

บทที่ 7

กฎข้อสองและข้อสามของเทอร์โมไดนามิกส์ THE SECOND AND THIRD LAWS OF THERMODYNAMICS

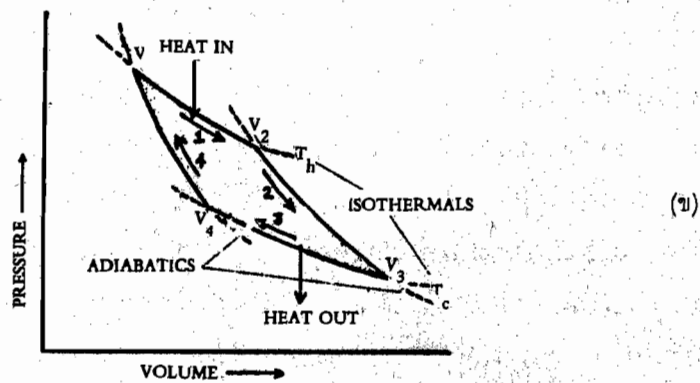
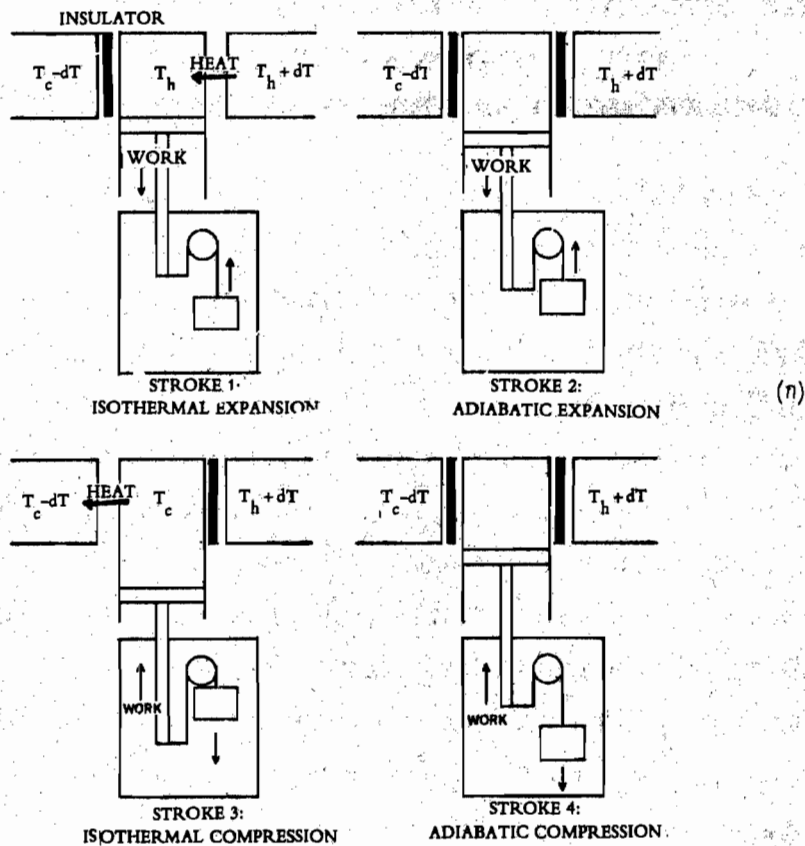
จากกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ เป็นการกล่าวถึงการเปลี่ยนแปลงของพลังงานจากสภาวะหนึ่งไปยังสภาวะอื่น ๆ โดยไม่คำนึงถึงวิธีการเปลี่ยนแปลงของพลังงาน แต่มีข้อแม้ว่าพลังงานก่อนและหลังการเปลี่ยนแปลงจะต้องเท่ากัน ซึ่งไม่ได้กล่าวไว้เลยว่าการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและทางกายภาพนั้น ๆ จะเกิดขึ้นได้หรือไม่ ขบวนการบางอย่างเกิดขึ้นได้และดำเนินไปได้เอง (spontaneous process) แต่ถ้าให้ย้อนกลับอย่างเดิมจะเป็นไปไม่ได้ เช่น ความร้อนจะถ่ายเทจากอุณหภูมิสูงไปสู่อุณหภูมิต่ำ ไม่สามารถถ่ายเทจากอุณหภูมิต่ำไปสู่อุณหภูมิสูงได้ เป็นต้น การเปลี่ยนแปลงบางอย่างเราเห็นจนเคยชิน ทำให้เราบอกได้ว่าอย่างนั้นเกิดขึ้นได้ อย่างนี้เกิดขึ้นไม่ได้ แต่การเปลี่ยนแปลงบางอย่างยากที่จะเดาได้ ดังนั้นเราจะอาศัยกฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์มาให้คำตอบในเรื่องเหล่านี้ แต่เดิมเคยคิดกันว่าค่า ΔH พอดีจะเป็นเครื่องชี้ได้ว่าปฏิกิริยาดำเนินไปได้เองหรือไม่ กล่าวคือ ถ้า ΔH มีค่าเป็นลบ มักจะคาดคะเนเอาว่า ปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นได้เอง แต่ถ้า ΔH มีค่าเป็นบวก ก็มักจะคาดคะเนว่า ปฏิกิริยานั้นไม่เกิดขึ้น ซึ่งการคาดคะเนเช่นนี้ ใช้ไม่ได้เสมอไปที่จะบอกว่าปฏิกิริยานั้น ๆ จะเกิดขึ้นเองได้หรือไม่ จึงต้องอาศัยค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์อีกค่าหนึ่ง คือ เอนโทรปี (entropy) S มาพิจารณาปฏิกิริยานั้น ๆ

7.1 วัฏจักรคาร์โนต์ (The Carnot Cycle)

คาร์โนต์ ได้เสนอการทำงานของเครื่องจักรแบบวัฏจักร เมื่อได้รับความร้อนเข้าไปจากแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิ T_h ความร้อนที่รับเข้ามาจะมีส่วนหนึ่งเปลี่ยนไปเป็นงาน ส่วนความร้อนที่เหลืออยู่จะถ่ายเทให้กับแหล่งความร้อนอีกแห่งหนึ่งที่มีอุณหภูมิ T_c ซึ่งต่ำกว่า T_h และคาร์โนต์ได้เสนอขั้นตอนที่เกิดขึ้นในวัฏจักร ควรเป็นแบบผันกลับได้ (reversible) ซึ่งมีทั้งหมด 4 ขั้นตอน ดังนี้

1. การขยายตัวแบบไอโซเทอร์มอล (Isothermal expansion)
2. การขยายตัวแบบเอดิเอแบติก (Adiabatic expansion)
3. การอัดตัวแบบไอโซเทอร์มอล (Isothermal compression)
4. การอัดตัวแบบเอดิเอแบติก (Adiabatic compression)

เมื่อพิจารณา n โมลของก๊าซอุดมคติที่บรรจุอยู่ในกระบอกสูบ ซึ่งอยู่ระหว่างแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิ $T_h + dT$ กับแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิ $T_c - dT$ โดยที่ $T_h > T_c$ และจะแยกพิจารณาในแต่ละขั้นตอน โดยอาศัยกฎข้อหนึ่งเทอร์โมไดนามิกส์มาพิจารณา (ดูรูป (7.1) ประกอบ)



รูปที่ (7.1) (ก) แสดงการทำงาน 4 จังหวะ (stroke) ของเครื่องจักรแบบวัฏจักร
(ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรสำหรับขั้นตอนต่าง ๆ ของก๊าซอุดมคติในวัฏจักรของคาร์โนต์

