บทที่ 4
กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 และข้อที่ 3

กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 เป็นกฎที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างงานกล (W) กับความร้อน (Q) ของระบบ กล่าวคือ เน้นให้ทราบว่าปริมาณงานกลเท่าใดที่จะทำให้เกิดความร้อนจำนวนนั้น และในทางตรงข้ามความร้อนจำนวนเท่าใดจึงจะทำให้เกิดงานกลจำนวนนั้น อีกประการหนึ่งแสดงให้ทราบถึงกฎการทรงพลังงาน ตรงที่ว่าพลังงานไม่มีการสร้างขึ้นหรือสูญหายไป มีแต่การเปลี่ยนจากพลังงานรูปหนึ่งไปเป็นพลังงานอีกรูปหนึ่ง ตามกฎข้อที่หนึ่งไม่มีข้อกำหนดของทิศทางการไหลของความร้อนและงาน วัฏจักรใดก็ตาม มีการถ่ายเทความร้อนออกจากระบบมีค่าเท่ากับงานที่ใส่ให้แก่ระบบ วัฏจักรนั้นก็เป็นไปตามกฎข้อที่หนึ่ง วัฏจักรที่เป็นไปตามกฎข้อที่หนึ่งอาจเกิดขึ้นจริงหรือไม่ก็ได้ ตัวอย่างเช่น เมื่อขับรถขึ้นเขาแห่งหนึ่งต้องใช้น้ำมันไปจำนวนหนึ่ง ถ้าใช้กฎข้อที่หนึ่งมาพิจารณาเมื่อปล่อยให้รถไหลลงจากเขา น้ำมันที่ใช้ไปก็ควรจะได้กลับคืนมา ตามทางปฏิบัติแล้วเหตุการณ์ดังกล่าวเป็นไปไม่ได้ ตัวอย่างที่ยกมาแสดงเป็นตัวอย่างง่าย ๆ ตัดสินได้ทันทีว่าเป็นไปได้หรือไม่

4.1 กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 (the second law of thermodynamics)

ลองพิจารณาเหตุการณ์ที่ได้จากการสังเกตจากการทดลองดังต่อไปนี้

1. นำวัตถุร้อนมาแตะสัมผัสกับวัตถุที่เย็นกว่า วัตถุร้อนจะมีอุณหภูมิลดลง พลังงานจากวัตถุร้อนจะไปเพิ่มให้กับวัตถุที่เย็นกว่าจนกระทั่งพลังงานทั้งหมดคงที่ นั่นคือความร้อนจะไหลจากที่มีอุณหภูมิสูงไปยังที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า แต่ไม่สามารถกลับไปสู่สภาวะเดิมได้

2. เมื่อนำก๊าซ 2 อย่างใส่ในภาชนะที่ป้องกันการแลกเปลี่ยนพลังงาน (isolated chamber) ก๊าซทั้งสองจะผสมกันจนไม่สามารถแยกออกได้

3. เมื่อประจุแบตเตอรี่ให้กระแสไฟฟ้ากับตัวต้านทาน จะได้พลังงานออกมาจำนวนหนึ่ง แต่ในทางกลับกันจะเกิดขึ้นไม่ได้ นั่นคือให้พลังงานความร้อนกับตัวต้านทานแล้วแบตเตอรี่จะให้กระแสไฟฟ้าออกมา

4. ไม่สามารถสร้างเครื่องจักรหรือเครื่องมือซึ่งทำงานอย่างต่อเนื่องโดยได้รับความร้อนจากแหล่งพลังงานเดี่ยวแล้วป้อนงานออกมาด้วยปริมาณดังกล่าว

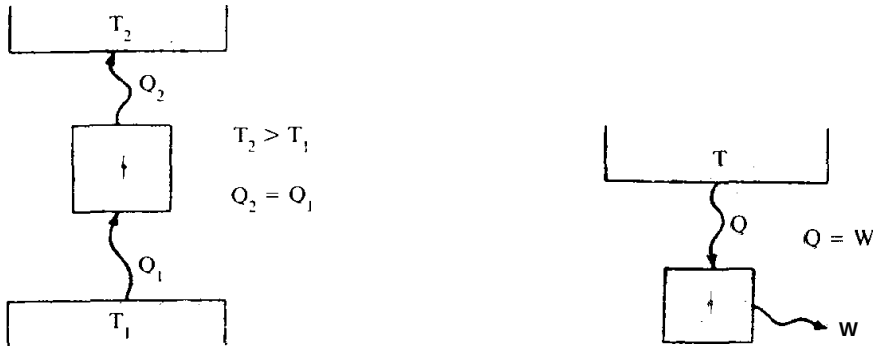
เหตุการณ์เหล่านี้จะเป็นไปตามกฎข้อที่หนึ่ง หรือกฎการทรงพลังงาน ค่าพลังงานภายในยังคงที่และการเปลี่ยนแปลงจะเป็นเช่นนั้นเสมอ

ถ้าพิจารณาใหม่โดยคิดให้การเปลี่ยนแปลงผันกลับกับเหตุการณ์ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น จะเห็นว่ากระบวนการเปลี่ยนแปลงผันกลับเหล่านี้เกิดขึ้นไม่ได้ ทั้ง ๆ ที่พลังงานภายในของระบบมีค่าคงที่ (เพราะให้เป็นระบบโดดเดี่ยวไม่แลกเปลี่ยนพลังงานกับสิ่งแวดล้อม) นั่นคือไม่ขัดกับกฎข้อที่หนึ่ง ดังนั้นแสดงว่ากฎข้อที่หนึ่งเพียงกฎเดียวยังไม่เพียงพอสำหรับการอธิบายการเปลี่ยนแปลงทางอุณหพลศาสตร์จะต้องมีกฎเพิ่มขึ้นอีก แต่ต้องไม่ใช่กฎที่ได้จากกฎข้อที่หนึ่ง และเป็นกฎที่บ่งบอกถึง**ทิศทาง** (direction) ซึ่งกระบวนการของระบบโดดเดี่ยวเกิดขึ้นได้ กฎใหม่นี้เรียกว่า **กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่** 2 (second law of thermodynamics) ซึ่งได้จากการสังเกตจากการทดลองเช่นเดียวกับกฎข้อที่หนึ่ง

เอนโทรปีเป็นคุณสมบัติอีกตัวหนึ่ง ซึ่งเกิดขึ้นหลังจากกฎข้อที่สอง ก่อนที่จะกล่าวถึงที่มาและคุณสมบัติของเอนโทรปี จะได้กล่าวถึงกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 ซึ่ง แบ่งออกเป็น 2 ข้อย่อย และข้อความในกฎข้อที่สองเป็นข้อความที่มีความหมายทางลบ เหตุการณ์ที่เกิดขึ้นแล้วไม่ขัดกับความหมายของข้อความดังกล่าวก็ถือว่าเหตุการณ์นั้นไม่ขัดกับกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 สาระสำคัญของกฎข้อนี้ได้มีหลายคนสรุปไว้ต่าง ๆ กัน จะพิจารณาเพียง 2 คน ซึ่งต่างก็มีหลักการคล้าย ๆ กันดังต่อไปนี้

1. **เคลาซิอุส (Clausius Statement)** กล่าวว่า **เป็นไปไม่ได้ที่จะสร้างเครื่องจักรที่ทำงานเป็นวัฏจักรด้วยกระบวนการที่รับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิต่ำกว่า แล้วถ่ายเทความร้อนดังกล่าวให้แหล่งอุณหภูมิที่สูงกว่า** ดังรูปที่ 4.1 ก.

2. **เคลวิน–พลางค์ (Kelvin-Planck Statement) หรือเคลวิน** กล่าวว่า **เป็นไปไม่ได้ที่จะสร้างเครื่องจักรซึ่งทำงานเป็นวัฏจักรโดยรับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิเดี่ยวแล้วเปลี่ยนเป็นงานทั้งหมด** ดังรูปที่ 4.1 (ข)



ก. เคลาซิอุส ข. เคลวิน

รูปที่ 4.1 ไดอะแกรมของกระบวนการที่เป็นไปไม่ได้ของกฎข้อที่สอง

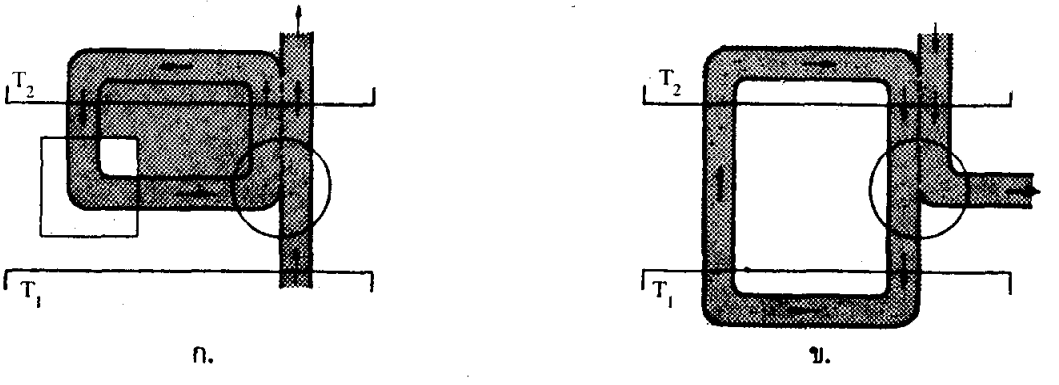
ข้อความที่หนึ่ง (เคลาซิอุส) ของกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 ใช้สำหรับเครื่องทำความเย็น เครื่องทำความเย็นรับงานเข้าสู่ระบบ แล้วรับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิต่ำ (ที่อีวาพอเรเตอร์) ขณะเดียวกันก็ถ่ายเทความร้อนให้แหล่งอุณหภูมิสูง (ที่คอนเดนเซอร์) เครื่องทำความเย็นจะทำงานด้วยกระบวนการดังกล่าวซึ่งไม่ขัดกับกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 ถ้าหาก **เราคิดสร้างเครื่องโดยไม่ต้องใช้งาน โดยรับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิต่ำแล้วถ่ายเทให้แหล่งอุณหภูมิสูงเท่านั้น เครื่องดังกล่าวจะเป็นไปไม่ได้เพราะขัดกับกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2**

ข้อความที่สอง (เคลวิน-พลางค์) ของกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 ใช้สำหรับเครื่องจักรความร้อน ในทางปฏิบัติเครื่องจักรความร้อนรับพลังงานจากแหล่งอุณหภูมิสูงมาเปลี่ยนให้เป็นงานโดยมีความร้อนบางส่วนที่ต้องถ่ายเทให้กับสิ่งแวดล้อม ตราบใดที่เครื่องจักรความร้อนมีกระบวนการทำงานดังกล่าวก็ไม่ขัดกับกฎข้อที่สอง แต่ถ้าเมื่อใดที่คิดสร้างเครื่องจักรซึ่งรับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิสูงเพียงแหล่งเดียว แล้วเปลี่ยนให้เป็นงานทั้งหมดโดยไม่มีความร้อนถ่ายเทให้กับสิ่งแวดล้อม ย่อมเป็นไปไม่ได้ (เพราะถ้ามีเครื่องจักรความร้อนประเภทที่รับความร้อนแล้วเปลี่ยนเป็นงานทั้งหมด เครื่องจักรจะมีประสิทธิภาพความร้อนถึง 100% ซึ่งเป็นไปไม่ได้) เพราะไม่ขัดกับกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2

