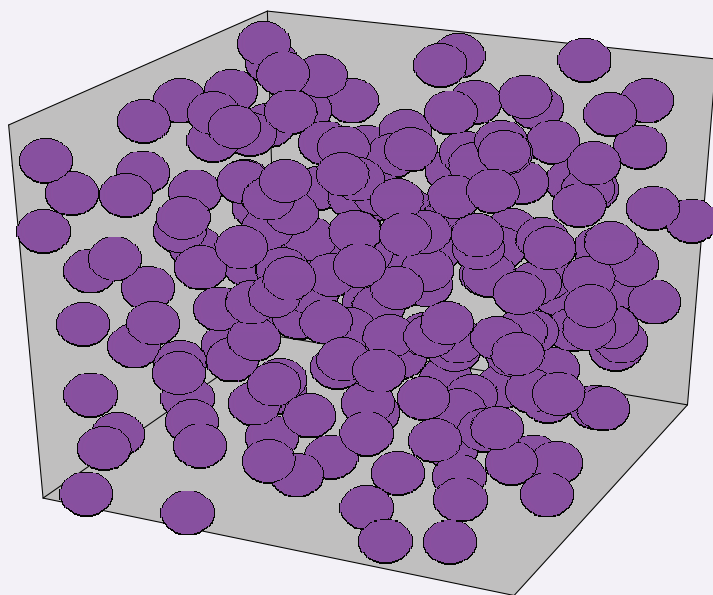




สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์



เธอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติ สำหรับวิศวกรรมเคมี

Statistical Thermodynamics for Chemical Engineering

ดร.ภาณุ ด่านวานิชกุล

เทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติสำหรับวิศวกรรมเคมี
Statistical Thermodynamics
for Chemical Engineering

โครงการหนังสือวิชาการที่นำพิมพ์ได้รับทุนสนับสนุนจากมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ให้จัดพิมพ์ และจำหน่ายในราคาเย่อเยา



ถ่ายเอกสารแทนการใช้หนังสือ
คือการทำลายภูมิปัญญาสร้างสรรค์

เทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติสำหรับวิศวกรรมเคมี

Statistical Thermodynamics for Chemical Engineering

ดร.ภาณุ ตำนวนิชกุล

รองศาสตราจารย์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

2562

ภาณุ ตำนานิชกุล.

เทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติสำหรับวิศวกรรมเคมี = *Statistical Thermodynamics for Chemical Engineering*

1. อุณหพลศาสตร์เชิงสถิติ. 2. อุณหพลศาสตร์. 3. วิศวกรรมเคมี.

QD504

ISBN 978-616-314-463-8

ISBN (e-book) 978-616-314-465-2

ลิขสิทธิ์ของรองศาสตราจารย์ ดร.ภาณุ ตำนานิชกุล

สงวนลิขสิทธิ์

ฉบับพิมพ์ครั้งที่ 1 เดือนกุมภาพันธ์ 2562

จำนวน 100 เล่ม

ฉบับอิเล็กทรอนิกส์ (e-book) กุมภาพันธ์ 2562

จัดพิมพ์และจำหน่ายโดยสำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ท่าพระจันทร์: อาคารธรรมศาสตร์ 60 ปี ชั้น U1 มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ถนนพระจันทร์ กรุงเทพฯ 10200 โทร. 0-2223-9232

ศูนย์รังสิต: อาคารโคมบริหาร ชั้น 3 ห้อง 317 มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12121

โทร. 0-2564-2859-60 โทรสาร 0-2564-2860

<http://www.thammasatpress.tu.ac.th>, e-mail: unipress@tu.ac.th

พิมพ์ที่โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ราคาเล่มละ 380.- บาท

สารบัญ

คำนำ

(13)

บทที่ 1 เฮอร์โมไดนามิกส์กับวิศวกรรมเคมี	1
1.1 ความสำเร็จที่ผ่านมาในสาขาวิศวกรรมเคมี	2
1.2 ขอบเขตใหม่ของวิศวกรรมเคมี	4
1.3 ตัวอย่างกระบวนการผลิตที่ใช้ความรู้ทางเฮอร์โมไดนามิกส์	6
1.3.1 การผลิตไฟฟ้าจากพลังงานถ่านหิน	6
1.3.2 การผลิตพลังงานไฟฟ้าจากพลังงานนิวเคลียร์	10
1.3.3 การแยกแอมโมเนียออกจากน้ำ	12
1.3.4 ตัวอย่างของการออกแบบผลิตภัณฑ์เคมี	14
1.4 เฮอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติคืออะไร	17
1.5 บทสรุป	18
คำถามท้ายบท	19
เอกสารอ้างอิง	20
 บทที่ 2 บทบาทของตัวแปรเฮอร์โมไดนามิกส์	 21
2.1 ประวัติและความหมายของตัวแปรเฮอร์โมไดนามิกส์	22
2.1.1 V คือปริมาตร	23
2.1.2 T คืออุณหภูมิ	25
2.1.3 P คือความดัน	27
2.1.4 กฎของแก๊สอุดมคติ (เมื่อ P , V และ T มีบทบาทร่วมกัน)	30
2.1.5 Q คือความร้อน	36
2.1.6 W คืองาน	39
2.1.7 E คือพลังงานรวม	42
2.1.8 U คือพลังงานภายใน	44
2.1.9 H คือเอนทัลปี	47