ขั้นตอนที่ 1 การขยายตัวของก๊าซแบบไอโซเทอร์มอล

เมื่อ n โมลของก๊าซอุดมคติในกระบอกสูบรับความร้อน q_h จากแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิ $T_h + dT$ แล้ว จะทำให้ปริมาตรของก๊าซเปลี่ยนจาก V_1 ไปเป็น V_2 ที่อุณหภูมิคงที่ T_h

จากกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ $\Delta E = q + W$ เนื่องจากการขยายตัวของก๊าซเป็นแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่ จะได้ $\Delta E = 0$ และงานที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้คือ

$$\begin{aligned} W_1 &= - \int_{V_1}^{V_2} PdV \\ &= - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_h}{V} dV \\ &= -nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(7.1)$$

190

$$\begin{aligned} \text{แต่ } q_h &= -W_1 \\ &= nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(7.2)$$

ขั้นตอนที่ 2 การขยายตัวของก๊าซแบบเอดิเอแบติก

ก๊าซอุดมคติจะขยายตัวจากปริมาตรและอุณหภูมิ V_2, T_h ไปเป็น V_3, T_c ในกรณีนี้จะไม่มีการถ่ายเทความร้อน ($q = 0$) และงานที่เกิดขึ้นคือ

$$\begin{aligned} W_2 &= \Delta E \\ &= \int_{T_h}^{T_c} nC_v dT \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(7.3)$$

ขั้นตอนที่ 3 การอัดตัวของก๊าซแบบไอโซเทอร์มอล

ก๊าซอุดมคติจะถูกอัดตัวจากปริมาตร V_3 ไปเป็น V_4 ที่อุณหภูมิคงที่ T_c ($\Delta E = 0$) และจะคายความร้อน q_c ให้แหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิ $T_c - dT$ เช่นเดียวกับในกรณีแรก

$$\begin{aligned} \therefore -q_c &= W_3 \\ &= -nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(7.4)$$

ขั้นตอนที่ 4 การอัดตัวของก๊าซแบบเอดิเอแบติก

ก๊าซอุดมคติจะถูกอัดตัวจาก V_4 กลับไปเป็นปริมาตร V_1 ซึ่งเป็นปริมาตรเริ่มต้น ขณะเดียวกัน อุณหภูมิของก๊าซอุดมคติจะเปลี่ยนจาก T_c กลับไปเป็น T_h โดยไม่มีการถ่ายเทความร้อน ($q = 0$)

$$\therefore W_4 = \Delta E = \int_{T_c}^{T_h} nC_v dT \quad \dots\dots\dots(7.5)$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น งานสุทธิที่เครื่องจักรทำงานแบบวัฏจักร} &= (\text{งานขยายตัวของก๊าซ}) \\ &\quad - (\text{งานอัดตัวของก๊าซ}) \\ &= (-W_1 - W_2) - (W_3 + W_4) \end{aligned}$$

จากงานที่ได้ในสมการ (7.3) และ (7.5) จะมีความสัมพันธ์กันคือ

$$-W_2 = W_4 \quad \dots\dots\dots(7.6)$$

$$\therefore \text{งานสุทธิที่เครื่องจักรทำได้} = -W_1 - W_3 \quad \dots\dots\dots(7.7)$$

$$= q_h + q_c \quad \dots\dots\dots(7.8)$$

$$\begin{aligned} \text{ประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องจักร} &= \frac{\text{งานสุทธิที่เครื่องจักรทำ}}{\text{ความร้อนที่เครื่องจักรรับเข้าไป}} \\ &= \frac{-W_1 - W_3}{q_h} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(7.9)$$

$$\text{หรือ} = \frac{q_h + q_c}{q_h} \quad \dots\dots\dots(7.10)$$

ลองพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างความร้อนกับอุณหภูมิโดยเริ่มต้นในรูปของงานที่ได้จากการขยายตัวและการอัดตัวของก๊าซในสมการ (7.9) จะได้

$$\begin{aligned} \text{ประสิทธิภาพของเครื่องจักร} &= \frac{-W_1 - W_3}{q_h} \\ &= \frac{-W_1 - W_3}{-W_1} \end{aligned}$$

แทนค่างาน

$$= \frac{nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3}}{nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}} \dots\dots\dots(7.11)$$

ในขั้นตอนที่เป็นแบบเอดิเอแบติก

เมื่อก๊าซขยายตัวจาก V_2 ไปเป็น V_3 และอุณหภูมิเปลี่ยนจาก T_h ไปเป็น T_c (ขั้นตอนที่ 2) จะได้ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงดังนี้ (ดูสมการ (6.43) ประกอบ)

$$\therefore \frac{T_c}{T_h} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} \dots\dots\dots(7.12)$$

และถ้าก๊าซถูกอัดตัวจาก V_4 ไปเป็น V_1 เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนจาก T_c ไปเป็น T_h (ขั้นตอนที่ 4)

$$\therefore \frac{T_h}{T_c} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} \dots\dots\dots(7.13)$$

จากสมการ (7.12) และ (7.13) จะได้ความสัมพันธ์ใหม่คือ

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4}$$

หรือ $\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \dots\dots\dots(7.14)$

แทนค่าสมการ (7.14) ลงในสมการ (7.11) จะได้สมการใหม่คือ

$$\begin{aligned} \text{ประสิทธิภาพของเครื่องจักร} &= \frac{nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_c \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}} \\ &= \frac{T_h - T_c}{T_h} \dots\dots\dots(7.15) \end{aligned}$$

จากสมการ (7.9), (7.10) และ (7.15) จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\text{ประสิทธิภาพของเครื่องจักร} = \frac{-W_1 - W_3}{q_h} = \frac{q_h + q_c}{q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \dots\dots\dots(7.16)$$

จากสมการจะเห็นว่า T_c จะไม่มีโอกาสมีอุณหภูมิเป็น 0 K ดังนั้นประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องจักรมีค่าน้อยกว่า 1 เสมอ นั่นคือในขบวนการแบบวัฏจักร ไม่สามารถเปลี่ยนความร้อนที่เครื่องจักรรับเข้าไปมาให้เป็นงานได้ทั้งหมด เพราะมีความร้อนบางส่วนที่คายออกมา ในที่สุดคาร์โนต์ได้สรุปไว้ว่า "ประสิทธิภาพของการทำงานแบบผันกลับได้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่แตกต่างกันของแหล่งความร้อนทั้งสองเท่านั้น"

ตัวอย่างที่ 7.1 สมมติว่า 1 โมลของก๊าซอุดมคติที่อุณหภูมิ 0°C และมีความดัน 1 บรรยากาศ เมื่อก๊าซขยายตัวแบบไอโซเทอร์มอลจนได้ปริมาตร 224 ลิตร แล้วยังขยายตัวแบบเอดิเอแบติกต่อไปอีกจนได้ปริมาตร 448 ลิตรที่อุณหภูมิ 172.15 K จากนั้นก๊าซจะถูกอัดตัวกลับแบบไอโซเทอร์มอลจนเหลือปริมาตร 44.8 ลิตร ในที่สุดก๊าซจะถูกอัดตัวแบบเอดิเอแบติกกลับไปเป็นปริมาตรเมื่อเริ่มต้นที่ 0°C และ 1 บรรยากาศ จงคำนวณหาจำนวนความร้อนที่เปลี่ยนไปเป็นงานและประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องจักร เมื่อผ่านก๊าซเข้าไปในวัฏจักรของคาร์โนต์