การพิจารณาว่าระบบใดมีกระบวนการทำงาน ขัดกับกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 หรือไม่ ให้ทำดังนี้ คือ ก่อนอื่นให้เขียนไดอะแกรมการทำงานของระบบ แล้วดูลักษณะการทำงานว่าขัดกับกฎข้อที่สองหรือไม่ เช่น ระบบมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับแหล่งความร้อนมากกว่าหนึ่งแห่งแล้วให้งานออกมา ลักษณะนี้จะไม่ขัดกับกฎข้อที่สอง

เครื่องจักรที่ทำงานเป็นวัฏจักรโดยรับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิเดี่ยว แล้วเปลี่ยนเป็นงานทั้งหมด เรียกว่า **เครื่องจักรเคลื่อนที่แบบเพอเพจชวลชนิดที่สอง** (perpetual inotion machine of the second kind) **ซึ่งประกอบด้วย เครื่องจักรความร้อนและปั๊มความร้อน** เครื่องจักรชนิดนี้มีผู้คิดสร้างขึ้นและกล่าวอ้างว่า ถ้านำเครื่องจักรนี้ไปใช้กับเรือเดินสมุทรแล้ว เรือจะวิ่งไปได้โดยใช้พลังงานจากมหาสมุทรเพียงอย่างเดียว ถ้านำกฎข้อที่หนึ่งมาพิจารณาเพียงข้อเดียว การทำงานของเครื่องจักรดังกล่าวเป็นไปได้ ไม่ขัดกับกฎข้อที่หนึ่ง แต่ถ้านำความรู้สึกพื้นฐาน (common sense) มาประกอบการพิจารณา จะเห็นว่าเครื่องจักรจะทำงานไม่ได้ เพราะถ้าเป็นไปได้แล้วเรือเดินสมุทรควรเดินทางไปได้รอบโลกโดยเพียงดูดพลังงานจากมหาสมุทรมาใช้เท่านั้น หรือนอกจากนี้อาจมีคนสร้างโรงไฟฟ้าขึ้นโดยใช้เครื่องจักรความร้อนดังกล่าวในทะเลโดยนำพลังงานจากทะเลมาผลิตงานสำหรับเครื่องกำเนิดไฟฟ้า (generator) เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าออกมา จะเห็นว่าเป็นไปไม่ได้ ซึ่งขัดกับกฎข้อที่สอง ดังนั้นเครื่องจักรที่กล่าวถึงกฎข้อที่สองจึงมีลักษณะว่า **เป็นไปไม่ได้ที่จะมีเครื่องจักรเคลื่อนที่แบบเพอเพจชวลชนิดที่สอง**

กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 ทั้ง 2 ข้อย่อยมีความเท่าเทียมกัน (equivalent) เราสามารถพิสูจน์ได้โดยสร้างสถานการณ์ที่ขัดกับข้อความหนึ่ง แล้วจะพบว่าผลของมันจะไปขัดกับอีกข้อความหนึ่งเสมอ ดังต่อไปนี้



รูปที่ 4.2 การพิสูจน์ความเท่าเทียมกันของกฎข้อที่สองของเคลาซิอุสและเคลวิน

สมมติว่าเรามีเครื่องจักรความร้อนที่ทำงานเป็นวัฏจักรให้ขัดกับกฎข้อที่สองของเคลวิน คือ รับความร้อนจากแหล่งเดี่ยวที่อุณหภูมิคงที่แล้วเปลี่ยนเป็นงานทั้งหมด เราสามารถนำงานที่ได้จากเครื่องจักรนี้ (รูปสี่เหลี่ยมของรูปที่ 4.2 ก.) ไปเดินตู้เย็น (วงกลม) ถ้าเป็นตู้เย็นความร้อนที่ถ่ายเทเข้าสู่ระบบซึ่งมาจากแหล่งอุณหภูมิต่ำจะมีค่าน้อยกว่าความร้อนที่ออกจากระบบไปสู่แหล่งอุณหภูมิสูง ความร้อนบางส่วนจากแหล่งอุณหภูมิสูงจะไหลกลับเข้าไปในเครื่องจักรนี้อีกอย่างสม่ำเสมอ แล้วกลายไปเป็นงานไปเดินตู้เย็นต่อไป ดังนั้นเราจะเห็นความร้อนไหลจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำไปสู่แหล่งที่มีอุณหภูมิสูง ผลจึงทำให้ขัดกับกฎข้อที่สองของเคลาซิอุส

ในทำนองเดียวกัน ถ้าเราให้ความร้อนถ่ายเทอย่างสม่ำเสมอจากแหล่งอุณหภูมิต่ำไปสู่แหล่งอุณหภูมิสูง ซึ่งให้ขัดกับกฎข้อที่สองของเคลาซิอุส (ดังรูปที่ 4.2 ข.) (รูปท่อด้านซ้ายมือ) เราสามารถจะเดินเครื่องระหว่างแหล่งความร้อนทั้งสองได้ จากประสิทธิภาพของเครื่องจักร มันจะรับความร้อนไว้มากกว่าที่จะปล่อยออกไป ถ้าเราให้เครื่องจักรปล่อยความร้อนออกไปด้วยอัตราเดียวกันกับที่ให้ความร้อนไหลออกจากแหล่งอุณหภูมิต่ำไปสู่แหล่งอุณหภูมิสูง และให้ความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิสูงที่มากพอที่จะเปลี่ยนเป็นงาน ระบบนี้จะทำงานได้อย่างต่อเนื่อง และเราจะเห็นจากภายนอกว่า ความร้อนจะถ่ายเทออกจากแหล่งเดี่ยวแล้วเปลี่ยนไปเป็นงานทั้งหมด ซึ่งผลก็จะขัดกับกฎข้อที่สองของเคลวิน ดังนั้นข้อความของกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 ทั้ง 2 ข้อความจึงมีความเท่าเทียมกัน

4.2 ประสิทธิภาพของเครื่องจักรผันกลับ (efficiencies of reversible engines)

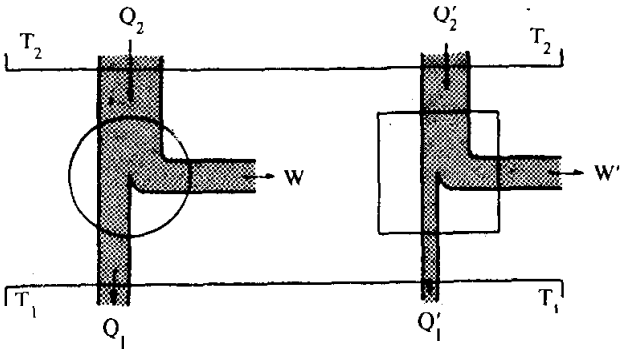
เราจะพิสูจน์ถึงหลักสำคัญ 2 ประการ เกี่ยวกับกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 ในเรื่องประสิทธิภาพของเครื่องจักรผันกลับ ดังนี้

1. ไม่มีเครื่องจักรความร้อนใด ๆ ที่ทำงานเป็นวัฏจักรระหว่าง 2 แหล่งความร้อนด้วยกัน (ซึ่งต่างมีอุณหภูมิคงที่) จะมีประสิทธิภาพมากกว่าเครื่องจักรผันกลับซึ่งทำงานระหว่าง 2 แหล่งความร้อนดังกล่าวนั้น

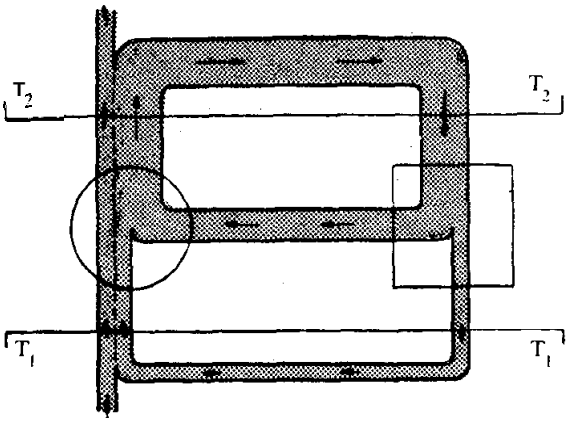
2. ความจักรผันกลับทั้งหลายที่ทำงานระหว่าง 2 แหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิคงที่จะต้องมีประสิทธิภาพอย่างเดียวกัน (เท่ากัน)

คำว่า เครื่องจักรผันกลับ มีความหมายว่าเป็นเครื่องจักรที่ดูดความร้อนที่อุณหภูมิหนึ่งแล้วปล่อยความร้อนออกที่อุณหภูมิหนึ่ง (ซึ่งมีอุณหภูมิต่างกัน) จะเป็นเครื่องจักรคาร์โนต์ และวัฏจักรของมันประกอบด้วยอุณหภูมิคงที่ 2 ครั้ง และความร้อนคงที่ 2 ครั้ง

การพิสูจน์ข้อความทั้ง 2 ข้อ ก็คือ แสดงให้เห็นว่า ถ้าไม่เป็นจริงก็จะขัดกับกฎข้อที่สองของเคลาซิอุสหรือเคลวิน



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.3 การพิสูจน์เกี่ยวกับประสิทธิภาพของเครื่องจักรผันกลับ

ดูรูปที่ 4.3 ก. (รูปซ้ายมือ) วงกลมแทนเครื่องจักรผันกลับซึ่งทำงานระหว่าง 2 แหล่งอุณหภูมิ คือ T_2 และ T_1 เครื่องจักรดูดความร้อน Q_2 จากแหล่งอุณหภูมิ T_2 และปล่อยความร้อน Q_1 ให้กับแหล่งอุณหภูมิ T_1 และได้งาน $W = Q_2 - Q$, (Q_2 และ Q_1 มีเครื่องหมายบวกทั้งคู่) เครื่องจักรผันกลับนี้มีประสิทธิภาพ 50%

รูปทางขวามือ จะเห็นสี่เหลี่ยมซึ่งแทนเครื่องจักรสมมติซึ่งมีประสิทธิภาพมากกว่าเครื่องจักรผันกลับ ให้เป็น 75% เราสมมติให้เครื่องจักรทั้งสองทำงานให้เราได้งานเท่า ๆ กัน (หมายถึงงานต่อหนึ่งวัฏจักร) เมื่อเครื่องจักรสมมติมีประสิทธิภาพมากกว่าเครื่องจักรผันกลับ มันจะดูดความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิสูงได้น้อยกว่าและปล่อยความร้อนให้แหล่งอุณหภูมิต่ำได้น้อยกว่าด้วย (เปรียบเทียบกับเครื่องจักรผันกลับ)