2.1.10 S คือเอนโทรปี	48
2.1.11 A คือพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์	50
2.1.12 G คือพลังงานอิสระกิบบส์	51
2.2 บทสรุป	53
คำถามท้ายบท	54
เอกสารอ้างอิง	56
บทที่ 3 กฎของเฮอร์โมไดนามิกส์และการใช้งาน	57
3.1 ระบบและกระบวนการทางเฮอร์โมไดนามิกส์	58
3.2 การอธิบายสภาวะสมดุลความร้อนของสาร	60
3.3 กฎข้อที่หนึ่งของเฮอร์โมไดนามิกส์	61
3.4 กฎข้อที่สองของเฮอร์โมไดนามิกส์	72
3.5 การตีความทางสถิติเกี่ยวกับเอนโทรปีจากสมการ $S = k \ln(W)$	78
3.6 กฎข้อที่สามของเฮอร์โมไดนามิกส์	80
3.7 สภาวะที่มีอุณหภูมิสูงมาก ๆ	80
3.8 ปัญหาศูนย์กลางของเฮอร์โมไดนามิกส์	81
3.9 การแปลงแบบเลอจอง	88
3.10 บทสรุป	92
คำถามท้ายบท	94
เอกสารอ้างอิง	100
บทที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรเฮอร์โมไดนามิกส์	101
4.1 ข้อมูลพื้นฐานเพื่อการพัฒนาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรเฮอร์โมไดนามิกส์	102
4.2 ความสัมพันธ์ของแมกซ์เวลล์และสมการทางคณิตศาสตร์ที่สำคัญ	106
4.3 การประยุกต์ใช้ความสัมพันธ์ของตัวแปรเฮอร์โมไดนามิกส์	111
4.4 ความสัมพันธ์ของตัวแปรเฮอร์โมไดนามิกส์ต่อความเสถียรของระบบ	120
4.5 บทสรุป	124
คำถามท้ายบท	125
เอกสารอ้างอิง	127

บทที่ 5 ความน่าจะเป็นกับเทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติ	128
5.1 คณิตศาสตร์พื้นฐานที่จำเป็น	129
5.2 ค่าโคจรของวิธีการเทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติ	138
5.3 การหาความน่าจะเป็นในคาโนนิคัลองชอมเบิล	141
5.4 การคำนวณสมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ในคาโนนิคัลองชอมเบิล	148
5.5 ไมโครคาโนนิคัลองชอมเบิล	152
5.6 การคำนวณหาคาร์โนนิคัลพาร์ติชันฟังก์ชัน (Q) โดยใช้กลศาสตร์แบบดั้งเดิม	159
5.7 ความสัมพันธ์ระหว่างองชอมเบิลแบบต่างๆ	164
5.8 ความแปรปรวน	168
5.9 บทสรุป	170
คำถามท้ายบท	171
เอกสารอ้างอิง	174
 บทที่ 6 เทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติของแก๊สอุดมคติ	 175
6.1 กฎการกระจายแบบโบลท์ซ์มานน์	176
6.1.1 กฎการกระจายแบบบารอเมตริก	177
6.1.2 กฎการกระจายแบบแมกซ์เวลล์	179
6.2 สถิติของโบลท์ซ์มานน์	183
6.3 เทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติของแก๊สอุดมคติอะตอมเดี่ยว	184
6.4 พาร์ติชันฟังก์ชันของโมเลกุลของแก๊สอุดมคติ	186
6.4.1 พลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่ย้ายตำแหน่ง	187
6.4.2 พลังงานไฟฟ้า	188
6.4.3 พลังงานของการหมุนรอบนิวเคลียส	189
6.4.4 ตัวหมุนแข็งเกร็ง	198
6.4.5 การสั่น	201
6.4.6 สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของแก๊สอุดมคติ ที่โมเลกุลประกอบด้วยหลายอะตอม	202
6.5 บทสรุป	212
คำถามท้ายบท	213
เอกสารอ้างอิง	215

บทที่ 7 แรงระหว่างโมเลกุลและสมการสภาวะ	216
7.1 ความสัมพันธ์ของสมบัติ P - V - T	217
7.2 สมการสภาวะแบบวิเรียล	220
7.3 กฎสภาวะสอดคล้อง	224
7.4 สมการสภาวะของวานเดอวาลส์และการพิสูจน์กฎสภาวะสอดคล้อง	227
7.5 สมการสภาวะแบบคิวบิกในรูปทั่วไป	233
7.6 พาร์ติชันฟังก์ชันของการจัดเรียงตัวสำหรับเฮอร์มิไดนามิกส์เชิงสถิติ	239
7.7 สมมติฐานผลรวมพลังงานของคู่อนุภาค	242
7.8 ฟังก์ชันกลุ่มอนุภาคของเมเยอร์และอินทิกรัลที่ไม่สามารถลดรูปได้	243
7.9 การพัฒนาสมการสภาวะแบบวิเรียลด้วยพาร์ติชันฟังก์ชัน	250
7.10 การพัฒนาสมการสภาวะแบบคิวบิกด้วยแบบจำลองผลึกอย่างง่าย สำหรับของไหล	259
7.11 บทสรุป	266
คำถามท้ายบท	267
เอกสารอ้างอิง	269
 บทที่ 8 แบบจำลองพลังงานศักย์กับสมบัติเฮอร์มิไดนามิกส์ของสารบริสุทธิ์	 270
8.1 การคำนวณสมบัติเฮอร์มิไดนามิกส์ด้วยวิธีการเฮอร์มิไดนามิกส์แบบดั้งเดิม	271
8.1.1 แนวคิดของการคำนวณสมบัติเฮอร์มิไดนามิกส์ของแก๊สจริง ด้วยสมการสภาวะ	272
8.1.2 การคำนวณสมบัติคงเหลือด้วยสมการสภาวะ	278
8.2 ภาพรวมของการคำนวณสมบัติเฮอร์มิไดนามิกส์ ด้วยวิธีการเฮอร์มิไดนามิกส์เชิงสถิติ	286
8.3 พลังงานศักย์จากผลของแรงกระทำระหว่างโมเลกุล	289
8.4 แบบจำลองพลังงานศักย์อย่างง่าย	290
8.4.1 โมเลกุลที่สมมาตรเป็นทรงกลมและไม่มีขั้ว	290
8.4.2 โมเลกุลที่ไม่สมมาตร	296
8.4.3 แรงไฟฟ้าสถิตระหว่างโมเลกุล	297
8.4.4 โมเลกุลที่ได้รับผลกระทบจากโมเลกุลข้างเคียง	299