วิธีทำ เมื่อให้ความร้อนกับระบบ (ก๊าซ) ทำให้ก๊าซขยายตัวแบบไอโซเทอร์มอลจาก V_1 (22.4 ลิตร) ไปเป็น V_2 (224 ลิตร)

$$\begin{aligned} q_h &= -W_1 \\ &= nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= (1 \text{ mol}) (8.3143 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) (273.15 \text{ K}) \ln \left(\frac{224 \text{ liter}}{22.4 \text{ liter}} \right) \\ &= 5.2293 \text{ kJ} \end{aligned}$$

ความร้อนที่ให้ออกมาจากระบบ ในขณะที่ก๊าซถูกอัดตัวแบบไอโซเทอร์มอลจาก V_3 (448 ลิตร) ไปเป็น V_4 (44.8 ลิตร)

$$\begin{aligned} -q_c &= W_3 \\ &= -nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \\ &= - (1 \text{ mol}) (8.3143 \text{ J/K mol}) (172.15 \text{ K}) \ln \left(\frac{44.8 \text{ liter}}{448 \text{ liter}} \right) \\ \therefore -q_c &= 3.2957 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ความร้อนที่เปลี่ยนไปเป็นงาน} &= q_h - (-q_c) \\
 &= 5.2293 \text{ kJ} - 3.2957 \text{ kJ} \\
 &= 1.9336 \text{ กิโลจูล}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ประสิทธิภาพของเครื่องจักร} &= \frac{\text{งานสุทธิที่เครื่องจักรทำ}}{\text{ความร้อนที่เครื่องจักรรับเข้าไป}} \\
 &= \frac{1.9336 \text{ kJ}}{5.2293 \text{ kJ}} \\
 &= 0.3698
 \end{aligned}$$

จากการคำนวณจะได้ประสิทธิภาพของเครื่องจักรมีค่าเท่ากับ 0.3698 หรือ 36.98 เปอร์เซ็นต์

ตัวอย่างที่ 7.2 จงคำนวณประสิทธิภาพของเครื่องจักรไอน้ำชนิดหนึ่งซึ่งทำงานอยู่ระหว่างอุณหภูมิ 120°C และ 30°C และจงคำนวณหาปริมาณความร้อนที่น้อยที่สุดที่เครื่องจักรจะดูดออกมาจากแหล่งเก็บความร้อนที่อุณหภูมิสูง เพื่อให้ได้งานออกมา 1000 จูล

วิธีทำ

จากโจทย์จะได้	$T_h = 120 + 273.15 = 393.15 \text{ K}$
	$T_c = 30 + 273.15 = 303.15 \text{ K}$
และ	$W = -1000 \text{ จูล}$

จากสูตร
$$-\frac{W}{q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

แทนค่า
$$\frac{-(-1000 \text{ J})}{q_h} = \frac{(393.15 - 303.15) \text{ K}}{393.15 \text{ K}}$$

$$\therefore q_h = \frac{393.15 (1000 \text{ J})}{90}$$

ดังนั้นปริมาณความร้อนที่เครื่องจักรดูดเข้าไป = 4368.33 จูล

$$\begin{aligned}
 \text{ประสิทธิภาพของเครื่องจักรไอน้ำ} &= \frac{-W}{q_h} \\
 &= \frac{-(-1000 \text{ J})}{4368.33 \text{ J}} \\
 &= 0.229
 \end{aligned}$$

จากการคำนวณ จะได้ประสิทธิภาพของเครื่องจักรไอน้ำเท่ากับ 0.229 โดยดูจากความร้อนเข้าไปเท่ากับ 4368.33 จูล

7.2 กฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์ (The Second Law of Thermodynamics)

กฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์จะรวมเอาประสบการณ์ของมนุษย์เข้ากับสภาวะสมดุล ซึ่งคล้ายกับกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ที่รวมเอาประสบการณ์ของมนุษย์เข้ากับพลังงาน กฎข้อสองนี้มีคำกล่าวหลายแบบด้วยกันแต่ทุกแบบจะมีลักษณะทั่วไปที่เหมือนกันคือ ขบวนการตามธรรมชาติจะมีแนวโน้มเข้าสู่สภาวะสมดุล

กฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์มีคำกล่าวที่สำคัญอยู่ 2 แบบ ด้วยกันคือ

1. คำกล่าวของเคลวินและเพลงค์ (Kelvin-Planck statement) กล่าวว่าไว้ว่า “เป็นไปได้ที่จะสร้างเครื่องจักรที่ทำงานเป็นวัฏจักร ซึ่งสามารถเปลี่ยนความร้อนที่ได้รับจากแหล่งความร้อนเดียว แล้วเปลี่ยนเป็นงานได้ทั้งหมด โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างอื่น ๆ ของสิ่งแวดล้อม”

2. คำกล่าวของเคลาสเซียส (Clausius statement) กล่าวว่าไว้ว่า “เป็นไปได้ที่จะสร้างเครื่องจักรที่ทำงานเป็นวัฏจักร ซึ่งสามารถส่งผ่านความร้อนจากแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิต่ำไปยังแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิสูงได้โดยไม่ต้องมีการทำงานต่อเครื่องจักร”

จากคำกล่าวทั้งสองแบบนั้น สามารถนำมาสร้างเป็นกฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์ซึ่งพอสรุปได้ดังนี้

1. ในขบวนการแบบผันกลับได้ (reversible process) จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาล ($\Delta S_{\text{univ}} = 0$)

2. ในขบวนการแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible process) จะเป็นขบวนการที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (spontaneous process) และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาลจะเพิ่มขึ้นเสมอ ($\Delta S_{\text{univ}} > 0$)

7.3 การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (Entropy change)

เคลาสเซียส (Clausius) ได้เสนอเอนโทรปี (entropy) S เป็นฟังก์เตอร์บอกทิศทางของการเปลี่ยนแปลงในขบวนการแบบต่าง ๆ และให้นิยามของเอนโทรปีซึ่งเขียนในรูปคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$dS = dq_{\text{rev}}/T \quad \dots\dots\dots(7.17)$$

เมื่อ dS คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีอย่างน้อย
 dq_{rev} คือ การเปลี่ยนความร้อนอย่างน้อยที่เป็นแบบผันกลับได้

เมื่อพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในกระบวนการแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่ (isothermal reversible process) จากสภาวะ 1 ไปยังสภาวะ 2 แล้วจะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_2 - S_1 \\ &= \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(7.18)$$

เนื่องจากเป็นกระบวนการแบบไอโซเทอร์มอล (อุณหภูมิคงที่)

$$\therefore \Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T} \quad \dots\dots\dots(7.19)$$

เมื่อ q_{rev} เป็นความร้อนที่ผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS) จะเป็นฟังก์ชันของสถานะ (state function) ไม่ขึ้นอยู่กับวิถีทางการเปลี่ยนแปลง แต่จะขึ้นอยู่กับสภาวะตอนเริ่มต้นและสุดท้ายเท่านั้น ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี ณ อุณหภูมิคงที่เมื่อให้ความร้อนจำนวนหนึ่งเข้าไปในระบบจะทำให้เอนโทรปีของระบบเปลี่ยนไปแบบผันกลับได้และเมื่อเปลี่ยนย้อนกลับมาอยู่สถานะเดิม ความร้อนจำนวนนั้นจะถูกคายออกมาจากระบบด้วยจำนวนเท่าเดิมเสมอ