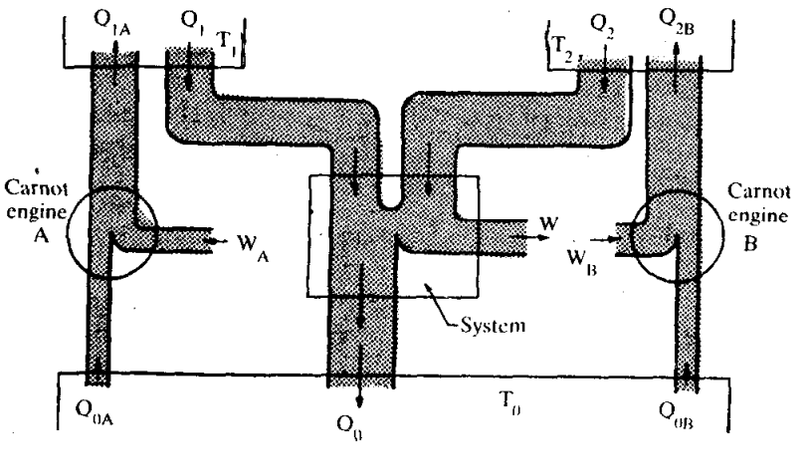
ถ้าให้เครื่องจักรผันกลับเปลี่ยนทิศทางย้อนกลับโดยค่าต่าง ๆ ยังคงเดิม แล้วนำไปต่อกับเครื่องจักรสมมติ จะได้รูปที่ 4.3 ข. เครื่องจักรผันกลับ (วงกลม) จะทำงานแบบตู้เย็น เราจะเห็นเครื่องจักรทำงานด้วยตัวเองและผลก็คือ ความร้อนไหลออกจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำไปสู่แหล่งที่มีอุณหภูมิสูง ซึ่งก็ขัดกับกฎข้อที่สองของเคลาซิอุส ดังนั้นประสิทธิภาพของเครื่องจักรสมมติจะมากกว่าเครื่องจักรผันกลับไม่ได้

ถ้าเราสมมติให้เครื่องจักร 2 เครื่อง เป็นเครื่องจักรผันกลับซึ่งมีประสิทธิภาพต่างกันทำงานอยู่ระหว่าง 2 แหล่งอุณหภูมิ เครื่องจักรที่มีประสิทธิภาพมากกว่าอีกเครื่องหนึ่งมันจะทำงานเป็นเครื่องจักรขับดันเครื่องจักรที่มีประสิทธิภาพน้อยกว่าให้ทำงานเป็นตู้เย็น เราก็จะได้ไดอะแกรมดังรูปที่ 4.3 ข. เช่นกัน ซึ่งก็จะขัดกับกฎข้อที่สอง ดังนั้นเครื่องจักรผันกลับเครื่องหนึ่งจะมีประสิทธิภาพมากกว่าเครื่องจักรผันกลับอีกเครื่องหนึ่งไม่ได้ นั่นคือทั้งสองเครื่องต้องมีประสิทธิภาพเท่ากันหรือมีประสิทธิภาพอย่างเดียวกัน

4.3 เอนโทรปี (entropy)

4.3.1 การไม่เท่ากันของเคลาซิอุส (Clausius inequality) เป็นความสัมพันธ์ของอุณหภูมิของแหล่งความร้อนต่าง ๆ กับปริมาณความร้อนที่ไหลเข้าหรือไหลออกจากแหล่งความร้อนเหล่านั้น ซึ่งสารทำงานเป็นกระบวนการวัฏจักรมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับแหล่งความร้อนเหล่านั้นด้วย เพื่อความสะดวกเราจะพิจารณาแหล่งความร้อน 3 แห่ง ซึ่งมีอุณหภูมิ T_0, T_1 และ T_2 ดังแสดงในรูปที่ 4.4 รูปสี่เหลี่ยมจะแทนระบบ (system) ซึ่งก็คือเครื่องจักรใด ๆ ที่สามารถจะดูดหรือคายความร้อนพร้อม ๆ กับมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร กระบวนการที่เกิดขึ้นในระบบอาจจะผันกลับหรือไม่ก็ได้

พิจารณากระบวนการในระบบซึ่งเป็นวัฏจักรปิด เพื่อว่าสภาวะสุดท้ายกับสภาวะเริ่มต้นจะได้เป็นสภาวะเดียวกัน ให้ Q_0, Q_1, Q_2 เป็นปริมาณความร้อนที่แลกเปลี่ยนระหว่างระบบกับแหล่งความร้อน และ W เป็นงานสุทธิที่ได้จากระบบ ตามรูปจะเห็นว่าระบบดูดความร้อนจากแหล่งความร้อน อุณหภูมิ T_2 และ T_1 และคายความร้อนให้แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_0 พร้อมกับได้งาน W



รูปที่ 4.4 การไม่เท่ากันของเคลาซิอุส

เพื่อที่จะใช้กฎข้อที่สองของเคลาซิอุสและเคลวินในการเปรียบเทียบ จะได้เพิ่มเครื่องจักรคาร์โนต์ 2 เครื่อง เข้าไปทำงานระหว่างคู่ของแหล่งความร้อนซึ่งจะเป็นตู้เย็น ดังแสดงในรูปที่ 4.4 เครื่องจักรคาร์โนต์ A ให้ความร้อน Q_{1A} ที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_1 ซึ่งมีปริมาณความร้อนเท่ากับ Q_1 จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_1 เครื่องจักร A ดูดความร้อน Q_{0A} จากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_0 และทำงาน W_A ให้เครื่องจักร ในทำนองเดียวกันเครื่องจักรคาร์โนต์ B ให้ความร้อน Q_{2B} ที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_2 ซึ่งมี $Q_{2B} = Q_2$ เครื่องจักรดูดความร้อน Q_{0B} จากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_0 และทำงาน W_B ให้เครื่องจักร ดังนั้นจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_2 ด้วย

เมื่อเครื่องทำงานเป็นวัฏจักรจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_1 และ T_2 แต่จะมีการเปลี่ยนแปลงที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_0 และระบบ นั่นคือจะมีความร้อนไหลเข้าหรือไหลออกจากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_0 .(ความร้อนอาจเพิ่มขึ้นหรือสูญเสียไปบ้าง) และระบบได้งาน $W = (W_A + W_B)$ ระบบอาจได้งานเพิ่มขึ้นหรือสูญเสียงาน

เราทราบจากกฎข้อที่หนึ่งที่กล่าวว่า ความร้อนสุทธิที่ไหลออกจากแหล่งความร้อนมีค่าเท่ากับงานสุทธิที่ได้จากระบบ หรือความร้อนสุทธิที่ไหลเข้าสู่แหล่งความร้อนจะเท่ากับงานสุทธิที่ให้กับระบบ

กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1

$$\Delta U = Q - W$$

ในที่นี้ $\Delta U = O$

$$\therefore Q = W$$

จากรูปเราพิจารณาเฉพาะแหล่งอุณหภูมิ T_0 และระบบ จะได้ว่าค่าสุทธิ Q เท่ากับค่าสุทธิ W ซึ่งจะขัดกับกฎข้อที่สองของเคลวิน ดังนั้นถ้าจะไม่ให้ขัดกับกฎข้อที่สองแล้ว **แหล่งความร้อนต้องได้ความร้อนเพิ่มขึ้น** และระบบสูญงานไป ยกเว้นว่าจะไม่มีทั้งการเพิ่มและการสูญเสียทั้ง 2 อย่าง นั่นคือความร้อน Q_0 ต้องมากกว่าผลรวมของความร้อน $(Q_{0A} + Q_{0B})$ หรือถ้าใช้ลิมิตแล้วต้องเท่ากัน

เครื่องหมายของ Q : Q เป็น + เมื่อความร้อนไหลเข้าสู่ระบบ (หรือไหลออกจากแหล่งความร้อน)

Q เป็น - เมื่อความร้อนไหลออกจากระบบ (หรือไหลเข้าสู่แหล่งความร้อน)

ความร้อนสุทธิที่ไหลออกจากแหล่งอุณหภูมิ T_0 คือ $Q_0 + Q_{OA} + Q_{0B}$ แต่กฎข้อที่สองต้องการให้แหล่งอุณหภูมิมีความร้อนเพิ่มขึ้น มิใช่สูญเสียความร้อนไป ดังนั้นผลรวมของ $Q_0 + Q_{0A} + Q_{0B}$ จะมีค่าเป็นลบหรือในกรณีของลิมิตจะมีค่าเป็นศูนย์ ดังสมการ

$$Q_0 + Q_{0A} + Q_{0B} \leq 0 \qquad \text{.....4.1}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{Q_{1A}}{T_1} + \frac{Q_{0A}}{T_0} &= 0 \\ \text{และ} \qquad Q_{1A} + Q_1 &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{.....4.2}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{Q_{2B}}{T_2} + \frac{Q_{0B}}{T_0} &= 0 \\ \text{และ} \qquad Q_{2B} + Q_2 &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{. . 4.3}$$

ตามรูปจะเห็นว่า Q_1, Q_2, Q_{0A} และ Q_{0B} เป็นบวก (+) ส่วน Q_0, Q_{1A}, Q_{2B} เป็นลบ (-) ดังนั้น

$$Q_{0A} = T_0\left(\frac{Q_1}{T_1}\right)$$

$$Q_{0B} = T_0\left(\frac{Q_2}{T_2}\right)$$

แทนค่า Q_{0A} และ Q_{0B} ลงในสมการ (4.1) จะได้

$$Q_0 + T_0\left(\frac{Q_1}{T_1}\right) + T_0\left(\frac{Q_2}{T_2}\right) \leqq 0$$

$$\therefore \frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqq 0 \qquad \text{.....4.4}$$

ถ้าเพิ่มจำนวนเครื่องจักรคาร์โนต์อย่างเพียงพอแล้ว กระบวนการในระบบซึ่งมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับแหล่งความร้อนจำนวนใด ๆ ก็จะสามารถจัดการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างแหล่งความร้อนเดี่ยวกับแหล่งทำงาน (work reservoir) ได้ ดังนั้นจะได้

$$\Sigma \frac{Q}{T} \leqq 0 \qquad \text{.....4.5}$$

เมื่อแหล่งความร้อนมีจำนวนมากเป็นอนันต์ ระบบอาจแลกเปลี่ยนความร้อนด้วยปริมาณน้อย ๆ สมการ (4.5) จึงเขียนในรูปของอินทิเกรดได้ดังนี้

$$\int \frac{đQ}{T} \leqq 0 \qquad \text{.....4.6}$$

สมการ (4.5) และ (4.6) คือ **การไม่เท่ากันของเคลาซิอุส** ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความร้อนที่ดูดเข้าหรือคายออกของแหล่งความร้อนจำนวนหนึ่งกับอุณหภูมิของแหล่งความร้อนเหล่านั้น เมื่อสารทำงานอยู่ในกระบวนการวัฏจักรใด ๆ เป็นแบบผันกลับหรือไม่ผันกลับ

อุณหภูมิต่าง ๆ คิดจากแหล่งความร้อนเท่านั้น ไม่ใช่อุณหภูมิของระบบ ตัวอย่างต่อไปนี้จะแสดงถึงการไม่เท่ากันของเคลาซิอุส มีดังนี้คือ