8.5	ฟังก์ชันการกระจายแวนวอร์สมี่	301
8.5.1	คำนิยามของฟังก์ชันการกระจายแวนวอร์สมี่	301
8.5.2	ความหมายของฟังก์ชันการกระจายแวนวอร์สมี่ $g(r)$	302
8.6	การคำนวณหาสมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ด้วยวิธีการเทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติ	305
8.6.1	การคำนวณหาสมบัติเทอร์โมไดนามิกส์โดยใช้พาร์ติชันฟังก์ชัน Q	305
8.6.2	การคำนวณหาสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ ด้วยฟังก์ชันการกระจายแวนวอร์สมี่ $g(r)$	309
8.6.3	การคำนวณหาสมบัติเทอร์โมไดนามิกส์โดยใช้ทฤษฎีเพอร์เทิรเบชัน	311
8.7	บทสรุป	317
	คำถามท้ายบท	318
	เอกสารอ้างอิง	322

บทที่ 9	ทฤษฎีเบื้องต้นเกี่ยวกับของเหลว	323
9.1	สถานะของสาร: แก๊ส ของเหลว และของแข็ง	324
9.2	การแบ่งชนิดของของเหลว	326
9.3	เทอร์โมไดนามิกส์แบบดั้งเดิมสำหรับของเหลว	328
9.4	ความรู้เพิ่มเติมเกี่ยวกับฟังก์ชันพลังงานศักย์	336
9.5	การแสดงโครงสร้างของสาร	339
9.6	สมการสภาวะแบบวิเรียลและการกระจายแผนภาพกลุ่มอนุภาค	343
9.7	ทฤษฎีของเหลว	350
9.7.1	ทฤษฎีสมการอินทิกรัลของออร์นสไตน์และเซอร์ไนด์	351
9.7.2	การกระจายของแผนภาพในสมการอินทิกรัล	352
9.7.3	สมการปิดท้าย	354
9.7.4	ตัวอย่างการคำนวณ ฟังก์ชันการกระจายแวนวอร์สมี่ $g(r)$ ของของไหลเลนาร์ด-โจนส์	354
9.8	บทสรุป	356
	คำถามท้ายบท	357
	เอกสารอ้างอิง	362

บทที่ 10 เรอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติของสารละลาย	363
10.1 เรอร์โมไดนามิกส์แบบดั้งเดิมของสารละลาย	364
10.1.1 สมบัติพาร์เซี่ยลของสารละลาย	364
10.1.2 แก๊สผสมอุดมคติ	366
10.1.3 แก๊สผสมจริง	368
10.1.4 สารละลายอุดมคติ	370
10.1.5 สมบัติส่วนเกิน	371
10.1.6 แบบจำลองสำหรับพลังงานอิสระกิบส์ส่วนเกิน และการหาสมบัติประสิทธิแอคตีวิตี	374
10.2 การศึกษาการผสมด้วยแบบจำลองผลึก	379
10.3 กฎการผสมสำหรับสมการสถานะแบบบีเรียลและแบบคิวบิก	384
10.4 สมการสถานะสำหรับของผสมจากพาร์ติชันฟังก์ชันรูปทั่วไปของวานเดอวาลส์	388
10.5 แบบจำลองสมบัติประสิทธิแอคตีวิตีจากพาร์ติชันฟังก์ชันรูปทั่วไปของวานเดอวาลส์	392
10.6 บทสรุป	405
คำถามท้ายบท	407
เอกสารอ้างอิง	409
 บทที่ 11 การจำลองระบบระดับโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์	 410
11.1 การจำลองระบบโดยวิธีพลศาสตร์ของโมเลกุล	411
11.2 การจำลองระบบโดยวิธีมอนที คาร์โล	414
11.2.1 วิธีการของเมโทรโพลิส	416
11.3 เทคนิคที่ใช้ในการจำลองระบบ	419
11.4 แบบจำลองพลังงานศักย์กับตัวแปรลด	422
11.5 การประมาณค่าพารามิเตอร์ในแบบจำลองพลังงานศักย์แบบ LJ 12-6	426
11.6 การคำนวณหาค่าฟังก์ชันการกระจายแนวรัศมีและสมบัติสถานะ	430
11.7 การศึกษาสมบัติเรอร์โมไดนามิกส์ (สมบัติเชิงกล) ของของไหลเลนาร์ดโจนส์ ด้วยการจำลองระบบโดยคอมพิวเตอร์	433
11.8 บทสรุป	446
คำถามท้ายบท	447
เอกสารอ้างอิง	449

บทที่ 12 สภาวะสมดุลของไอและของเหลว	451
12.1 กฎเกี่ยวกับวัฏภาค	452
12.2 สมดุลวัฏภาคของสารบริสุทธิ์	453
12.2.1 หลักการพื้นฐานของสมดุลวัฏภาคของสารบริสุทธิ์	453
12.2.2 การคำนวณเกี่ยวกับขอบเขตของวัฏภาคของสารบริสุทธิ์	456
12.2.3 พิวกาซิตีกับสมดุลวัฏภาค	461
12.3 ศักย์เคมีและสมดุลวัฏภาคของสารละลายในมุมมอง ของเฮอร์ไมโดนามิกส์แบบดั้งเดิม	463
12.4 เฮอร์ไมโดนามิกส์เชิงสถิติสำหรับสมดุลวัฏภาค	468
12.4.1 เทคนิคของกิบบส์ของซอมเบล	469
12.4.2 พาร์ติชันฟังก์ชันสำหรับสมดุลวัฏภาค	470
12.4.3 การจำลองระบบแบบวิธีมอนติ คาร์โลของกิบบส์ของซอมเบล	471
12.5 บทสรุป	478
คำถามท้ายบท	480
เอกสารอ้างอิง	481
 บทที่ 13 สมดุลเคมี	 482
13.1 เฮอร์ไมโดนามิกส์แบบดั้งเดิมสำหรับสมดุลเคมี	483
13.2 เฮอร์ไมโดนามิกส์เชิงสถิติของสมดุลปฏิกิริยาสำหรับแก๊สอุดมคติ	496
13.2.1 แก๊สผสมอุดมคติที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาระหว่างกัน	496
13.2.2 พาร์ติชันฟังก์ชันสำหรับแก๊สผสมอุดมคติที่ทำปฏิกิริยาระหว่างกัน	497
13.2.3 การพัฒนาสมการของค่าคงที่สมดุลสำหรับแก๊สผสมอุดมคติ	499
13.2.4 กรณีทั่วไปของแก๊สผสมที่เกิดปฏิกิริยาระหว่างกัน	503
13.3 คำอธิบายเกี่ยวกับการกระจายแบบโบโนเมียล	512
13.4 บทสรุป	515
คำถามท้ายบท	516
เอกสารอ้างอิง	518