การพิจารณาว่ากระบวนการแบบใดจะสามารถเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติได้หรือไม่นั้น เราจะใช้กฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์มาอธิบายโดยกล่าวถึงการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาล ซึ่งจะต้องคำนึงถึงการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อมควบคู่กันไปด้วย

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{surr} \quad \dots\dots\dots(7.20)$$

ถ้าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาล (ΔS_{univ}) มีค่ามากกว่าศูนย์ (มีค่าเป็นบวก) หมายความว่ากระบวนการนั้นจะสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ (spontaneous process) แต่ถ้า ΔS_{univ} มีค่าน้อยกว่าศูนย์ (มีค่าเป็นลบ) แล้วกระบวนการนั้นจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ (non-spontaneous process) ถ้าหาก ΔS_{univ} มีค่าเป็นศูนย์ก็แสดงว่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบ (ΔS_{syst}) และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อม (ΔS_{surr}) อยู่ในสภาวะสมดุลต่อกันทำให้กระบวนการไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้โดยธรรมชาติ

7.3.1 การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในกระบวนการผันกลับได้ (Entropy changes in reversible process)

เมื่อพิจารณาถึงการขยายตัวของก๊าซแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่ เราจะแยกพิจารณา ΔS ของระบบและสิ่งแวดล้อมดังนี้

สำหรับระบบ (system) จะดูดความร้อนจากสิ่งแวดล้อม ทำให้เอนโทรปีของระบบมีการเปลี่ยนแปลงในทางเพิ่มขึ้นและสามารถเขียนเป็นสมการในรูปคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$\Delta S_{\text{syst}} = \frac{+q_{\text{rev}}}{T}$$

สำหรับสิ่งแวดล้อม (surrounding) จะสูญเสียความร้อนให้กับระบบเป็นจำนวน q_{rev} ทำให้การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อมลดลง ซึ่งเขียนเป็นสมการในรูปคณิตศาสตร์ได้คือ

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{-q_{\text{rev}}}{T}$$

จากสมการ (7.20)

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{surr}} \\ &= \frac{+q_{\text{rev}}}{T} + \frac{-q_{\text{rev}}}{T} \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S_{\text{univ}} = 0 \quad \dots\dots\dots(7.21)$$

จากสมการ (7.21) จะแสดงให้เห็นว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาลในกระบวนการผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่

7.3.2 การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในกระบวนการผันกลับไม่ได้ (Entropy changes in irreversible process)

เมื่อพิจารณากระบวนการผันกลับไม่ได้เช่น การขยายตัวของก๊าซเข้าสู่สุญญากาศโดยให้อุณหภูมิคงที่ในขณะที่มีการขยายตัวของก๊าซจากปริมาตร V_1 ไปเป็น V_2

สำหรับระบบ เราอาจคำนวณ ΔS ของระบบในการขยายตัวของก๊าซได้จากสูตรของกระบวนการแบบผันกลับได้โดยอาศัยว่า ΔS เป็นฟังก์ชันของสถานะทำให้ค่า ΔS ไม่ขึ้นกับวิถีทางของการเปลี่ยนแปลง ตามสมการ (7.19) คือ

$$\Delta S_{\text{syst}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

เนื่องจากการขยายตัวของก๊าซจาก V_1 ไปเป็น V_2 ที่อุณหภูมิคงที่ เราจะได้ $\Delta E = 0$ ดังนั้นจากกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์จะได้ความสัมพันธ์ใหม่ดังนี้

$$q_{\text{rev}} = -W_{\text{rev}} \quad (\text{เมื่อ } \Delta E = 0)$$

$$= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{จากสมการ (5.13)})$$

เมื่อแทนค่า q_{rev} ในสมการ (7.19) จะได้

$$\Delta S_{\text{sys}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots(7.22)$$

สำหรับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากก๊าซขยายตัวเข้าสู่สุญญากาศโดยให้อุณหภูมิคงที่ เราพบว่าไม่มีงานกระทำ (โดยก๊าซ) กับสิ่งแวดล้อม และ ΔE มีค่าเป็นศูนย์ (อุณหภูมิคงที่) เมื่อแทนค่า $w=0$ และ $\Delta E=0$ ลงในสมการของกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์จะได้ $q=0$ แสดงว่าไม่มีการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมเลย

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S_{\text{surr}} &= 0 \\ \text{ดังนั้น } \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \\ &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 \\ \therefore \Delta S_{\text{univ}} &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots(7.23) \end{aligned}$$

$$\text{หรือ } \Delta S_{\text{univ}} > 0 \quad \dots\dots\dots(7.24)$$

จากสมการ (7.24) จะแสดงให้เห็นว่าในขบวนการแบบผันกลับไม่ได้ค่า ΔS_{univ} จะมีค่ามากกว่าศูนย์ (มีค่าเป็นบวก) ทำให้ขบวนการแบบนี้สามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ

7.4 การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี

เนื่องจากค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาลในขบวนการผันกลับได้จะแตกต่างไปจากค่าที่ได้ในขบวนการผันกลับไม่ได้ จึงจะแยกพิจารณาในแต่ละขบวนการดังนี้

ในกรณีของขบวนการผันกลับได้

จากกฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์ เราทราบว่า $\Delta S_{\text{univ}} = 0$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \\ &= 0 \\ \therefore \Delta S_{\text{sys}} &= -\Delta S_{\text{surr}} \quad \dots\dots\dots(7.25) \end{aligned}$$

สมการ (7.25) แสดงให้เห็นว่าเมื่อทราบค่า ΔS_{sys} แล้วเราสามารถหาค่า ΔS_{surr} ได้ซึ่งมีค่าเท่ากับ $-\Delta S_{\text{sys}}$ ดังนั้นจะกล่าวถึงการคำนวณหาค่า ΔS ของระบบเท่านั้น โดยสมมติว่าระบบ

ประกอบด้วยก๊าซอุดมคติและภายในระบบมีการเปลี่ยนแปลงแบบผันกลับได้ เมื่ออาศัยกฎข้อหนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์มาพิจารณา

$$\Delta E = q + W$$

เมื่อเขียนในรูปดิฟเฟอเรนเชียลจะได้สมการดังนี้

$$dE = dq_{\text{rev}} - PdV$$

$$\text{หรือ } dq_{\text{rev}} = dE + PdV$$

$$\text{จากสมการ (7.17) } dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$$\text{หรือ } dS = \frac{dE}{T} + \frac{PdV}{T}$$

$$\text{เมื่อแทน } dE = nC_v dT \quad \text{และ } P = nRT/V$$

$$\therefore dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \dots\dots\dots(7.26)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการ (7.26) ของระบบ จากสภาวะ 1 ไปยังสภาวะ 2 และถ้า C_v ไม่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิแล้วผลลัพธ์คือ

$$\Delta S_{\text{sys}} = nC_v \int_1^2 \frac{dT}{T} + nR \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$\therefore \Delta S_{\text{sys}} = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots(7.27)$$

เมื่อพิจารณาสมการ (7.27) จะได้ความสัมพันธ์ว่า ΔS ของระบบจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและปริมาตร ซึ่งเราสามารถแยกพิจารณาค่า ΔS ของขบวนการผันกลับได้ในรูปแบบต่าง ๆ จากสมการ (7.27) ได้ดังนี้