1. พิจารณาความร้อนไหลผ่านตัวนำจากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_2 ไปยังแหล่งที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_1 ในกรณีนี้ไม่มีระบบเข้ามาเกี่ยวข้องนอกจากตัวนำความร้อน Q_2 และ Q_1 ซึ่งมีค่าเท่ากันแต่เครื่องหมายต่างกัน ให้ $T_2 = 400K$, $Q_2 = 800$ จูล และ $T_1 = 200K$, $Q_1 = -800$ จูล

$$\text{ดังนั้น } \Sigma \frac{Q}{T} = \frac{800}{400} + \frac{(-800)}{200}$$

$$= 2 - 4$$

$$\therefore \Sigma \frac{Q}{T} = -2 \qquad \text{จูลต่อองศา}$$

นั่นคือ $\Sigma \frac{Q}{T}$ **มีค่าน้อยกว่าศูนย์**

2. พิจารณาเครื่องจักรความร้อนทำงานอยู่ระหว่างแหล่งความร้อนอุณหภูมิ 400K และ 200K ประสิทธิภาพของเครื่องจักรคาร์โนต์เท่ากับ 50% ถ้าให้เครื่องจักรนี้มีประสิทธิภาพเพียง 25% (น้อยกว่าประสิทธิภาพของเครื่องจักรคาร์โนต์) $Q_2 = 800$ จูล จะได้งาน = 200 จูล และ $Q_1 = 600$ จูล เครื่องจักรนี้ก็จะเป็นระบบ

เราจะได้

$$\Sigma \frac{Q}{T} = \frac{800}{400} + \frac{(-600)}{200}$$

$$= 2 - 3$$

$$= -1 \quad \text{จูลต่อองศา}$$

นั่นคือ $\Sigma \frac{Q}{T}$ ยังคงน้อยกว่าศูนย์

3. ถ้าเครื่องจักรคาร์โนต์ทำงานระหว่างแหล่งความร้อนอุณหภูมิ 400K และ 200K มีประสิทธิภาพ 50% แล้วมี $Q_2 = 800$ จูล และ $Q_1 = 400$ จูล ดังนั้น

$$\Sigma \frac{Q}{T} = \frac{800}{400} + \frac{(-400)}{200}$$

$$= 2 - 2$$

$$= 0$$

ในกรณีนี้ $\Sigma \frac{Q}{T}$ เป็นศูนย์

4.3.2 ที่มาของเอนโทรปี การไม่เท่ากันข่องเคลาซิอุสนั้นไม่ได้กำหนดว่าระบบจะเป็นวัฏจักรผันกลับหรือไม่ผันกลับ คราวนี้ให้วัฏจักรเป็นแบบผันกลับ และให้ระบบเคลื่อนที่ในทิศทางที่สวนกัน โดยมี $đQ_1$ เป็นความร้อนที่ไหลเข้าสู่ระบบที่จุด ๆ หนึ่งในวัฏจักรแรก และ $đQ_2$ เป็นความร้อนเช่นกัน ไหลเข้าสู่ระบบที่จุดเดิม ในวัฏจักรที่สองซึ่งสวนทางกับวัฏจักรแรก จะได้ว่า

$$đQ_1 = -đQ_2 \qquad \text{.....4.7}$$

ถ้าวัฏจักรเป็นแบบผันกลับ **อุณหภูมิของระบบ**ขณะที่แลกเปลี่ยนความร้อนกับแหล่งความร้อนก็คือ**อุณหภูมิของแหล่งความร้อนนั่นเอง**เราจึงสามารถเขียนการไม่เท่ากันของเคลาซิอุสสำหรับ 2 วัฏจักรนี้ได้ คือ

วัฏจักรแรก $\oint \frac{(đQ)_1}{T} \leq 0$

วัฏจักรที่สอง $\oint \frac{(đQ)_2}{T} \leq 0$ 4.8

เราใช้ $\oint$ หมายถึงการอินทิเกรดครบวัฏจักร สมการ (4.6) จะเขียน $\oint$ ไม่ได้เพราะไม่ใช่กระบวนการวัฏจักรแต่เพียงเลี่งไปที่แหล่งความร้อน

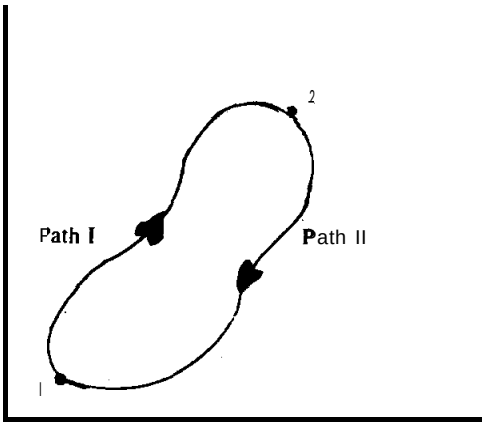
จากสมการ (4.7) และ (4.8) จะได้

$$\oint \frac{(đQ)_I}{T} \leqq 0, \quad -\oint \frac{(đQ)_I}{T} \leqq 0 \qquad \text{.....4.9}$$

ใน (4.9) จะเห็นว่าระบบซึ่งมีวัฏจักรผันกลับ ทั้ง 2 ค่าจะเป็นจริงได้ต่อเมื่อใช้เครื่องหมายเท่ากับเท่านั้น ดังนั้นเขียนได้ว่า

$$\oint_{rev} \frac{đQ}{T} = 0 \qquad \text{.....4.10}$$

เราจะได้ความสำคัญมาก คือ เมื่อระบบทำงานเป็นวัฏจักรผันกลับมีความร้อน đQ ไหลเข้าหรือออกจากจุดใด ๆ ของระบบเมื่อหารด้วยอุณหภูมิที่จุดนั้น ผลบวกของ $\frac{đQ}{T}$ ทั้งหมดจะเท่ากับศูนย์



รูปที่ 4.5 วัฏจักรผันกลับ

พิจารณาวัฏจักรผันกลับใด ๆ ตามรูปจุด 1 และจุด 2 เป็นจุดที่อยู่บนเส้นโค้งปิด การอินทิเกรดรอบเส้นโค้งปิด (ครบรอบ) สามารถเขียนได้เป็นผลบวกของอินทิเกรดใน 2 เส้นทาง คือ เส้นทางที่หนึ่ง (จากจุด 1 ไปยังจุด 2) และเส้นทางที่สอง (จากจุด 2 ไปยังจุด 1) โดยใช้สมการ (4.10) จะได้ว่า

$$\oint_{rev} \frac{đQ}{T} = 0$$

$$= I\int_1^2 \frac{đQ}{T} + II\int_2^1 \frac{đQ}{T}$$

$$\therefore I\int_1^2 \frac{đQ}{T} = -II\int_2^1 \frac{đQ}{T} \qquad \text{.....4.11}$$

ถ้าเส้นทางที่สอง (จากจุด 2 ไปยังจุด 1) ให้มีทิศทางสวนทางกับทิศทางเดิม (จากจุด 1 ไปยังจุด 2) เราจะได้วัฏจักรแบบผันกลับ เส้นทางที่สองเขียนใหม่ได้ว่า

$$II\int_2^1 \frac{đQ}{T} = -II\int_1^2 \frac{đQ}{T}$$

ดังนั้น สมการ (4.11) **จึงเป็น**

$$I\int_1^2 \frac{đQ}{T} = II\int_1^2 \frac{đQ}{T} \qquad \text{.....4.12}$$

เนื่องจากเส้นทางที่หนึ่งและเส้นทางที่สองเป็นเส้นทางผันกลับ การอินทิเกรดจากจุด 1 ไปยังจุด 2 ของทั้ง 2 เส้นทางผันกลับจึงมีค่าเท่ากันดังสมการ (4.12) ฉะนั้นจึงสรุปได้ว่า $\int_1^2 \frac{đQ}{T}$ **ใด ๆ จะไม่ขึ้นกับเส้นทางที่เชื่อมระหว่างจุด 1 และจุด 2 (แต่จะขึ้นอยู่กับตำแหน่งของสภาวะ) ดังนั้นอินทิเกรดจึงเป็นฟังก์ชันมีค่าเท่ากับผลต่างของโคออดิเนต ณ ตำแหน่งของสภาวะ ฟังก์ชันนี้เรียกว่า เอนโทรปี** (entropy) **แทนด้วย S ในทางคณิตศาสตร์** $\frac{đQ}{T}$ **เป็น exact differential ของฟังก์ชัน S ของสภาวะของระบบ แทนด้วย dS ดังนั้น**

$$\int_1^2 \frac{đQ}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 \qquad \text{.....4.13}$$

$$\therefore \frac{đQ}{T} = dS \qquad \text{.....4.14}$$

เอนโทรปีได้ถูกเสนอขึ้นเป็นครั้งแรกโดยเคลาซิอุส และเป็นปริมาณที่สำคัญปริมาณหนึ่งในทางอุณหพลศาสตร์ เอนโทรปีเป็นคุณสมบัติเอ็กซเทนซีฟ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีขึ้นกับสภาวะเริ่มแรกและสภาวะสุดท้ายของระบบของอุณหพลศาสตร์เท่านั้น สมการ (4.13) ใช้คำนวณผลต่างของเอนโทรปีระหว่าง 2 สภาวะเท่านั้น ส่วนสมการ (4.14) เป็นสมการของกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 ในเทอมของเอนโทรปี

หน่วยของเอนโทรปี คือ จูลต่อเคลวิน (ในหน่วยเอสไอ)

มีสิ่งที่ควรรู้เกี่ยวกับเอนโทรปี ดังนี้

1. เอนโทรปีของระบบจะใช้ได้เมื่อสภาวะสมดุลเท่านั้น

2. การเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีหรือผลต่างของเอนโทรปี หาได้จากสมการ (4.13) และใช้สำหรับกระบวนการผันกลับเท่านั้น จะเป็นแบบใดก็ได้

3. **เอนโทรปีของระบบที่สภาวะสมดุลจะเป็นฟังก์ชันของสภาวะของระบบเท่านั้น** และไม่ขึ้นกับเหตุการณ์ในอดีต เอนโทรปีสามารถเขียนเป็นฟังก์ชันของตัวแปรอุณหพลศาสตร์ของระบบ เช่น ความกดดันกับอุณหภูมิหรือความกดดันกับปริมาตร

4. **สำหรับกระบวนการผันกลับไม่ได้** เราสามารถคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบจากสภาวะสมดุลหนึ่งไปยังสภาวะสมดุลอื่นได้มีหลายวิธี คือ

4.1 ใช้สมการ (4.13) สำหรับกระบวนการผันกลับระหว่างสภาวะเริ่มต้นกับสภาวะสุดท้าย

4.2 ถ้ามีตารางของเอนโทรปีที่สภาวะต่าง ๆ เช่น ตารางของไอน้ำ ก็อ่านค่าเอนโทรปีที่สภาวะสุดท้ายจากตาราง แล้วนำมาหักออกจากสภาวะอื่น ๆ

4.3 ถ้าเราทราบสมการของเอนโทรปีว่าเป็นฟังก์ชันของตัวแปรอุณหพลศาสตร์ของระบบ เราก็คำนวณหาเอนโทรปีที่สภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้าย แล้วนำมาหักออกจากกัน