บทที่ 14 ความรู้ระดับโมเลกุลกับการศึกษาวิจัยทางด้านวิศวกรรมเคมี	519
14.1 แบบจำลองของสารละลายพอลิเมอร์	520
14.2 แบบจำลองการดูดซับที่สภาวะสมดุล	526
14.3 แบบจำลองการดูดซับแบบผันกลับไม่ได้ (การดูดซับแบบไม่สมดุล)	530
14.3.1 การจำแนกชนิดของการดูดซับและตัวอย่างการดูดซับแบบไม่สมดุล	531
14.3.2 ทฤษฎีของการดูดซับแบบไม่สมดุลจากสมการอินทิกรัล	535
14.3.3 ทฤษฎีอธิบายแบบจำลองการดูดซับแบบลำดับขั้น โดยพิจารณาว่าอนุภาคทั้งหมดแตกต่างกัน	537
14.3.4 ทฤษฎีอธิบายแบบจำลองการดูดซับแบบลำดับขั้น โดยพิจารณาว่าอนุภาคแบ่งเป็นสองชนิด	541
14.3.5 ผลการคำนวณจากทฤษฎีอินทิกรัลและการจำลองระบบ โดยคอมพิวเตอร์สำหรับการดูดซับแบบไม่สมดุล	543
14.4 การจำลองระบบโดยคอมพิวเตอร์เพื่อศึกษาโครงสร้างของฟิล์มบนพื้นผิว	549
14.5 การเสนอแบบจำลองพลังงานศักย์ที่เหมาะสม	554
14.6 การจำลองโครงสร้างของเส้นใยนาโนด้วยแบบจำลองการดูดซับแบบสุ่ม	561
14.7 ความเชื่อมโยงระหว่างสมบัติการถ่ายโอนและเรอริไมไดนามิกส์	564
14.8 บทสรุป	572
คำถามท้ายบท	573
เอกสารอ้างอิง	575
คำศัพท์	577
ดัชนี	588

คำนำ

ผู้เขียนสนใจเรอร์โมไดนามิกส์มาตั้งแต่เรียนระดับปริญญาตรีและได้มีโอกาสศึกษาต่อปริญญาโทและเอกซึ่งก็ต้องเรียนเรอร์โมไดนามิกส์เพิ่มเติม และสุดท้ายก็เลือกทำวิทยานิพนธ์ที่เกี่ยวกับเรอร์โมไดนามิกส์ จากประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับเรอร์โมไดนามิกส์มานานนี้ จึงทำให้เห็นถึงความกว้างขวางและความลึกซึ้งของวิชานี้ทั้งในแง่การศึกษาทางทฤษฎีและการนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ

ในการเรียนการสอนระดับปริญญาตรีนั้น เนื้อหาของเรอร์โมไดนามิกส์มักจะถูกจำกัดอยู่ที่เรอร์โมไดนามิกส์แบบดั้งเดิมหรือเรอร์โมไดนามิกส์ในระดับมหภาคเพื่ออธิบายการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ ในกระบวนการผลิต โดยเฉพาะการเปลี่ยนแปลงของพลังงานในระหว่างเกิดกระบวนการ ส่วนในการเรียนการสอนระดับปริญญาโทและเอกนั้นก็ยังคงมีการทบทวนเรอร์โมไดนามิกส์แบบดั้งเดิมแต่จะนำไปประยุกต์กับระบบที่ซับซ้อนขึ้นและจะมีการเพิ่มเติมความรู้เกี่ยวกับเรอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติหรือเรอร์โมไดนามิกส์ระดับโมเลกุลเข้าไปด้วยซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นต่อการทำความเข้าใจที่มาที่ไปของตัวแปรเรอร์โมไดนามิกส์ต่าง ๆ รวมถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรเหล่านี้ในมุมมองระดับโมเลกุล ความรู้เช่นนี้ที่ทำให้สามารถศึกษาและวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ โดยมองลึกไปที่ระดับโมเลกุลหรือระดับจุลภาค เพื่อเพิ่มเติมความรู้ให้กับเรอร์โมไดนามิกส์ระดับมหภาคที่มีอยู่แต่เดิม

ในฐานะผู้ที่ศึกษาเรอร์โมไดนามิกส์และได้มีโอกาสสอนเรอร์โมไดนามิกส์ทั้งระดับปริญญาตรีและโทมาอย่างต่อเนื่อง ผู้เขียนอยากเห็นหนังสือที่ช่วยเชื่อมโยงเรอร์โมไดนามิกส์ทั้งสองระดับเข้าด้วยกัน ดังนั้นจึงเป็นที่มาของหนังสือเล่มนี้ซึ่งแท้จริงแล้วก็คือการผนวกเอาเอกสารคำสอนเดิมที่เขียนไว้ใช้กับนักศึกษาระดับปริญญาตรีและตำราที่เขียนเกี่ยวกับงานวิจัยทางด้านเรอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติซึ่งเน้นหนักไปที่การศึกษาการดูดซับแบบผันกลับไม่ได้และการเกิดโครงสร้างฟิล์มเข้าด้วยกัน และในบางบทของตำรานั้นก็ได้ใช้เป็นเอกสารสำหรับการสอนเนื้อหาเกี่ยวกับเรอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติให้กับนักศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิศวกรรมเคมี นอกจากจะผนวกรวมบางส่วนเข้าด้วยกันแล้วในคราวนี้ก็ได้เพิ่มเติมเนื้อหาเรอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติที่เกี่ยวข้องกับหัวข้อหลักของเรอร์โมไดนามิกส์แบบดั้งเดิมเพื่อให้เห็นความสัมพันธ์ของทั้งสองส่วน หนังสือที่มุ่งเน้นการแก้โจทย์ปัญหาทางวิศวกรรมเคมีนั้นมีอยู่หลายเล่มแล้วในท้องตลาดและแต่ละเล่มก็สามารถช่วยให้ผู้อ่านบรรลุวัตถุประสงค์ดังกล่าวได้ หนังสือเล่มนี้จึงมีความต่างออกไปโดยมุ่งเน้นไปที่การทบทวนความรู้พื้นฐานและหลักการที่สำคัญของเรอร์โมไดนามิกส์