ก) ขบวนการแบบไอโซคอร์ริก (isochoric process) เป็นขบวนการที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ($dV = 0$) ดังนั้น สมการ (7.27) จะเปลี่ยนมาเป็นสมการใหม่คือ

$$\Delta S_{\text{sys}} = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \dots\dots\dots(7.28)$$

ค่าเอนโทรปีจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มแต่ปริมาตรจะต้องคงที่

ข) ขบวนการแบบไอโซเทอร์มอล (isothermal process) เป็นขบวนการที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (T คงที่)

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S_{\text{sys}} &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= nR \ln \frac{P_1}{P_2} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(7.29)$$

สมการ (7.29) แสดงให้เห็นว่าเอนโทรปีจะเพิ่มขึ้นเมื่อก๊าซขยายตัว หรือความดันลดลง ณ.อุณหภูมิกงที่

ค) ขบวนการแบบไอโซบาริก (isobaric process) เป็นขบวนการที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงความดัน (P คงที่)

$$\therefore \Delta S_{\text{sys}} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \dots\dots\dots(7.30)$$

ง) ขบวนการเปลี่ยนสถานะ

การเปลี่ยนสถานะมักจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิและความดันคงที่ เช่น การหลอมเหลว การกลายเป็นไอ หรือการระเหิด การเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ ทำให้สารทั้งสองสถานะอยู่ในสภาวะสมดุลซึ่งกันและกัน ดังนั้นการเปลี่ยนสถานะจึงเป็นขบวนการผันกลับได้

เนื่องจาก $ds = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$

เมื่อมีการเปลี่ยนสถานะและเกิดขึ้นที่อุณหภูมิและความดันคงที่

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \\ &= q_p/T \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(7.31)$$

เพราะว่า $q_p = \Delta H$

$$\therefore \Delta S = \Delta H / T \quad \dots\dots\dots(7.32)$$

เมื่อ ΔH หมายถึงความร้อนของการ เปลี่ยนสถานะ
 T หมายถึงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนสถานะ

ในกรณีการหลอมเหลว ΔH จะเป็นความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (ΔH_{fus}) และ T เป็นอุณหภูมิของจุดหลอมเหลว (T_f)

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S_{\text{fus}} &= S (\text{ของเหลว}) - S (\text{ของแข็ง}) \\ &= \Delta H_{\text{fus}}/T_f \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(7.33)$$

สำหรับการกลายเป็นไอ ΔH คือความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (ΔH_{vap}) และ T คือจุดเดือด T_b

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S_{\text{vap}} &= S(\text{ไอ}) - S(\text{ของเหลว}) \\ &= \Delta H_{\text{vap}}/T_b \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(7.34)$$

ในการระเหิด ΔH คือความร้อนแฝงของการระเหิด (ΔH_{sub}) และ T คืออุณหภูมิที่เกิดการระเหิด T_s

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S_{\text{sub}} &= S(\text{ไอ}) - S(\text{ของแข็ง}) \\ &= \Delta H_{\text{sub}}/T_s \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(7.35)$$

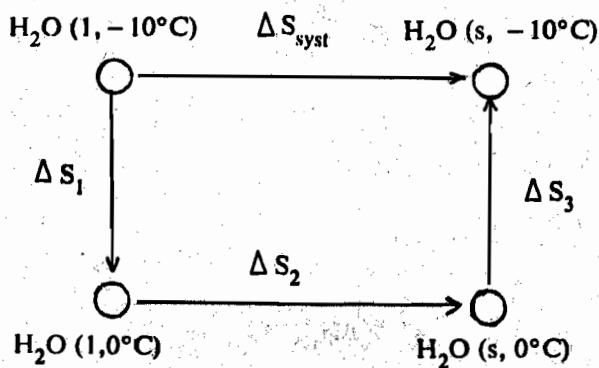
ในกรณีของขบวนการผันกลับไม่ได้

ในขบวนการผันกลับไม่ได้ นั้น จะมีค่า ΔS ของจักรวาลมากกว่าศูนย์เสมอ ดังนั้นจะต้องพิจารณา ΔS ของระบบกับสิ่งแวดล้อมควบคู่กันไป โดยแบ่งขบวนการเป็นแบบผันกลับได้หลาย ๆ ขั้นตอนติดต่อกัน ที่ทำเช่นนี้เพราะว่าเอนโทรปีเป็นฟังก์ชันของสถานะ และ ΔS ของระบบมีค่าเท่ากับ q_{rev}/T

เนื่องจากขบวนการผันกลับไม่ได้จะสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ เช่นการเปลี่ยนแปลง 1 โมล ของน้ำเย็นจัดที่อุณหภูมิ -10°C ให้เป็นน้ำแข็งที่อุณหภูมิเดียวกัน ทั้งสองสถานะอยู่ภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศและการเปลี่ยนแปลงนี้จะคายความร้อนออกมา 5627.5 จูล เราสามารถเขียนสมการได้ดังนี้



การหา ΔS ของระบบในกรณีนี้ เราจะต้องทำให้เป็นขบวนการผันกลับได้หลาย ๆ ขั้นตอนดังแผนภาพต่อไปนี้

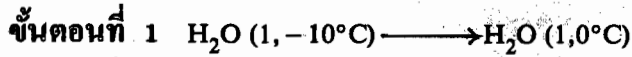


เนื่องจากเอนโทรปีเป็นฟังก์ชันของสถานะ จากแผนภาพจะได้รับความสัมพันธ์ของ ΔS_{syst}

คือ

$$\Delta S_{\text{syst}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

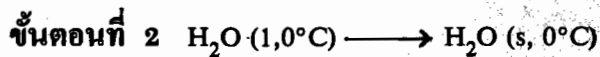
เราจะพิจารณาในแต่ละขั้นตอนดังนี้



ในขั้นตอนนี้ ระบบจะต้องรับความร้อนเข้ามาเพื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก -10°C ไปเป็น 0°C ภายใต้ความดันคงที่ จะได้ ΔS ของขั้นตอนนี้คือ

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= nC_p(l) \ln (T_2/T_1) \\ &= (1 \text{ mol})(75.3 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) \ln (273.15/263.15)\end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S_1 = 2.81 \text{ J/K}$$



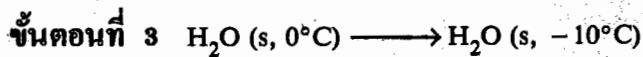
ในขั้นตอนที่ 2 นี้เป็นการเปลี่ยนสถานะซึ่งจะต้องคายความร้อนออกมาที่อุณหภูมิ 0°C ($-q_{\text{rev}}$) นั่นคือ ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว

$$\begin{aligned}\text{เนื่องจาก } -q_{\text{rev}} &= n\Delta H_{\text{fus}} \\ &= (1 \text{ mol})(6000 \text{ J/mol})\end{aligned}$$

$$\therefore q_{\text{rev}} = -6000 \text{ J}$$

$$\begin{aligned}\text{จากสูตร } \Delta S_2 &= q_{\text{rev}}/T \\ \text{แทนค่า} &= -6000 \text{ J}/273.15 \text{ K}\end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S_2 = -21.97 \text{ J/K}$$