ทั้งข้อ 4.2 และ 4.3 อาจใช้กับกระบวนการผันกลับ

ค่าจำเพาะเอนโทรปี (s) หาได้จาก

$$s = \frac{S}{m}$$

และ

$$s = \frac{S}{n}$$

4.3.3 การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในกระบวนการผันกลับ (entropy changes in reversible process) เมื่อกระบวนการผันกลับใด ๆ เปลี่ยนจากสภาวะ 1 ไปเป็นสภาวะ 2 เอนโทรปีจำเพาะที่เปลี่ยนไป คำนวณได้จากสมการ (4.13) ดังนี้

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{đq}{T}$$

ก. สำหรับ**กระบวนการผันกลับเมื่อความร้อนคงที่** จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี เนื่องจากความร้อนที่ดูดเข้าในกระบวนการเป็นศูนย์ ($đq = 0$) ดังนั้น $\Delta s = 0$ บางทีเรียกว่า **isentropic** หมายความว่า **กระบวนการผันกลับเมื่อความร้อนคงที่ที่มีเอนโทรปีคงที่**

ข. สำหรับ**กระบวนการผันกลับเมื่ออุณหภูมิคงที่** จะได้

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \frac{1}{T} \int đq_T = \frac{q_T}{T}$$

ตัวอย่างทั่ว ๆ ไปสำหรับกระบวนการผันกลับเมื่ออุณหภูมิคงที่ คือ การเปลี่ยนสถานะที่**ความกดดันคงที่ ซึ่งระหว่างนั้นอุณหภูมิก็คงที่ด้วย ในการเปลี่ยนสถานะ (อุณหภูมิคงที่)** q_T

ก็คือความร้อนของการเปลี่ยนสถานะ (l) จะได้

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \frac{l}{T}$$

ค. สำหรับ**กระบวนการเมื่อปริมาตรคงที่** เราได้ $\bar{d}q = c_v dT_v$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT_v}{T}$$

ง. สำหรับกระบวนการเมื่อความกดดันคงที่ เราได้ $\bar{d}q = c_p dT_p$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT_p}{T}$$

ระบบเดิมมีอุณหภูมิ T_1 สามารถทำให้มีอุณหภูมิสูงขึ้นเป็น T_2 ได้โดยนำไปสัมผัสกับแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_2 กระบวนการเช่นนี้ ไม่ใช่แบบผันกลับแน่นอน เนื่องจากส่วนต่าง ๆ ของระบบมีอุณหภูมิแตกต่างกันมาก และอุณหภูมิก็ต่างกันมากระหว่างระบบกับแหล่งความร้อนด้วย การที่จะให้ได้ผลในตอนท้ายเหมือนกับกระบวนการผันกลับ จะต้องใช้แหล่งความร้อนเป็นจำนวนมาก ดังได้กล่าวถึงแล้วในบทที่หนึ่ง

ตัวอย่าง จงหาค่าที่เพิ่มขึ้นของเอนโทรปีจำเพาะของน้ำ เมื่อต้มน้ำแข็งอุณหภูมิ 200K ไปเป็นไอน้ำที่อุณหภูมิ 400K ที่ความกดดันคงที่ 1 บรรยากาศ โดยกำหนดให้

c_p น้ำแข็ง = 2.09×10^3 จูลต่อกิโลกรัม-องศา
c_p น้ำ = 4.18×10^3 จูลต่อกิโลกรัม-องศา
c_p ไอน้ำ = 2.09×10^3 จูลต่อกิโลกรัม-องศา
$l_{12}(273K)$ = 3.34×10^5 จูลต่อกิโลกรัม
$l_{23}(373K)$ = 22.6×10^5 จูลต่อกิโลกรัม

1. ต้มน้ำแข็งจากอุณหภูมิ 200K ให้ละลายจนมีอุณหภูมิ 273K กระบวนการนี้ได้เอนโทรปีเพิ่มขึ้น ดังนี้

$$\Delta s_1 = \int_{T_a}^{T_b} c_p \frac{dT}{T} = \int_{200}^{273} c_p \text{ (น้ำแข็ง)} \frac{dT}{T}$$

$$= c_p \ln \frac{273}{200} = 2.09 \times 10^3 \times \ln \frac{273}{200}$$

$$= 651 \quad \textbf{จูลต่อกิโลกรัม-องศา}$$

2. เมื่อน้ำแข็งละลาย มีการเปลี่ยนสถานะได้เอนโทรปีเพิ่มขึ้น

$$\Delta s_2 = \frac{l_{12}}{T} = \frac{3.34 \times 10^5}{273}$$

$$= 1230 \qquad \text{จูลต่อกิโลกรัม-องศา}$$

3. เมื่อต้มน้ำจากอุณหภูมิ 273K ให้มีอุณหภูมิ 373K จะได้เอนโทรปีเพิ่มขึ้นเป็น

$$\Delta s_3 = c_p \text{ (น้ำ)} \ln \frac{373}{273}$$

$$= 4.18 \times 10^3 \times \ln \frac{373}{273}$$

$$= 1310 \qquad \text{จูลต่อกิโลกรัม-องศา}$$

4. มีการเปลี่ยนสถานะของน้ำจากของเหลวกลายเป็นไอที่ 373K ได้เอนโทรปีเพิ่มขึ้น

$$\Delta s_4 = \frac{l_{23}}{T}$$

$$= \frac{22.6 \times 10^5}{373}$$

$$= 6060 \qquad \textbf{จูลต่อกิโลกรัม-องศา}$$

5. เมื่อต้มน้ำให้กลายเป็นไอที่อุณหภูมิ 400K เอนโทรปีเพิ่มขึ้นคือ

$$\Delta s_5 = c_p \text{ (ไอน้ำ)} \ln \frac{400}{373}$$

$$= 2.09 \times 10^3 \times \ln \frac{400}{373}$$

$$= 146 \qquad \text{จูลต่อกิโลกรัม-องศา}$$

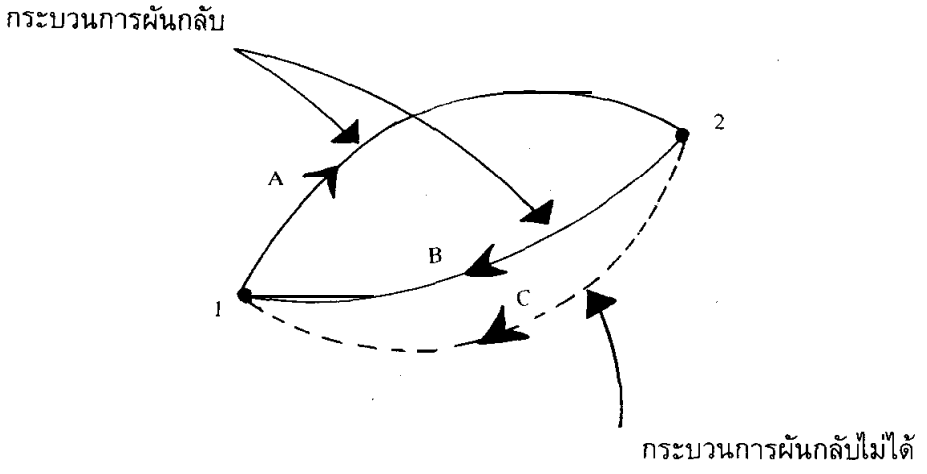
ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของระบบ จะได้

$$\Delta s \text{ ทั้งหมด} = \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3 + \Delta s_4 + \Delta s_5$$

$$= 651 + 1230 + 1310 + 6060 + 146$$

$$= 9397 \qquad \text{จูลต่อกิโลกรัม-องศา}$$

4.3.4 การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในกระบวนการผันกลับไม่ได้ (entropy changes in irreversible process)



รูปที่ 4.6 การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบอุณหพลศาสตร์

รูปนี้แสดงระบบอุณหพลศาสตร์ซึ่งวัฏจักรเป็นกระบวนการผันกลับ A และ B และวัฏจักรซึ่งเป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ A และ C โดยใช้สมการการไม่เท่ากันของเคลาซิอุส จะได้ว่า

สำหรับกระบวนการผันกลับ

$$\oint_{rev} \frac{đQ}{T} = \int_{1A}^{2A} \left(\frac{đQ}{T}\right)_{rev} + \int_{2B}^{1B} \left(\frac{đQ}{T}\right)_{rev} = 0$$

สำหรับกระบวนการผันกลับไม่ได้

$$\oint \frac{đQ}{T} = \int_{1A}^{2A} \left(\frac{đQ}{T}\right)_{rev} + \int_{2C}^{1C} \left(\frac{đQ}{T}\right)_{irr} < 0$$

ลบสมการหลังจากสมการแรกได้

$$\int_{2B}^{1B} \left(\frac{đQ}{T}\right)_{rev} \geq \int_{2C}^{1C} \left(\frac{đQ}{T}\right)_{irr}$$

กระบวนการผันกลับ B จะได้

$$\int_{2B}^{1B} dS = \int_{2B}^{1B} \left(\frac{đQ}{T}\right)_{rev}$$

$$\therefore \int dS \geq \int \frac{đQ}{T}$$

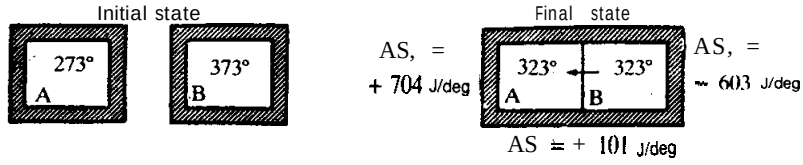
$$\text{หรือ } dS \geq \frac{đQ}{T}$$

$$\text{หรือ } S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{đQ}{T} \qquad \text{.....4.15}$$

สมการ (4.15) ใช้เครื่องหมายเท่ากับ เมื่อสภาวะ 1 ⟶ 2 เป็นกระบวนการผันกลับ และใช้เครื่องหมายมากกว่า เมื่อสภาวะ 1 ⟶ 2 เป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ และ Q จะเป็นลบเมื่อความร้อนไหลออกจากระบบ และ Q เป็นบวกเมื่อความร้อนไหลเข้าสู่ระบบ

ให้เราคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบในกระบวนการผันกลับไม่ได้ สมมติว่าเรามีวัตถุที่มีอุณหภูมิต่างกัน 2 อย่าง นำวัตถุทั้งสองมาแตะสัมผัสกันในภาชนะที่ป้องกันการถ่ายเทความร้อน จนได้สมดุลความร้อน การเปลี่ยนแปลงลักษณะนี้เป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ ดังนั้นจึงใช้สมการ $\int \frac{đQ}{T} = 0$ ไม่ได้ ต้องใช้วิธีการตามข้อ 4 ใน 4.1 หาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีโดยใช้สมการ (4.13) ดูตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่าง ให้พิจารณากระบวนการในการผสมน้ำ 1 กิโลกรัม ที่อุณหภูมิ 373K (100°C) กับน้ำ 1 กิโลกรัม ที่อุณหภูมิ 273K (0°C) จนมีอุณหภูมิสมดุลสุดท้าย โดยมี c_p คงที่ จะได้น้ำรวมกัน 2 กิโลกรัม มีอุณหภูมิผสม 323K (50°C)