รวมถึงการช่วยให้ผู้อ่านเข้าถึงตัวแปรต่างๆ ทางเรอร์โมไดนามิกส์ได้มากขึ้นด้วย การเล่าถึงที่มาและการพัฒนาเพื่อนำไปใช้งานตัวแปรเหล่านั้น และที่สำคัญคือให้รายละเอียดมากพอสมควรเกี่ยวกับเรอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติซึ่งเป็นเนื้อหาที่ใช้ในการเรียนการสอนระดับปริญญาโท-เอกได้ หนังสือเล่มนี้จึงเหมาะกับผู้สนใจทั้งในระดับปริญญาตรีและปริญญาโท-เอก

สำหรับนักศึกษาระดับปริญญาตรีที่ต้องการทบทวนเนื้อหาหรือต้องการทำความเข้าใจเกี่ยวกับเรอร์โมไดนามิกส์แบบดั้งเดิมมากยิ่งขึ้น ผู้เขียนขอแนะนำให้อ่านบทที่ 1 ถึงบทที่ 4 ที่ได้รวบรวมหลักการพื้นฐานของเรอร์โมไดนามิกส์แบบดั้งเดิมและความสัมพันธ์ของสมบัติเรอร์โมไดนามิกส์เอาไว้ และขอให้อ่านส่วนต้นของบทที่ 6, 7, 9, 10, 12 และ 13 ซึ่งเป็นแนวคิดหรือหลักการเกี่ยวกับสมการสถานะ การคำนวณสมบัติเรอร์โมไดนามิกส์ของสารบริสุทธิ์ สมบัติของของเหลว สมบัติของสารละลาย สมการสมดุลไอและของเหลว และสมดุลเคมี ในขอบเขตของเรอร์โมไดนามิกส์แบบดั้งเดิม

สำหรับนักศึกษาปริญญาโท-เอกที่ต้องการทบทวนเนื้อหาของเรอร์โมไดนามิกส์แบบดั้งเดิมสามารถอ่านตามได้เช่นเดียวกับข้อแนะนำสำหรับนักศึกษาปริญญาตรี หรือหากเข้าใจหลักการพื้นฐานและตัวแปรต่างๆ ดีพอแล้วก็สามารถข้ามไปเริ่มต้นอ่านที่บทที่ 5 ได้เลย บทที่ 5 เป็นบทแรกที่เน้นเนื้อหาที่เกี่ยวข้องกับเรอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติอย่างแท้จริงซึ่งเป็นการปูความรู้เรื่องความน่าจะเป็นและการใช้ค่าสถิติและความเบี่ยงเบนในการศึกษาสมบัติของสารในระดับมหภาค โดยนักศึกษาจะเริ่มทำความรู้จักกับพาร์ติชันฟังก์ชันและอองชอมเบลชนิดต่างๆ จากในบทนี้ วิธีการทางเรอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิตินั้นโดยสรุปแล้วสามารถแบ่งได้เป็น 3 เส้นทาง กล่าวคือ

เส้นทางที่ 1 เป็นการพัฒนาพาร์ติชันฟังก์ชันที่เหมาะสมกับระบบที่สนใจดังเช่นที่ได้อธิบายไว้ในบทที่ 6 และ 7 ในเรื่องการพัฒนาสมการสถานะทั้งของแก๊สอุดมคติและแก๊สจริง นักศึกษาจะเห็นว่ามุมมองในระดับจุลภาคหรือโมเลกุลสามารถพัฒนาขึ้นมาเป็นสมการสถานะที่อธิบายสถานะในระดับมหภาคได้อย่างไร และเมื่ออ่านต่อไปในบทที่ 8 นักศึกษาจะเห็นความยืดหยุ่นของเรอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติในการเลือกแบบจำลองพลังงานศักย์ที่เหมาะสมสำหรับระบบที่สนใจเพื่อศึกษาสมบัติของเรอร์โมไดนามิกส์ในระดับมหภาค

เส้นทางที่ 2 ซึ่งก็คือการใช้ฟังก์ชันการกระจายตามแนวรัศมี ฟังก์ชันนี้สามารถแสดงโครงสร้างการจัดเรียงตัวของโมเลกุลภายในเนื้อสารได้จึงสามารถเชื่อมโยงกับผลการทดลองจากห้องปฏิบัติการได้ จากนั้นจะได้นำวิธีการของเส้นทางทั้งสองไปศึกษาสมบัติของของเหลวในบทที่ 9 ศึกษาเกี่ยวกับสารละลายในบทที่ 10 และขยายความต่อไปในการศึกษาสมดุลเคมีที่เป็นระบบของสารละลายในบทที่ 13

เส้นทางที่ 3 นั้นคือการจำลองระบบระดับโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์ ซึ่งจะได้อธิบายถึงหลักการจำลองระบบและเทคนิคพื้นฐานที่ใช้กันทั่วไปในการจำลองระบบในบทที่ 11 และมีการนำเทคนิคไปประยุกต์ใช้ในการจำลองระบบสมดุลของไอและของเหลวในบทที่ 12 และสำหรับบทที่ 14 นั้นจะเป็นการแนะนำงานวิจัยหรือหัวข้อวิจัยที่น่าสนใจทางวิศวกรรมเคมีที่สามารถนำเทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติมาประยุกต์ใช้ได้ งานวิจัยส่วนหนึ่งที่กล่าวถึงในตำราเล่มนี้เป็นผลงานการวิจัยของผู้เขียนเอง นักศึกษาหรือผู้อ่านที่สนใจอาจจะได้เห็นมุมมองใหม่หรือสามารถนำเรื่องเหล่านี้ไปต่อยอดศึกษาต่อไปได้ในอนาคต