ในขั้นตอนนี้ ระบบจะคายความร้อนออกมาอีก เมื่อน้ำแข็งลดอุณหภูมิจาก 0°C ไปเป็น -10°C

$$\begin{aligned}\text{เพราะว่า } \Delta S_3 &= nC_p(s) \ln (T_2/T_1) \\ &= (1 \text{ mol})(38.1 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) \ln (263.15/273.15)\end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S_3 = -1.42 \text{ J/K}$$

$$\begin{aligned}\text{เนื่องจาก } \Delta S_{\text{syst}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= 2.81 \text{ J/K} + (-21.97 \text{ J/K}) + (-1.42 \text{ J/K})\end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S_{\text{syst}} = -20.58 \text{ J/K}$$

สำหรับ ΔS ของสิ่งแวดล้อม เนื่องจากระบบมีการเปลี่ยนแปลงสถานะที่อุณหภูมิคงที่ที่ -10°C หรือ 263.15 K และจะคายความร้อนออกมา 5627.5 จูล ซึ่งความร้อนจำนวนนี้สิ่งแวดล้อมจะรับเข้ามาทั้งหมด

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{surr}} &= q_{\text{rev}}/T \\ &= 5627.5\text{ J}/263.15\text{ K}\end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S_{\text{surr}} = 21.39\text{ J/K}$$

$$\begin{aligned}\text{จากสูตร } \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \\ &= -20.58\text{ J/K} + 21.39\text{ J/K}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = 0.81\text{ J/K}$$

จากการคำนวณได้ค่า $\Delta S_{\text{univ}} = 0.81$ จูลต่อองศาเคลวิน ซึ่งมีค่ามากกว่าศูนย์ (มีค่าเป็นบวก) แสดงว่าขบวนการนี้เกิดแบบผันกลับไม่ได้และสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ

ตัวอย่างที่ 7.9 เมื่อนำ 0.5 โมลของน้ำที่มีอุณหภูมิ 0°C มาผสมกับ 0.5 โมลของน้ำที่มีอุณหภูมิ 100°C ที่บรรจุอยู่ในขวดแก้วเทอร์โมอส จงคำนวณหาค่า ΔS ของระบบนี้ กำหนดให้ความจุความร้อนของน้ำที่ความดันคงที่มีค่าเท่ากับ 77 จูล/เคลวิน.โมล ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 0°C ถึง 100°C

วิธีทำ ความร้อนที่สูญเสียของน้ำที่ 100°C = ความร้อนที่เพิ่มขึ้นของน้ำที่ 0°C

$$\text{เนื่องจาก } q_p = nC_p \Delta T$$

$$\therefore nC_p(373.15 - T_f) = nC_p(T_f - 273.15)$$

$$\therefore \text{อุณหภูมิผสมของน้ำที่สภาวะสมดุล } (T_f) = 323.15\text{ K}$$

$$\text{เนื่องจาก } \Delta S_{\text{sys}} = \Delta S(\text{น้ำที่ } 273.15 \rightarrow 323.15) + \Delta S(\text{น้ำที่ } 373.15 \rightarrow 323.15)$$

$$= n \int_{273.15}^{323.15} C_p dT/T + n \int_{373.15}^{323.15} C_p dT/T$$

$$= (0.5\text{ mol})(77\text{ J/K}\cdot\text{mol}) \left(\ln \frac{323.15\text{ K}}{273.15\text{ K}} + \ln \frac{323.15\text{ K}}{373.15\text{ K}} \right)$$

$$= (0.5\text{ mol})(77\text{ J/K}\cdot\text{mol})(0.1681 + (-0.1439))$$

$$\therefore \Delta S_{\text{sys}} = 0.932\text{ J/K}$$

จากการคำนวณจะได้ ΔS ของระบบเท่ากับ 0.932 จูล/องศาเคลวิน

7.5 การอธิบายเอนโทรปีด้วยโมเลกุล

การใช้โมเลกุลมาอธิบายเอนโทรปีของระบบ ทำได้โดยวัดการจัดเรียงตัวของโมเลกุล อะตอมหรืออออนภายในระบบ กล่าวคือระบบที่โมเลกุลหรืออนุภาคมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่มีระเบียบจะมีเอนโทรปีสูงกว่าระบบที่มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลอย่างเป็นระเบียบ ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าเอนโทรปีคือ ปริมาณที่บอกให้ทราบว่าในระบบหนึ่ง ๆ จะมีการจัดเรียงตัวของสารอย่างเป็นระเบียบมากน้อยเพียงใด

โดยทั่วไปแล้ว การเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติมักเป็นขบวนการที่มีการเพิ่มเอนโทรปี (ตามกฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์) นั่นคือโมเลกุลจะเปลี่ยนจากการจัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบไปเป็นอย่างไร้ระเบียบภายในระบบ เช่น ตัวอย่างการละลายของผลึก

ผลึก (มี s_1) $\xrightarrow{\text{ละลาย}}$ ของเหลว (มี s_2) $\xrightarrow{\text{ความร้อน}}$ ไอ (มี s_3)
ในแต่ละขั้นตอนอธิบายได้ดังนี้

เมื่อสารอยู่ในรูปผลึก โมเลกุลหรืออนุภาคจะถูกจำกัดให้มีตำแหน่งที่อยู่แน่นอน ทำให้โมเลกุลจัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบและมีเอนโทรปีเป็น s_1

เมื่อผลึกละลายเป็นของเหลว โมเลกุลต่าง ๆ ในระบบจะเริ่มมีอิสระในการเคลื่อนที่ไปทุกหนทุกแห่งในของเหลวนั้น จึงทำให้เอนโทรปีของระบบเพิ่มขึ้นเป็น s_2

ภายหลังที่ของเหลวได้รับความร้อนเข้ามาจนกลายเป็นไอ ความร้อนที่รับเข้ามาจะไปเพิ่มพลังงานจลน์ให้กับโมเลกุลภายในระบบ ซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีอิสระในการเคลื่อนที่มากกว่าในของเหลว เป็นผลให้การจัดเรียงตัวของโมเลกุลไม่เป็นระเบียบมากขึ้นและมีเอนโทรปีเป็น s_3

จากการพิจารณาการละลายของผลึก จะพบว่าการจัดเรียงตัวของโมเลกุลจะเริ่มเปลี่ยนจากมีระเบียบไปเป็นไม่มีระเบียบ นั่นคือ เป็นการเพิ่มเอนโทรปีของระบบ จึงสรุปได้ว่าการละลายของผลึกเป็นขบวนการแบบผันกลับไม่ได้และสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ

เมื่อพิจารณาถึงเอนโทรปีของสารที่ความดัน 1 บรรยากาศและอุณหภูมิ 25°C จากตารางที่ (7.1) ซึ่งรวบรวมมาจากตารางในภาคผนวกเพื่อความสะดวกในการพิจารณา

ตารางที่ (7.1) เอนโทรปีของสารต่าง ๆ ที่ความดัน 1 บรรยากาศและอุณหภูมิ 25°C

ธาตุ	S° (J/K.mol)	สารประกอบ	S° (J/K.mol)	ของเหลว	S° (J/K.mol)
C(c,diamond)	2.44	CaO (c)	39.7	H ₂ O(l)	69.94
C(c,graphite)	5.69	CaF ₂ (c)	68.87	H ₂ O ₂ (l)	92.0
B (c)	6.53	CaSiO ₃ (c)	82.0	C ₆ H ₆ (l)	124.50
Be (c)	9.54	CaSO ₄ (c,anhydrite)	106.7	Br ₂ (l)	152.3
Ca (c)	41.63	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (c)	236.7	HNO ₃ (l)	155.60
ก๊าซอะตอมเดี่ยว	S° (J/K.mol)	ก๊าซอะตอมคู่	S° (J/K.mol)	ก๊าซหลายอะตอม	S° (J/K.mol)
He (g)	126.06	H ₂ (g)	130.59	H ₂ O(g)	188.72
Ne (g)	144.14	N ₂ (g)	191.49	NH ₃ (g)	192.51
Ar (g)	154.72	CO(g)	197.91	CO ₂ (g)	213.64
Kr (g)	163.97	O ₂ (g)	205.03	NO ₂ (g)	240.45
Xe (g)	169.58	I ₂ (g)	260.58	SO ₂ (g)	248.52

