของระบบ

$$E_{\text{total}} = \sum KE_{\text{molecule}(i)} + \sum PE_{\text{molecule}(i)}$$

70 PS

- ในการศึกษา ค่าพลังงานที่วัดได้อยู่ในรูปของ ΔE หรือพลังงานที่เปลี่ยนไป
- ΔE อาจมาจากพลังงานป้อนให้กับระบบหรือที่ระบบปลดปล่อยออกมา
- ΔE คำนวณจาก

$$\Delta E = E_{\text{total}}(\text{product}) - E_{\text{total}}(\text{reaction})$$

- นั้นหมายความว่า E จัดเป็น **state function** นั่นคือ

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}$$



71

PS

Checklist of key ideas

Classical Thermodynamics: macroscopic properties

Statistical Thermodynamics: microscopic properties

system, surrounding, universe

closed, open and isolated systems

Diathermic vs Adiabatic

the zeroth law of thermodynamics

Exothermic vs endothermic

Path function และ State function

Spontaneous และ Nonspontaneous changes



72

PS

Supplementary

73
PS

Supplementary AIR contents

Gas	Air Ratio (%)		MW (kg/kmol)	Chemical Symbol	Boiling Point	
	By volume	By weight			(K)	(°C)
Oxygen	20.95	23.2	32	O ₂	90.2	-182.95
Nitrogen	78.09	75.47	28.02	N ₂	77.4	-195.79
Carbon Dioxide	0.03	0.046	44.01	CO ₂	194.7	-78.5
Hydrogen	0.00005	~ 0	2.02	H ₂	20.3	-252.87
Argon	0.933	1.28	39.94	Ar	84.2	-186
Neon	0.0018	0.0012	20.18	Ne	27.2	-246
Helium	0.0005	0.00007	4	He	4.2	-269
Krypton	0.0001	0.0003	83.8	Kr	119.8	-153.4
Xenon	9 10 ⁻⁶	0.00004	131.29	Xe	165.1	-108.1

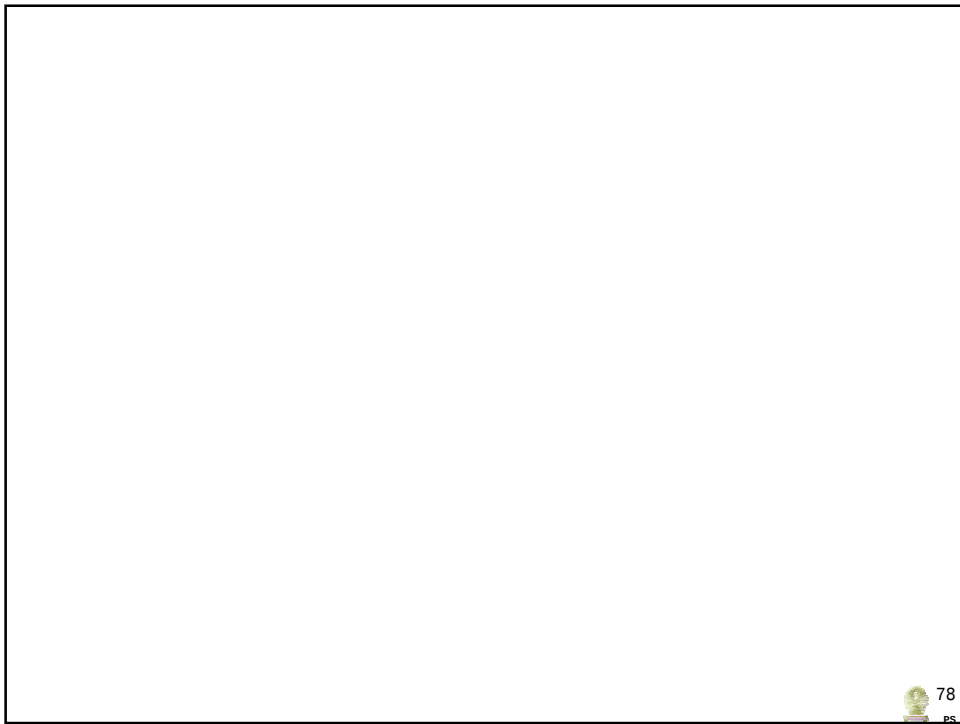
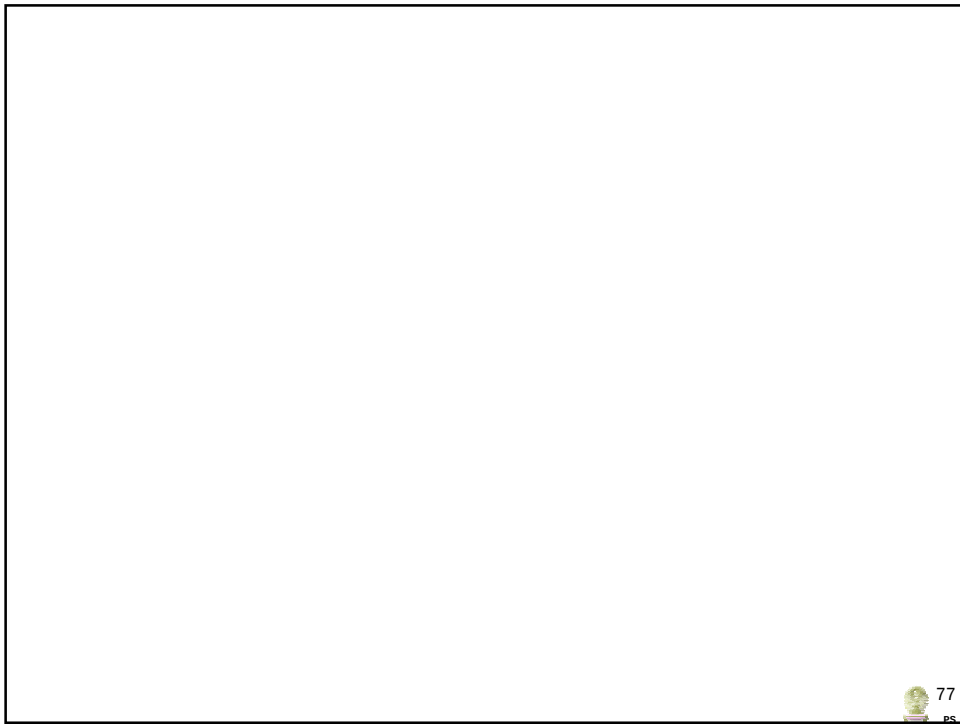
74
PS

Other components in air

- Sulfur dioxide - SO_2 - 1.0 parts/million (ppm)
- Methane - CH_4 - 2.0 parts/million (ppm)
- Nitrous oxide - N_2O - 0.5 parts/million (ppm)
- Ozone - O_3 - 0 to 0.07 parts/million (ppm)
- Nitrogen dioxide - NO_2 - 0.02 parts/million (ppm)
- Iodine - I_2 - 0.01 parts/million (ppm)
- Carbon monoxide - CO - 0 to trace (ppm)
- Ammonia - NH_3 - 0 to trace (ppm)

Back







79
PS



80
PS