และสำหรับผู้ที่เริ่มต้นศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับวิศวกรรมเคมีหรือผู้ที่ไม่เคยมีความรู้พื้นฐานทางเทอร์โมไดนามิกส์มาก่อนเลย ผู้เขียนขอแนะนำให้อ่านแค่เพียงบทที่ 1 และบทที่ 2 เท่านั้นก่อน เนื้อหาในทั้งสองบทช่วยให้ผู้อ่านได้รู้จักและคุ้นเคยกับตัวแปรต่างๆ แล้วจึงเริ่มศึกษาเนื้อหาอื่นโดยละเอียดจากหนังสือเล่มอื่น หลังจากเข้าใจหลักการของเทอร์โมไดนามิกส์และวิธีการคำนวณแล้วจึงค่อยกลับมาอ่านหนังสือเล่มนี้ที่บทที่ 3 และ 4 และแนะนำให้อ่านเช่นเดียวกับนักศึกษาปริญญาตรีเพื่อเป็นการทบทวนหลักการและสรุปเนื้อหาในส่วนสำคัญ จึงอาจช่วยให้ผู้อ่านได้เห็นภาพรวมของเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับวิศวกรรมเคมีได้ชัดเจนยิ่งขึ้น และหากยังสนใจเนื้อหาขั้นสูงต่อไปจึงค่อยได้ศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติโดยเริ่มต้นที่บทที่ 5 เป็นต้นไป

ผู้เขียนหวังเป็นอย่างยิ่งว่า ผู้อ่านจะได้ประโยชน์จากหนังสือเล่มนี้บ้างไม่มากก็น้อย และสามารถนำไปต่อยอดทำความเข้าใจความรู้ในระดับที่สูงขึ้นหรือในวิชาที่ต้องอาศัยเทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติได้ หากตำราเล่มนี้มีข้อผิดพลาดประการใด ผู้เขียนขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย และจะพยายามปรับปรุงตำราเล่มนี้ให้ดีขึ้นต่อไป

ตำราเล่มนี้จะไม่สามารถเป็นรูปเป็นร่างขึ้นมาได้เลยหากขาดผู้ประสาทความรู้ทางเทอร์โมไดนามิกส์ทั้งหลายให้กับผู้เขียนอันได้แก่ รศ.ดร.เกริกชัย สุภาบุญจันทิ อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, Prof. Norman J. Wagner แห่ง University of Delaware อาจารย์ท่านแรกที่ทำให้ผู้เขียนรู้จักกับเทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติ, Prof. Stanley I. Sandler แห่ง University of Delaware ถึงแม้ผู้เขียนจะไม่ได้มีโอกาสเรียนกับท่านแต่การเห็นปรมาจารย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ตัวจริงเดินไปเดินมาก็ส่งผลให้ผู้เขียนปลื้มใจไม่น้อยและมีกำลังใจอ่านหนังสือของท่านต่อไป นอกจากนี้ก็ยังมี Prof. Jeffery G. Saven แห่ง University of Pennsylvania ที่ผู้เขียนไปลงเรียนวิชาทฤษฎีเชิงสถิติด้วยตัวหนึ่งเต็มๆ เพื่อเชิญท่านมาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ Prof. Eduardo E. Glandt อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ระดับปริญญาเอกของผู้เขียนที่ University of Pennsylvania และยังเป็นอาจารย์ผู้สอน Statistical thermodynamics ที่ผู้เขียนลงเรียนด้วยอีกหนึ่งวิชา อาจารย์ Glandt เคยบอกผู้เขียนว่าสิ่งที่ผู้เขียนรู้ทั้งหมดนั้นมาจากตัวท่าน ซึ่งเป็นเรื่องจริงเลยทีเดียว เพราะการเรียนกับการใช้จริงเป็นสองเรื่องที่แตกต่างกัน ถึงแม้ผู้เขียนจะเคย “เข้าเรียน” เทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติมาพอสมควรแล้ว

ก่อนจะพบกับอาจารย์ Glandt แต่การที่ได้คุยปรึกษากับอาจารย์ ถกปัญหาวิจัยกัน และลงมือทำวิจัยด้วยตนเองโดยอาศัยความรู้เทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิตินั้นมันคือการนำไปใช้จริงซึ่งทำให้ผู้เขียนทิ้งกับประโยชน์ของวิชานี้ ผู้เขียนขอขอบคุณคุณอาจารย์ทุกท่านเหล่านี้ที่ทำให้ผู้เขียนได้มาเดินอยู่บนเส้นทางของเทอร์โมไดนามิกส์เช่นนี้

ผู้เขียนขอขอบคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่เป็นกำลังใจสำคัญในการเรียบเรียงตำราเล่มนี้ให้สำเร็จ นอกจากนี้ยังมีเพื่อนอีกหลายคนที่ยังเป็นกำลังใจให้มาโดยตลอด ทั้งเพื่อนที่พูดคุยกันเกี่ยวกับเทอร์โมไดนามิกส์ เพื่อนที่เล่าสู่กันฟังเรื่องเทคนิคการสอน และเพื่อนที่อยู่ตรงนั้นเสมอเวลาที่ผู้เขียนท้อถอย ขอขอบคุณทุกท่านจากใจจริง

ภาณุ ดำนวนนิชกุล

กันยายน 2561

เทอร์โมไดนามิกส์กับวิศวกรรมเคมี

“จากการศึกษากรณีเฉพาะกรณีหนึ่งเราอาจจะสมมติได้ง่ายๆ ได้ว่า บางส่วนหรือทั้งหมดของสิ่งที่อยู่ตามธรรมชาติจะต้องเปลี่ยนแปลง”