สารประกอบอินทรีย์	S° (J/K.mol)
CH ₄ (g)	186.19
C ₂ H ₂ (g)	200.82
C ₂ H ₄ (g)	229.49
CH ₃ OH(g)	237.6
CH ₃ CHO(g)	265.7
C ₆ H ₆ (g)	269.20

พิจารณาจากตารางที่ (7.1) พอสรรูปเอนโทรปีของสารในแต่ละกรณีได้ดังนี้

ก) เปรียบเทียบเอนโทรปีของสารในสถานะต่าง ๆ จะพบว่าสารในสถานะที่เป็นก๊าซจะมีเอนโทรปีสูงกว่าของเหลว ซึ่งมีเอนโทรปีสูงกว่าของแข็ง

ข) สารที่มีสถานะทางกายภาพอย่างเดียวกัน จะเห็นว่าเอนโทรปีจะเพิ่มขึ้นตามจำนวนอะตอมที่มีอยู่ในสูตร เช่น สารที่มีสูตรซับซ้อนจะมีเอนโทรปีมากกว่าสารที่มีสูตรง่าย ๆ

ค) สารที่แข็งมากจะมีเอนโทรปีต่ำกว่าสารที่แข็งน้อยและสารที่มีมวลมากจะมีเอนโทรปีสูง นอกจากนี้ เอนโทรปีของสารจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เพราะจะทำให้พลังงานจลน์เพิ่มขึ้นเป็นผลให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลน้อยลงและมีอิสระในการเคลื่อนที่มากขึ้น

7.6 กฎข้อสามของเทอร์โมไดนามิกส์ (The Third Law of Thermodynamics)

ธาตุและสารประกอบ ณ.สภาวะมาตรฐานคือ 25°C และ 1 บรรยากาศ จะมีค่าเอนโทรปีไม่เท่ากับศูนย์ ที่เลือกกำหนดที่สถานะนี้ก็เพื่อความสะดวกเท่านั้น แต่ความจริงแล้วที่สถานะนี้สารยังมีการจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบอยู่ ดังนั้นจะต้องเลือกสถานะที่สารมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบจริง ๆ และต้องมีพลังงานน้อยที่สุด จึงจะได้ค่าเอนโทรปีของธาตุเท่ากับศูนย์ ซึ่งทำให้เกิดกฎข้อสามของเทอร์โมไดนามิกส์และกล่าวไว้ว่า “เอนโทรปีของสารบริสุทธิ์ ธาตุหรือสารประกอบในรูปผลึกแบบสมบูรณ์ (perfect crystal) ณ อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ (K) มีค่าเท่ากับศูนย์”

จากการกำหนดสภาวะในกฎข้อสามของเทอร์โมไดนามิกส์ ทำให้หาค่าของเอนโทรปีของธาตุและสารประกอบได้ทุกอุณหภูมิ เช่น การคำนวณหาค่า ΔS ระหว่างอุณหภูมิ T กับอุณหภูมิศูนย์องศาเคลวิน ทำได้โดยคำนวณจากสูตร (7.18) คือ

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_T - S_0 \\ &= \int_0^T \frac{dq_{\text{rev}}}{T}\end{aligned}$$

เมื่อ S_T คือ เอนโทรปีของสารที่อุณหภูมิ T

S_0 คือ เอนโทรปีของสารที่อุณหภูมิศูนย์องศาเคลวิน

จากกฎข้อสามของเทอร์โมไดนามิกส์ ได้ว่า $S_0 = 0$

$$\therefore \Delta S = S_T = \int_0^T \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

เนื่องจากความดันคงที่ จะได้ $dq_{rev} = nC_p dT$

$$\therefore \Delta S = S_T = \int_0^T nC_p dT/T \quad \dots\dots\dots(7.36)$$

การอินทิเกรตสมการ (7.36) ทำได้ไม่ถนัดนัก เพราะ C_p ของสารมักจะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ เมื่อสมมติให้ T เป็นอุณหภูมิของก๊าซ นั่นคือจะมีการเปลี่ยนแปลงสถานะของสารจากของแข็งไปเป็นก๊าซ โดยแบ่งขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

$$\begin{aligned} \Delta S = S_T = & \int_0^{T_f} \frac{n C_p (\text{ของแข็ง})}{T} dT + \frac{n \Delta H_{fus}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{n C_p (\text{ของเหลว})}{T} dT \\ & + \frac{n \Delta H_{vap}}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{n C_p (\text{ก๊าซ})}{T} dT \quad \dots\dots\dots(7.37) \end{aligned}$$

เมื่อเทอมแรกคือค่าเอนโทรปี (S) ในช่วงที่เป็นผลึก (ของแข็ง) ที่มีอุณหภูมิตั้งแต่ศูนย์องศาเคลวินถึงจุดหลอมเหลว (T_f) เทอมสองเป็นเอนโทรปีจากการหลอมเหลว เทอมสามเป็นค่า S ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่จุดหลอมเหลวจนถึงจุดเดือด T_b เทอมสี่เป็นเอนโทรปีของการกลายเป็นไอและเทอมที่ห้าเป็นเอนโทรปีของก๊าซที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก T_b ไปยังอุณหภูมิ T ใด ๆ

7.7 เอนโทรปีมาตรฐาน (Standard Entropies)

การคำนวณค่าเอนโทรปีของสารที่อุณหภูมิต่าง ๆ ทำได้โดยอาศัยกฎข้อสามและสม (7.37) โดยทั่วไปนิยมค่า S ที่ความดัน 1 บรรยากาศ ณ.อุณหภูมิ 298.15 K และค่า S ที่ได้แทนด้วยสัญลักษณ์ $S_{298.15}^\circ$ หรือ S°

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS) ของปฏิกิริยาเคมีสามารถคำนวณได้ เช่น พิจารณาปฏิกิริยาต่อไปนี้



การคำนวณค่า ΔS สำหรับปฏิกิริยานี้ที่อุณหภูมิ 298.15 K จะต้องหาจาก $S_{298.15}^\circ$ ของสารต่าง ๆ ที่อยู่ในปฏิกิริยา

$$\text{เนื่องจาก } \Delta S = S (\text{สารผลิตภัณฑ์}) - S (\text{สารตั้งต้น})$$

$$> = [cS_{298.15}^{\circ}(C) + dS_{298.15}^{\circ}(D)] - [aS_{298.15}^{\circ}(A) + bS_{298.15}^{\circ}(B)]$$

หรือเขียนเป็นสมการทั่วไปได้ว่า

$$\Delta S^{\circ} = \sum_p n_p S^{\circ} (\text{สารผลิตภัณฑ์}) - \sum_R n_R S^{\circ} (\text{สารตั้งต้น}) \quad \dots(7.38)$$