รูปที่ 4.7 (ก) กระบวนการผันกลับไม่ได้

น้ำ 1 กิโลกรัม ที่อุณหภูมิ 273K ทำให้ร้อนขึ้นจนได้อุณหภูมิ 323K จะมีเอนโทรปีเพิ่มขึ้นดังนี้

$$\Delta S_A = 1 \times 4.18 \times 10^3 \times \ln \frac{323}{273}$$

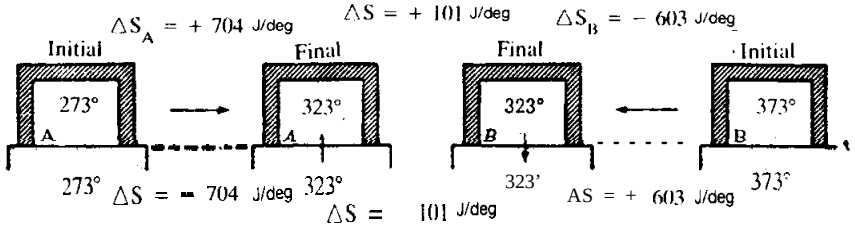
$$= + 704 \qquad \text{จูล/องศา}$$

น้ำ 1 กิโลกรัม ที่อุณหภูมิ 373K ทำให้เย็นลงจนมีอุณหภูมิ 323K เช่นกัน จะมีเอนโทรปีลดลง คือ

$$\Delta S_B = 1 \times 4.18 \times 10^3 \times \ln \frac{323}{373}$$

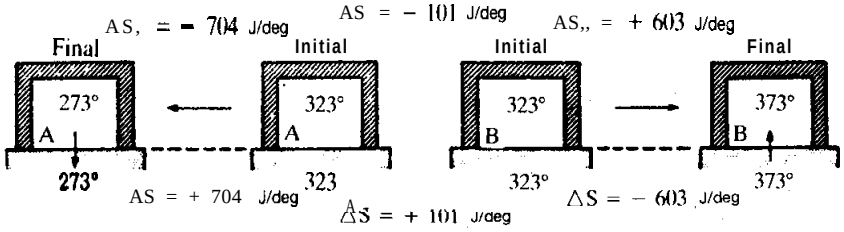
$$= - 603 \qquad \text{จูล/องศา}$$

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของน้ำ = 704 – 603 = 101 จูล/องศา นั่นคือเอนโทรปีของน้ำเพิ่มขึ้น 101 จูล/องศานี้จะเป็นกระบวนการผันกลับ ซึ่งจะเท่ากับเอนโทรปีของน้ำที่เพิ่มขึ้นในการผสมน้ำซึ่งเป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้



รูปที่ 4.7 (ข) แสดงกระบวนการผันกลับ

เราสามารถทำให้สภาวะสุดท้ายเป็นแบบผันกลับ โดยใช้แหล่งความร้อนเป็นจำนวนมากในการเปลี่ยนแปลงความร้อน โดยเปลี่ยนอุณหภูมิไปครั้งละน้อย ๆ เท่ากับ dT ตั้งต้นด้วยการให้ความร้อนกับน้ำ โดยเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 273K ใช้แหล่งความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 273K จนถึงอุณหภูมิ 323K จะได้ว่าเอนโทรปีของน้ำเพิ่มขึ้น ซึ่งเอนโทรปีของแหล่งความร้อนจะลดลง ต่อไปลดความร้อนของน้ำจากอุณหภูมิ 373K (ให้ความเย็นกับน้ำ) จนมีอุณหภูมิ 323K โดยใช้แหล่งความร้อนเช่นเดียวกัน จะได้ว่าเอนโทรปีของน้ำลดลงแต่จะไปเพิ่มให้กับแหล่งความร้อน ดังรูป (ข) ดังนั้นจากสภาวะเริ่มต้นไปจนถึงสภาวะสุดท้ายเราจะได้เอนโทรปีของระบบ (น้ำ) เพิ่มขึ้นคือ + 101 จูล/องศา และเอนโทรปีของแหล่งความร้อนลดลง คือ – 101 จูล/องศา



รูป 4.7 (ค) แสดงกระบวนการผันกลับ

ต่อไปเราเริ่มที่การผสมน้ำ 2 กิโลกรัม ซึ่งเป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ให้เป็นกระบวนการผันกลับ โดยตั้งต้นจากน้ำอย่างละ 1 กิโลกรัม ที่อุณหภูมิเริ่มต้น 323K ใช้แหล่งความร้อนจนทำให้น้ำมีอุณหภูมิ 273K และ 373K ตามลำดับ ตามรูป (ค) จะได้ว่าน้ำที่อุณหภูมิ 323K เย็นลงจนมีอุณหภูมิ 273K เอนโทรปีของน้ำลดลง แต่แหล่งความร้อนมีเอนโทรปีเพิ่มขึ้น และน้ำที่อุณหภูมิ 323K เช่นกัน ทำให้ร้อนขึ้นจนมีอุณหภูมิ 373K เอนโทรปีของน้ำเพิ่มขึ้น แต่เอนโทรปีของแหล่งความร้อนลดลงด้วยปริมาณเท่ากัน ดังรูป (ค) ดังนั้น จากสภาวะเริ่มต้นจนถึงสภาวะสุดท้าย เราจะได้เอนโทรปีของระบบ (น้ำ) ลดลง 101 จูล/องศา แต่จะไปเพิ่มเอนโทรปีของแหล่งความร้อน 101 จูล/องศา

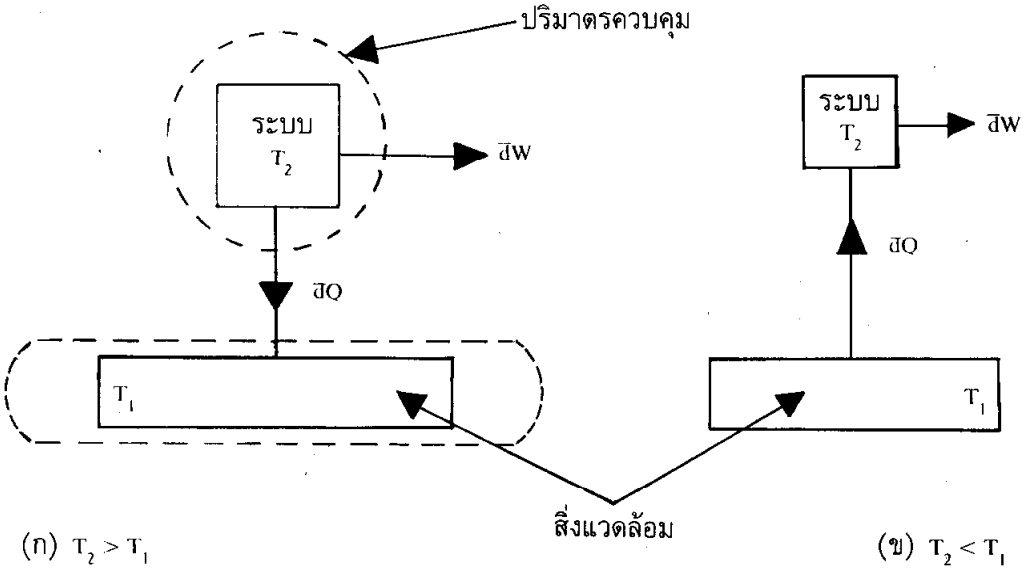
พิจารณารูป 4.7 (ก) และ (ค) แสดงกระบวนการผันกลับไม่ได้แล้วย้อนกลับให้เป็นกระบวนการผันกลับ รูป (ก) เป็นการผสมน้ำ (กระบวนการผันกลับไม่ได้) จะได้เอนโทรปีเพิ่มขึ้น 101 จูล/องศา และเมื่อทำให้กระบวนการกลับไปสู่สภาวะเริ่มต้นตามเดิม ดังรูป (ค) พบว่าเอนโทรปีของระบบ (น้ำ) ลดลง 101 จูล/องศา แต่จะไปเพิ่มให้กับแหล่งความร้อน 101 จูล/องศาเช่นกัน ดังนั้นเมื่อพิจารณารูป (ก) และ (ค) แล้ว เราจะได้ว่า **เอนโทรปีของระบบโดดเดี่ยวจะเพิ่มขึ้นเสมอในกระบวนการผันกลับไม่ได้ (จะได้พิสูจน์ภายหลัง) และเมื่อทำให้กลับไปสู่สภาวะเริ่มแรก (อย่างผันกลับ) แล้ว เอนโทรปีจะถ่ายเทให้กับระบบอื่น ๆ ด้วยปริมาณ (ค่า) ที่เท่ากับเอนโทรปีที่เพิ่มขึ้น**

ส่วนรูป (ข) และ (ค) เป็นกระบวนการผันกลับทั้ง 2 รูป จะพบว่า รูป (ข) เอนโทรปีของระบบ (น้ำ) มีค่าเพิ่มขึ้น 101 จูล/องศา โดยแหล่งความร้อนมีเอนโทรปีลดลง 101 จูล/องศาด้วย และในรูป (ค) ระบบมีเอนโทรปีลดลง 101 จูล/องศา ซึ่งจะไปเพิ่มให้กับแหล่งความร้อนด้วยปริมาณเดียวกัน คือ 101 จูล/องศาเช่นกัน ดังนั้น **ในกระบวนการผันกลับแล้วย้อนกลับไปสู่สภาวะเริ่มแรก ค่าเอนโทรปีของระบบและระบบอื่น ๆ (แหล่งความร้อน) จะไม่เปลี่ยนแปลง (มีค่าเท่ากัน)**

4.3.5 กฎการเพิ่มเอนโทรปี (principle of the increase of entropy) กระบวนการต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นหรือเกิดขึ้นในธรรมชาติ เป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ทั้งสิ้น เราจะพิสูจน์ตามกฎข้อที่สองว่าเอนโทรปีของระบบโดดเดี่ยวจะเพิ่มขึ้นเสมอ

เราทราบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบอื่น ๆ (สิ่งแวดล้อมหรือจักรวาล) ในกระบวนการผันกลับไม่ได้ dS จะมีค่าเป็นบวก ดังนั้นเราจะเห็นว่าในกระบวนการผันกลับไม่ได้นั้น นำไปสู่การเพิ่มของเอนโทรปี ซึ่งรู้จักกันในชื่อของกฎการเพิ่มเอนโทรปี

เราจะพิจารณาการเพิ่มเอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อม ดังได้กล่าวมาแล้ว เมื่อระบบอุณหพลศาสตร์มีการเปลี่ยนแปลงสภาวะ เอนโทรปีของระบบอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงก็ได้ แต่ถ้านำการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อมมารวมกันแล้ว ผลรวมของเอนโทรปีจะเพิ่มขึ้นเสมอ