- อริสโตเติล ใน The Timeline Book of Science

เทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamics) มีรากศัพท์มาจากคำว่า thermo ที่แปลว่าความร้อน (heat) และ dynamics ซึ่งหมายถึงกำลังงาน (power) ดังนั้นเทอร์โมไดนามิกส์จึงเป็นศาสตร์ที่อธิบายว่าเราจะนำพลังงานความร้อนมาผลิตกำลังงานได้อย่างไร มีประสิทธิภาพดีเพียงใด และต้องใช้อุปกรณ์ใดในการผลิตบ้าง คำนี้สื่อถึงสถานการณ์ความต้องการพลังงานในยุคปฏิวัติอุตสาหกรรมเมื่อกำลังการผลิตเริ่มอาศัยเครื่องจักรกลแทนแรงงานคนมากยิ่งขึ้น ในยุคแรกของการพัฒนาเทคโนโลยีที่อาศัยความรู้ทางเทอร์โมไดนามิกส์จึงเกี่ยวข้องกับการเพิ่มประสิทธิภาพของกลจักรชนิดต่างๆ และเมื่อนักวิทยาศาสตร์ให้ความสนใจศึกษาและทำการทดลองจนเกิดแนวคิดต่างๆ ที่ชัดเจนขึ้น การประยุกต์ใช้เทอร์โมไดนามิกส์ก็กว้างขวางขึ้นด้วย จนทำให้เกิดความสนใจการเปลี่ยนแปลงพลังงานในรูปแบบอื่นซึ่งนำไปสู่แนวคิดกว้างๆ เกี่ยวกับกฎการอนุรักษ์พลังงาน ดังนั้นในปัจจุบันคำว่าเทอร์โมไดนามิกส์จึงถูกนำมาใช้ในความหมายที่กว้างมากโดยครอบคลุมพลังงานทุกรูปแบบและการเปลี่ยนจากรูปแบบใดๆ ไปเป็นอีกรูปแบบหนึ่งหรือหลายรูปแบบพร้อมกันโดยไม่จำกัด เฉพาะเพียงความสัมพันธ์ของพลังงานความร้อนกับกำลังงานที่เกิดขึ้นเช่นในอดีต แม้กระทั่งการศึกษาที่เกี่ยวข้องกับผลกระทบของอุณหภูมิต่อสมบัติต่างๆ ในระบบก็จัดอยู่ในข่ายของเทอร์โมไดนามิกส์ทั้งสิ้น

สำหรับในสาขาวิศวกรรมเคมี เมื่อจะออกแบบอุปกรณ์ต่างๆ ในกระบวนการผลิตตลอดจนการประดิษฐ์นวัตกรรมใหม่ๆ ก็ต้องอาศัยความรู้ทางเทอร์โมไดนามิกส์ประกอบกับวิชาอื่นๆ ซึ่งสนใจตั้งแต่ระดับโมเลกุล ระดับจุลภาค ระดับมหภาค ไปจนถึงระดับของโรงงานที่เกินกว่ามหภาค หรือที่

เรียกว่าการออกแบบหลายระดับ (multiscale design) วิชาการออกแบบกระบวนการนั้นจะมองภาพรวมขนาดใหญ่ครอบคลุมทั้งกระบวนการผลิตโดยเน้นที่การเชื่อมโยงอุปกรณ์ต่างๆ เป็นลำดับต่อเนื่องกันไป จึงต้องทราบหลักการการทำงานของอุปกรณ์เหล่านั้นจากวิชาการออกแบบหน่วยปฏิบัติการในระดับมหภาค รวมถึงการออกแบบปฏิกรณ์ที่ใช้ทำปฏิกิริยาด้วย การจะปรับปรุงหน่วยปฏิบัติการ (unit operation) ให้มีประสิทธิภาพดีขึ้นได้นั้นจำเป็นต้องทราบหลักการการถ่ายโอนโมเมนตัม การถ่ายโอนความร้อน และการถ่ายโอนมวล ซึ่งเป็นการศึกษาในระดับจุลภาค รวมถึงการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีก็เป็นเรื่องระดับจุลภาคเช่นกัน และสำหรับเฮอร์โมไดนามิกส์ที่ใช้ในการออกแบบนั้น โดยคร่าวๆ จะเกี่ยวกับการหาสมบัติของสารในระบบ การใช้กฎการอนุรักษ์ การศึกษาสมดุลมวลและสมดุลเคมีซึ่งจะให้ข้อมูลเพื่อใช้ในการออกแบบหน่วยปฏิบัติการต่างๆ อีกทีหนึ่ง เฮอร์โมไดนามิกส์จึงมีทั้งระดับมหภาค จุลภาค และเล็กลงไปสู่ระดับโมเลกุลหรือในบางครั้งมองลึกลงไปถึงระดับอะตอมเลยทีเดียว

บทนี้จะเริ่มจากการกล่าวถึงความสำเร็จของวิศวกรรมเคมีในอดีตซึ่งเกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์และผลิตรัสตุนิดใหม่ๆ และแนวทางการพัฒนาหรือความสนใจด้านวิศวกรรมเคมีในปัจจุบัน จากนั้นจะเป็นการยกตัวอย่างกระบวนการผลิตและการออกแบบผลิตภัณฑ์เพื่อให้ผู้อ่านที่พอมีพื้นความรู้ทางเฮอร์โมไดนามิกส์อยู่แล้วได้เห็นว่าเฮอร์โมไดนามิกส์นั้นแทรกอยู่ในหลายส่วน และเพื่อให้เห็นว่าแนวคิดของเฮอร์โมไดนามิกส์มีความสำคัญในการออกแบบอย่างไร ทั้งนี้จะได้อธิบายให้เห็นความเชื่อมโยงของเฮอร์โมไดนามิกส์แบบดั้งเดิม (classical thermodynamics) ซึ่งอาจเรียกว่าเฮอร์โมไดนามิกส์ระดับมหภาค กับเฮอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติ (statistical thermodynamics) ซึ่งอาจเรียกว่าเฮอร์โมไดนามิกส์ระดับจุลภาคหรือระดับโมเลกุล ก่อนที่จะได้เรียนรู้เกี่ยวกับความสัมพันธ์ของเฮอร์โมไดนามิกส์ทั้งสองแขนงนี้อย่างละเอียดมากขึ้นในบทต่อไป