- เมื่อ \sum_p เป็นผลรวมของสารผลิตภัณฑ์
 \sum_R เป็นผลรวมของสารตั้งต้น
 ΔS° เป็นการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐาน
 S° เป็นเอนโทรปีของสารที่สภาวะมาตรฐาน

แบบฝึกหัดสำหรับบทที่ 7

7.1 เครื่องจักรชนิดหนึ่งเมื่อได้รับความร้อน 2000 จูล เครื่องจักรจะทำงานพร้อมทั้งคายความร้อนออกมา 1300 จูล จงคำนวณหาประสิทธิภาพของเครื่องจักรดังกล่าว

7.2 จงคำนวณหาประสิทธิภาพสูงสุดของเครื่องจักรความร้อนชนิดหนึ่งที่ทำงานโดยอาศัยแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิ 125°C และ 25°C

7.3 ก. จงคำนวณหาประสิทธิภาพของเครื่องจักรที่ทำงานระหว่างแหล่งความร้อนของฮีเลียมเหลว ซึ่งเดือดที่ 4 K และไฮโดรเจนเหลวเดือดที่ 20 K

ข. ถ้าต้องการให้เครื่องจักรมีประสิทธิภาพเท่ากับในข้อ (7.3 ก) เครื่องจักรจะต้องทำงานระหว่างแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิสูงถึง 1500 K จงคำนวณหาอุณหภูมิของแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิต่ำ

7.4 จงคำนวณ ΔS ถ้าอุณหภูมิของก๊าซอุดมคติ 1 โมล เพิ่มจาก 100 K ไปเป็น 300 K และกำหนดให้ C_V ของก๊าซเท่ากับ $3R/2$ ในกรณี

ก. ขบวนการแบบไอโซคอร์ริก

ข. ขบวนการแบบไอโซบาริก

7.5 จงคำนวณ ΔS ของการกลายเป็นไอของเบนซิน เมื่อเบนซินมีจุดเดือดที่ 353 K และความร้อนของการกลายเป็นไอมีค่าเท่ากับ 30.75 กิโลจูลต่อโมล

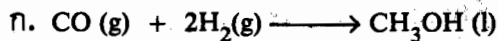
7.6 จงคำนวณ ΔS เมื่อ 1 โมลของก๊าซอุดมคติขยายตัวแบบไอโซเทอร์มอล จนได้ปริมาตรเป็น 2 เท่าของปริมาตรเริ่มต้น

7.7 จงคำนวณ ΔS ในการเปลี่ยนสถานะของก๊าซอุดมคติ 1 โมล เมื่อเปลี่ยนจากอุณหภูมิ 0°C และความดัน 2 บรรยากาศ ไปเป็นอุณหภูมิ -40°C และความดัน 0.4 บรรยากาศ เมื่อกำหนดให้ C_V เท่ากับ $3R/2$

7.8 ถ้ามีภาชนะ 2 ใบ ซึ่งมีขนาดเท่ากัน ใบหนึ่งบรรจุ 28 กรัมของไนโตรเจน อีกใบหนึ่งบรรจุ 32 กรัมของออกซิเจน กำหนดให้ภายในภาชนะทั้งสองมีอุณหภูมิและความดันเหมือนกัน เมื่อต่อภาชนะทั้งสองเข้าด้วยกันจะเกิดปรากฏการณ์ของการแพร่ จงคำนวณ ΔS ที่เกิดขึ้นเมื่อกำหนดให้ไนโตรเจนและออกซิเจนเป็นก๊าซอุดมคติ

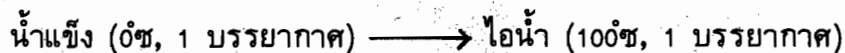
7.9 ถ้าหนึ่งโมลของก๊าซอุดมคติบรรจุอยู่ในภาชนะขนาด 1 ลิตร ที่อุณหภูมิ 25°ซ เมื่อเกิดการขยายตัวอย่างอิสระเข้าสู่ภาชนะที่ว่างเปล่าอีกใบหนึ่งที่มีขนาดเท่ากัน จนกระทั่งได้ปริมาตรสุดท้ายเป็น 2 ลิตร จงคำนวณหา W , q , ΔH และ ΔS ของขบวนการดังกล่าว

7.10 จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมาตรฐานที่ 25°ซ ของปฏิกิริยาต่อไปนี้



7.11 ก) จงคำนวณ ΔS เมื่อให้ความร้อนกับ 1 โมลของ H_2O ทำให้น้ำมีอุณหภูมิเปลี่ยนจาก 0°ซ ไปเป็น 100°ซ ภายใต้ความดันที่คงที่ กำหนดให้ C_p มีค่าเท่ากับ 75.312 จูลต่อองศาเซลวินต่อโมล

ข) จงคำนวณ ΔS สำหรับการเปลี่ยนสถานะ



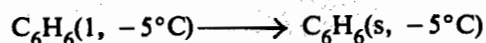
กำหนดให้ จุดหลอมเหลวของน้ำแข็งมีอุณหภูมิเท่ากับ 0°ซ

ความร้อนแฝงของการหลอมเหลวเท่ากับ 6.009 กิโลจูลต่อโมล

อุณหภูมิ 100°ซ คือจุดเดือด

ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอเท่ากับ 40.656 กิโลจูลต่อโมล

7.12 จงคำนวณ ΔS_{univ} ของขบวนการ



กำหนดให้ ที่อุณหภูมิ 5°ซ มีค่าต่าง ๆ ดังนี้

ΔH_{fus} ของ $\text{C}_6\text{H}_6 = 9.916 \text{ kJ/mol}$

$C_p\text{(l)}$ ของ $\text{C}_6\text{H}_6 = 126.77 \text{ J/K.mol}$

$C_p\text{(s)}$ ของ $\text{C}_6\text{H}_6 = 122.59 \text{ J/K.mol}$

7.13 ขวดแก้วเทอร์มอสใบหนึ่งภายในบรรจุน้ำแข็ง 5 กรัมที่มีอุณหภูมิ -5°ซ เมื่อเติมน้ำจำนวน 20 กรัมที่มีอุณหภูมิ 25°ซ ลงในขวดแก้วเทอร์มอส

ก. จงหาอุณหภูมิสุดท้ายที่สภาวะสมดุลระหว่างน้ำกับน้ำแข็งในขวดแก้วเทอร์มอสใบนั้น

ข. จงคำนวณ ΔS และแสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงสถานะของน้ำและน้ำแข็งในขวดแก้วเทอร์มอสใบนี้สามารถเกิดขึ้นได้เอง

กำหนดให้ ΔH_{fus} ของน้ำเท่ากับ 6.009 kJ/mol

C_p (น้ำแข็ง) เท่ากับ 36.40 J/K.mol

C_p (น้ำ) เท่ากับ 75.31 J/K.mol

7.14 จงคำนวณ q , W , ΔE และ ΔS

ก. เมื่อ 1 โมลของก๊าซอุดมคติขยายตัวแบบผันกลับได้ที่ไม่มีการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม โดยเริ่มต้นที่ 300 K และ 1 บรรยากาศ ไปเป็น 0.5 บรรยากาศ

ข. เมื่อก๊าซอุดมคติในข้อ ก. ขยายตัวแบบเอดิอแบติกที่สภาวะเริ่มต้น 300 K และ 1 บรรยากาศ ด้านกับความดันคงที่ซึ่งมีค่าเท่ากับความดันสุดท้ายที่ก๊าซอุดมคติขยายตัวคือ 0.5 บรรยากาศ