รูปที่ 4.8 แสดงระบบอุณหพลศาสตร์และสิ่งแวดล้อม

การพิสูจน์ว่าเอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อมเพิ่มขึ้นเสมอ แบ่งออกได้เป็น 2 กรณีด้วยกัน กรณีแรกระบบมีอุณหภูมิสูงกว่าสิ่งแวดล้อม จะเห็นความร้อนไหลออกจากระบบเข้าสู่สิ่งแวดล้อม และกรณีสองสิ่งแวดล้อมมีอุณหภูมิสูงกว่าระบบ ความร้อนจะไหลออกจากสิ่งแวดล้อมเข้าไปยังระบบ ดังรูป 4.8

กรณีแรกระบบมีอุณหภูมิสูงกว่าสิ่งแวดล้อม ดังรูป (ก) $(T_2 > T_1)$ เมื่อใส่ปริมาตรควบคุมรอบระบบ จะได้

$$dS_{\text{ระบบ}} \geq -\frac{đQ}{T_2}$$

ใส่ปริมาตรควบคุมสิ่งแวดล้อม จะได้

$$dS_{\text{สิ่งแวดล้อม}} \geq \frac{đQ}{T_1}$$

$$\therefore\ dS_{\text{ระบบ}} + dS_{\text{สิ่งแวดล้อม}} \geq -\frac{đQ}{T_2} + \frac{đQ}{T_1}$$

$$\geq đQ\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$\because T_2 > T_1$ ดังนั้น $\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$ ต้องมากกว่า 0

นั่นคือ $dS_{ระบบ} + dS_{สิ่งแวดล้อม} \geq 0$ 4.16

กรณีสอง สิ่งแวดล้อมมีอุณหภูมิสูงกว่าระบบ ดังรูป (ข) $(T_2 < T_1)$ ใส่ปริมาตรควบคุมรอบระบบจะได้

$$dS_{ระบบ} \geq \frac{đQ}{T_2}$$

ใส่ปริมาตรควบคุมสิ่งแวดล้อม จะได้

$$dS_{สิ่งแวดล้อม} \geq -\frac{đQ}{T_1}$$

$$\therefore dS_{ระบบ} + dS_{สิ่งแวดล้อม} \geq \frac{đQ}{T_2} + \left(-\frac{đQ}{T_1}\right)$$

$$\geq đQ\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

$\because T_1 > T_2$ ดังนั้น $\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$ ต้องมากกว่า 0

นั่นคือ $dS_{ระบบ} + dS_{สิ่งแวดล้อม} \geq 0$

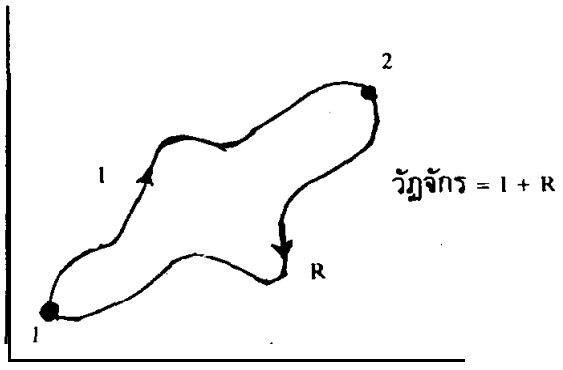
จากการพิสูจน์ทั้ง 2 กรณีให้ผลตรงกัน แสดงว่าผลรวมของเอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อมมีค่าเพิ่มขึ้นเสมอ

สำหรับสมการ (4.16) มีความหมายดังนี้ สำหรับกระบวนการผันกลับให้ใช้เครื่องหมายเท่ากับ แต่ถ้าเป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ใช้เครื่องหมายมากกว่า กระบวนการต่าง ๆ จะเกิดขึ้นได้เฉพาะที่ผลรวมของค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบกับค่า**การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อม** จะมีค่าเป็นบวกหรืออย่างน้อยก็เท่ากับศูนย์แต่จะไม่มีค่าเป็นลบ (ลดลง)

สมการ (4.16) ใช้ได้กับระบบโดดเดี่ยว (ระบบซึ่งแยกออกจากสิ่งแวดล้อมโดยเด็ดขาด) ดังนั้น

$$dS_{ระบบโดดเดี่ยว} \geq 0$$

เมื่อ $dS_{ระบบโดดเดี่ยว}$ คือการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบโดดเดี่ยว



รูปที่ 4.9 วัฏจักรผันกลับไม่ได้

ในรูปที่ 4.9 เป็นวัฏจักรซึ่งประกอบด้วย 2 กระบวนการจากสภาวะ 1 และสภาวะ 2 ดังนี้ จาก 1 $\longrightarrow$ 2 เป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ (คือ I) และจาก 2 $\longrightarrow$ 1 เป็นกระบวนการผันกลับ (คือ R) ทั้งกระบวนการ I และ R จะเป็นวัฏจักร (ครบรอบ) ดังนั้นวัฏจักรจึงเป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ เมื่อใช้การไม่เท่ากันของเคลาซิอุส จะได้ว่า

$$\oint \frac{đQ}{T} < 0$$

หรือเขียนเป็นผลบวกของ 2 กระบวนการ จะได้

$$\int_1^2 \left(\frac{đQ}{T}\right)_I + \int_2^1 \left(\frac{đQ}{T}\right)_R < 0$$

อินทิเกรดในกระบวนการ R จะได้

$$\int_2^1 \left(\frac{đQ}{T}\right)_R = S_1 - S_2$$

$$\therefore \int_1^2 \left(\frac{đQ}{T}\right)_I + (S_1 - S_2) < 0$$

$$\text{หรือ } S_2 - S_1 > \int_1^2 \left(\frac{đQ}{T}\right)_I$$

โดยทั่ว ๆไป เราเขียนว่า

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{đQ}{T} \qquad \text{.....4.17}$$

สมการ (4.17) ถ้าเป็นกระบวนการผันกลับให้ใช้เครื่องหมายเท่ากับ และใช้เครื่องหมายมากกว่าสำหรับกระบวนการผันกลับไม่ได้ สมการ (4.17) เรียกว่า**กฎการเพิ่มเอนโทรปี**

จากสมการ (4.17) ถ้าเป็นกระบวนการเมื่อความร้อนคงที่แล้ว $dQ = 0$

จะเขียนได้ว่า $S_2 - S_1 \geq 0$

ถ้าเป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ที่มีความร้อนคงที่ เอนโทรปีจะต้องเพิ่มขึ้น

นั่นคือ $S_2 - S_1 > 0$

หรือ $S_2 > S_1$

ถ้าเป็นกระบวนการผันกลับที่มีความร้อนคงที่ การเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีจะเป็นศูนย์หรือคงที่ ซึ่งเรารู้จักในชื่อว่า กระบวนการไอเซนโทรปิค

$$S_2 - S_1 = 0$$

$$\therefore S_2 = S_1$$

ดังนั้น สำหรับระบบโดดเดี่ยว เราได้

$$\Delta S_{\text{ระบบโดดเดี่ยว}} \geq 0$$

ซึ่งสรุปได้ว่า **เอนโทรปีสำหรับระบบโดดเดี่ยวในกระบวนการผันกลับไม่ได้ต้องเพิ่มขึ้นเสมอ**และ **เอนโทรปีสำหรับระบบโดดเดี่ยวในกระบวนการผันกลับจะคงที่**

4.4 กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 3 (the third law of thermodynamics หรือ Nernst's Theorem) กล่าวว่า เอนโทรปีของสารบริสุทธิ์ใด ๆ ที่มีความสมดุลทางอุณหพลศาสตร์ จะมีค่าใกล้ศูนย์เมื่ออุณหภูมิสัมบูรณ์เข้าใกล้ศูนย์

สมมติให้อุณหภูมิ T ลดลงจนใกล้ T_0 ขณะเดียวกัน เอนโทรปี S ก็จะมีค่าใกล้ S_0 จากสาระดังกล่าวนำไปสู่ขีดจำกัดของเอนโทรปีของระบบ ดังนั้นกฎข้อที่สามจึงเขียนแทนด้วยสมการ ดังนี้

ขณะที่ $T \rightarrow T_0$, $S \rightarrow S_0$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \quad S = S_0$$

หรือ $$\lim_{T \rightarrow 0K} \quad \Delta S = 0$$

กฎข้อที่สามเป็นการศึกษาค่าเอนโทรปีสัมบูรณ์ ในขณะที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ของระบบมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ หรืออาจกล่าวได้ว่า ถ้าระบบมีอุณหภูมิสัมบูรณ์เท่ากับศูนย์แล้ว เอนโทรปีของระบบจะเท่ากับ S_0

กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 3 มีความสำคัญ เช่น ใช้ในการคำนวณหาเอนโทรปีสัมบูรณ์ของสารใด ๆ ซึ่งจะให้ประโยชน์ในการหาทิศทางของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งนักเคมีจะได้ทำนายสภาวะสมดุลของระบบของปฏิกิริยาเคมี

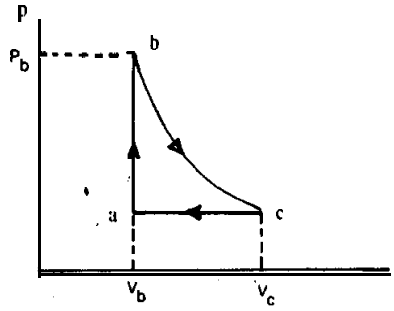
สรุป

กฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 เป็นกฎที่บ่งบอกถึงทิศทาง ซึ่งกระบวนการของระบบโดดเดี่ยวเกิดขึ้นได้ แบ่งออกเป็น 2 ข้อย่อยซึ่งมีความทัดเทียมกัน คือ กฎข้อที่สองของเคลาซิอุสซึ่งมีใจความว่า เป็นไปไม่ได้ที่จะสร้างเครื่องจักรที่ทำงานเป็นวัฏจักรด้วยกระบวนการที่รับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิต่ำกว่าแล้วถ่ายเทความร้อนดังกล่าวให้แหล่งอุณหภูมิสูงกว่า ส่วนกฎข้อที่สองของเคลวินกล่าวว่า เป็นไปไม่ได้ที่จะสร้างเครื่องจักรซึ่งทำงานเป็นวัฏจักร โดยรับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิเดี่ยวแล้วเปลี่ยนเป็นงานทั้งหมด เครื่องจักรแบบนี้เรียกว่า เครื่องจักรเคลื่อนที่แบบเพอเพจชวลชนิดที่สอง ซึ่งเป็นไปไม่ได้ที่จะสร้างเครื่องจักรแบบนี้เพราะ ขัดกับกฎข้อที่สอง ประสิทธิภาพของเครื่องจักรผันกลับสามารถพิสูจน์ได้ทั้ง 2 ข้อ เอนโทรปีเกิดหลังจากกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 2 เคลาซิอุสเป็นผู้ตั้งเอนโทรปี $\Sigma \frac{Q}{T} \leq 0$ หรือ $\int \frac{dQ}{T} \leq 0$ เป็นสมการของการไม่เท่ากันของเคลาซิอุส ซึ่งแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความร้อนของแหล่งความร้อนกับอุณหภูมิ ซึ่งกระบวนการอาจผันกลับหรือผันกลับไม่ได้ ถ้าวัฏจักรเป็นกระบวนการผันกลับ จะได้ $\oint_{rev} \frac{dQ}{T} = 0$ และจะได้ $dS = \frac{dQ}{T}$ ซึ่งเอนโทรปีเป็นคุณสมบัติเอ็กซเทนซีฟ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในกระบวนการผันกลับ สำหรับกระบวนการเมื่อความร้อนคงที่ซึ่งเรียกว่า ไอเซนทรอปิก ส่วน $\Delta s = \frac{q_T}{T}$ และ $\Delta s = \frac{1}{T}$ สำหรับกระบวนการเมื่ออุณหภูมิคงที่ $\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T}$ และ $\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T}$ สำหรับกระบวนการที่มีปริมาตรคงที่ และกระบวนการเมื่อความกดดันคงที่ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของกระบวนการผันกลับไม่ได้นั้น จะได้ว่าในระบบโดดเดี่ยวเอนโทรปีจะเพิ่มขึ้นเสมอ และเมื่อทำให้กลับไปสู่สภาวะเริ่มแรกอย่างผันกลับ เอนโทรปีจะถ่ายเทให้กับระบบอื่น ๆ ด้วยปริมาณที่เท่ากับเอนโทรปีที่เพิ่มขึ้น และเอนโทรปีของระบบโดดเดี่ยวในกระบวนการผันกลับจะคงที่ ซึ่งเป็นกฎการเพิ่มของเอนโทรปี และกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 3 ซึ่งสรุปได้ว่า เมื่อระบบมีอุณหภูมิสัมบูรณ์เท่ากับศูนย์แล้ว เอนโทรปีของระบบจะเท่ากับ S_o