1.1 ความสำเร็จที่ผ่านมาในสาขาวิศวกรรมเคมี

สถาบันวิศวกรรมเคมีแห่งสหรัฐอเมริกา (American Institute of Chemical Engineering หรือ AIChE) ได้สรุปความสำเร็จของสาขาวิศวกรรมเคมีในอดีตผ่านผลงาน 10 เรื่องได้แก่

1. การผลิตยางสังเคราะห์ หากเรามองไปรอบตัวๆ จะเห็นว่ายางล้อรถยนต์และเข็มขัดนิรภัยหรือสายพานต่างๆ ล้วนกลายเป็นส่วนหนึ่งของชีวิตประจำวันไปแล้ว กำลังการผลิตยางในปี 1983 สูงถึงยี่สิบสองพันล้านปอนด์ อุตสาหกรรมยางสังเคราะห์นี้ใช้เวลาพัฒนาแค่เพียงสองปีเท่านั้นในช่วงสงครามโลกครั้งที่สองเนื่องจากยางธรรมชาติถูกใช้จนหมดและปลูกไม่ทันใช้

2. การผลิตยาปฏิชีวนะ ในปี 1918 เกิดไข้หวัดใหญ่ระบาดครั้งใหญ่คร่าชีวิตไปยี่สิบล้านคนทั่วโลก และในทศวรรษ 1950 โปลิโอกีทำให้ผู้ป่วยจำนวนหลายล้านคนเกิดความพิการทางกาย

หลังจากที่ค้นพบว่าเชื้อราสามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียได้ วิศวกรเคมีก็เริ่มมีบทบาทในการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตยาเพนิซิลินด้วยการผลิตหลายล้านปอนด์ต่อปี วิศวกรเคมีทำให้สามารถผลิตยาได้ในปริมาณมากจึงสามารถแจกจ่ายไปได้ทั่วโลก

3. การผลิตพอลิเมอร์ในรูปของพลาสติกเช่น พีวีซี ไนลอน พอลิสไตรีน และพอลิเอทิลีน กลายเป็นวัสดุทั่วไปในสินค้าอุปโภคบริโภค พลาสติกเข้ามาแทนที่ไม้ โลหะ และแก้วในหลายผลิตภัณฑ์เนื่องจากมันมีความแข็งแรงต่อน้ำหนักสูงกว่า สามารถต้านทานสารเคมีได้ดีกว่า และมีสมบัติเชิงกลอื่นๆ ที่ดีกว่า

4. การผลิตเส้นใยสังเคราะห์ พอลิเมอร์ถูกนำมาแปรรูปเป็นเส้นใย ทำให้เราใช้เส้นใยจากพืชและสัตว์สำหรับผลิตเครื่องนุ่งห่ม พรม และผืนผ้านอ่ยลง

5. การแยกอากาศให้ได้ออกซิเจนและไนโตรเจนโดยใช้อุณหภูมิต่ำ กำลังการผลิตในปัจจุบันสูงถึง 10^{12} ลูกบาศก์ฟุตต่อปี แก๊สไนโตรเจนถูกนำไปผลิตปุ๋ยและทำเป็นไนโตรเจนเหลวเพื่อใช้ในการลดอุณหภูมิของระบบให้ต่ำลง ส่วนออกซิเจนนั้นนำไปใช้ทางการแพทย์และกระบวนการขึ้นรูปโลหะ

6. การแยกไอโซโทปของธาตุ เช่น ไอโซโทป $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ เปลี่ยนแปลงโลกทั้งในทางที่ดีขึ้น และที่แย่งตั้งแต่ปี 1945 เป็นต้นมา พลังงานนิวเคลียร์จากยูเรเนียมถูกนำมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิล และงานวิจัยทางการแพทย์ การวินิจฉัยโรค ตลอดจนการรักษา ก็มีการใช้ธาตุกัมมันตรังสีด้วยเช่นกัน

7. การทำปฏิกิริยาแตกโมเลกุลของน้ำมันดิบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อน้ำมันดิบถูกกลั่นเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น น้ำมันก๊าด น้ำมันเบนซิน น้ำมันหล่อลื่น เป็นต้น ผลิตภัณฑ์จากน้ำมันเหล่านี้จึงมีขีดจำกัดเนื่องจากความสามารถในการผสมกันได้ของส่วนต่างๆ เหล่านี้เอง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกโมเลกุลของน้ำมันให้กลายเป็นส่วนเล็กๆ ก็เพื่อนำไปสังเคราะห์เป็นสารที่มีโครงสร้างซับซ้อนขึ้นได้ หนึ่งในความสำเร็จนั้นคือการพัฒนาน้ำมันที่มีค่าออกเทนสูงในสงครามอังกฤษและในสงครามโลกครั้งที่สอง

8. การควบคุมมลภาวะ วิศวกรเคมีสามารถออกแบบกระบวนการที่ดีขึ้นโดยให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงน้อยลงและวางแผนกลยุทธ์เพื่อฟื้นฟูบริเวณที่เกิดมลภาวะได้

9. การผลิตปุ๋ย โดยเฉพาะอย่างยิ่งปุ๋ยแอมโมเนีย มีการผลิตปุ๋ยชนิดใหม่ๆ เพื่อเพิ่มผลผลิตทางการเกษตรและช่วยผลิตอาหารเลี้ยงประชากรโลก

10. วิศวกรรมชีวการแพทย์ หลักการของวิศวกรเคมีถูกนำมาออกแบบกระบวนการต่างๆ ในร่างกายของมนุษย์ รวมถึงนำมาใช้พัฒนาอวัยวะเทียมต่างๆ เช่น ไตเทียม หัวใจเทียม และปอดเทียม เป็นต้น