แบบฝึกหัดบทที่ 4

1. นักประดิษฐ์ต้องการที่จะออกแบบเครื่องยนต์ ซึ่งดูดกลืนความร้อน 100,000 บีทียู ที่อุณหภูมิ 400 เคลวิน และคายความร้อน 40,000 บีทียู ที่อุณหภูมิ 200 เคลวิน และทำงานได้ 15 กิโลวัตต์ชั่วโมง ท่านคิดว่าเครื่องยนต์นี้เป็นไปได้หรือไม่
2. เครื่องยนต์คาร์โนต์ดูดกลืนความร้อนที่อุณหภูมิ 100°C และคายความร้อนที่อุณหภูมิ 0°C ถ้าความร้อนที่ดูดกลืนมีค่า 1000 จูล จงหางานที่เครื่องยนต์กระทำ ความร้อนที่ไหลออก และประสิทธิภาพ
3. ถ้าเราต้องการจะเพิ่มประสิทธิภาพของเครื่องยนต์คาร์โนต์ ต่อไปนี้แบบไหนดีกว่า
   ก. เพิ่ม T_2 และให้ T_1 คงที่ไว้
   ข. ลด T_1 และให้ T_2 คงที่ไว้
4. พิสูจน์ทำนองเดียวกับหัวข้อ 4.2 แต่ให้ใช้ตู้เย็น (refrigerator) แทนเครื่องยนต์
5. ตู้เย็นเครื่องหนึ่งมีประสิทธิภาพ (coefficient of performance) เป็นครึ่งหนึ่งของตู้เย็นคาร์โนต์ ทำงานระหว่างแหล่งความร้อนอุณหภูมิ 200 และ 400 เคลวิน โดยดูดความร้อน 600 จูล จากแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ จงหาจำนวนความร้อนที่คายออกให้แหล่งความร้อนอุณหภูมิสูง
6. ตู้เย็นคาร์โนต์ ทำงานระหว่างแหล่งความร้อนอุณหภูมิ 0°C และ 100°C (ก) ถ้าเครื่องดูดความร้อน 1000 จูล จากแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำแล้ว จะคายความร้อนออกเท่าใด ที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิสูง (ข) ประสิทธิภาพมีค่าเท่าใด
7. อุณหภูมิภายในตู้เย็นเครื่องหนึ่งเท่ากับศูนย์องศาเซลเซียส และอุณหภูมิภายในห้องที่ตั้งตู้เย็นมีค่า 25 องศาเซลเซียส ความร้อนจากภายในห้องไหลเข้าตู้เย็น 8×10^6 จูล ทุก 24 ชั่วโมง (ความร้อนจำนวนนี้เพียงพอที่จะหลอมละลายน้ำแข็งได้ 50 ปอนด์) และความร้อนนี้จะต้องถูกปั๊มออกนอกตู้เย็น เพื่อให้ตู้เย็นเย็นคงที่ สมมติว่าเครื่องทำงานแบบตู้เย็นคาร์โนต์ จงหางานเป็นวัตต์ ที่ใช้ในการเดินเครื่องให้ทำงานได้ จากนั้นจงคำนวณหาค่าเงินที่เจ้าของจะต้องเสียเป็นค่างานนี้ต่อ 24 ชั่วโมง (สมมติว่าได้จากไฟฟ้า และมีราคายูนิตหรือกิโลวัตต์ชั่วโมงละ 1 บาท) แล้วลองเปรียบเทียบกับราคาของน้ำแข็ง 50 ปอนด์ (ประมาณ 25 บาท)

8. ก๊าซอุดมคติจำนวน 1 โมล มี $c_v = \frac{3}{2}R$ (monatomic ideal gas) เปลี่ยนแปลงแบบครบรอบ abc ในภาพ ช่วง bc เป็นการขยายตัวย้อนกลับที่มีความร้อนคงที่ ถ้า P_b = 10. atm $V_b = 2m^3$ และ $V_c = 4m^3$ (ก) จงหาความร้อนที่ไหลเข้าและไหลออกจากระบบ และจงหาประสิทธิภาพของวงจรนี้ (ข) จงหาประสิทธิภาพสูงสุดของเครื่องยนต์ที่ทำงานในช่วงอุณหภูมิสูงสุดและต่ำสุดของวงจรนี้



9. ความต้านทาน 20 โอห์ม มีกระแสคงที่ไหลผ่าน 10 แอมแปร์ มีอุณหภูมิคงที่ 27°C โดยการใช้น้ำเย็นไหลผ่าน ในช่วงเวลา 1 วินาที จงหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของ (ก) ความต้านทาน (ข) จักรวาล
10. ความต้านทาน 20 โอห์ม มีฉนวนความร้อนหุ้ม มีกระแสไหลผ่าน 10 แอมแปร์ ในเวลา 1 วินาที อุณหภูมิเริ่มต้นของความต้านทานเป็น 10°C มีมวล 5 g ค่าความร้อนจำเพาะ 850 J/kg -deg (ก) การเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของความต้านทาน และ (ข) การเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของจักรวาล มีค่าเท่าใด
11. น้ำ 1 กิโลกรัม ถูกทำให้ร้อนโดยเตาไฟฟ้าจากอุณหภูมิ 20°C ถึง 80°C จงหาการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของ (ก) น้ำ, (ข) จักรวาล
12. น้ำ 1 กิโลกรัม อุณหภูมิ 280K ผสมกับน้ำ 2 กิโลกรัม อุณหภูมิ 310 K ในภาชนะที่เป็นฉนวนความร้อน จงหาการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของจักรวาล
13. ของเหลวมวล m อุณหภูมิ T_1 ผสมกับของเหลวชนิดเดียวกับมวลสาร เท่ากันอุณหภูมิ T_2 ในภาชนะที่เป็นฉนวนความร้อน จงแสดงว่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของจักรวาล คือ

$$2mc_p \ln \frac{(T_1 + T_2)/2}{T_1 T_2}$$

และพิสูจน์ว่าค่านี้จะต้องเป็นบวก

14. (ก) น้ำ 1 กิโลกรัม อุณหภูมิ 0ºC แตะกับแหล่งความร้อนอุณหภูมิ 100ºC เมื่อน้ำมีอุณหภูมิเท่ากับแหล่งความร้อน จงหาการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของน้ำ, แหล่งความร้อนและจักรวาล

(ข) ถ้าน้ำนั้นถูกทำให้ร้อนจาก 0ºC ไปสู่ 100ºC โดยนำไปแตะกับแหล่งความร้อนอุณหภูมิ 50ºC ก่อน พอน้ำร้อนเป็น 50ºC แล้ว จึงนำไปแตะกับแหล่งความร้อนอุณหภูมิ 100ºC จงหาการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของจักรวาล

(ค) จงอธิบายการทำน้ำให้ร้อนจาก 0°C ไปสู่ 100°C โดยเอนโทรปีของจักรวาลไม่เปลี่ยนแปลง

15. ค่าของ c_p สำหรับสารชนิดหนึ่งเขียนเป็นสมการได้ ดังนี้

$$c_p = a + bT$$

จงหาการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของสาร มวล m ซึ่งร้อนขึ้นจากอุณหภูมิ T_1 ไปเป็น T_2 โดยความกดดันคงที่

16. น้ำ 10 กิโลกรัม อุณหภูมิ 20°C เปลี่ยนเป็นไอน้ำที่อุณหภูมิ 250°C โดยความกดดันคงที่ 1 บรรยากาศ จงหาการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของน้ำ โดยกำหนดให้

c_p (liquid) = 4180 จูล/กิโลกรัม-องศา

c_p (vapor) = $1670 + 0.494T + 1.86 \times 10^6 T^{-2}$ จูล/กิโลกรัม-องศา

l_{23} (ที่ 100°C) = 22.6×10^5 จูล/กิโลกรัม

17. น้ำ 10 กิโลกรัม อุณหภูมิ 20°C เปลี่ยนเป็นน้ำแข็งอุณหภูมิลบ 10°C ที่ความกดดันคงที่ ให้ c_p ของน้ำและน้ำแข็งมีค่าคงที่เท่ากับ 4180 จูล/กิโลกรัม-องศา และ 2090 จูล/กิโลกรัม-องศา ตามลำดับ ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะ l_{12} มีค่า 3.34×10^5 จูล/กิโลกรัม จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของระบบ

เฉลยคำตอบ

1. ไม่ได้, ขัดกับกฎข้อที่สอง
2. 270 จูล, 730 จูล, 27%
3. แบบ ข.
5. 1800 จูล
6. (ก) 1370 จูล (ข) 2.7
7. 8.5 วัตต์, 20 สตางค์
8. (ก) 20.3×10^5 จูล, 15.9×10^5 จูล, 22% (ข) 68%
9. (ก) 0, (ข) 6.7 จูล/องศา
10. (ก) 4.2 จูล/องศา (ข) เท่ากัน
11. (ก) 780 จูล/องศา (ข) เท่ากัน
12. 15 จูล/องศา
14. (ก) 1300 จูล/องศา, – 1120 จูล/องศา, 180 จูล/องศา (ข) 92 จูล/องศา (ค) เปลี่ยนแบบย้อนกลับได้ โดยใช้แหล่งความร้อนจำนวนเป็นอนันต์ ระหว่างอุณหภูมิ 273K และ 373K
15. ma In (T_2/T_1) + mb $(T_2 - T_1)$
16. 7.75×10^4 จูล/องศา
17. all 13.8×10^3 จูล/องศา