บทที่ 4
กฎข้อที่ 2 และข้อที่ 3 ทางอุณหพลศาสตร์

4.1 กฎข้อที่ 2 และขบวนการทางอุณหพลศาสตร์ (The second law and Thermodynamics processes)

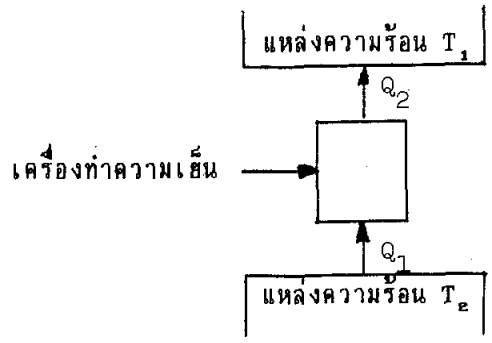
โดยปกติเครื่องยนต์ที่ทำงานโดยใช้พลังงานความร้อนนั้นไม่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงให้เป็นงานได้ทั้งหมด จะต้องมีความร้อนส่วนหนึ่งส่งถ่ายออกมาเป็นไอเสียเสมอ สมมุติว่าเรานำวัตถุที่มีอุณหภูมิสูงมาวางสัมผัสกับวัตถุที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า ความร้อนจะถ่ายเทจากวัตถุที่มีอุณหภูมิสูงไปยังวัตถุที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าเสมอ ซึ่งเราสังเกตได้จากการที่วัตถุที่มีอุณหภูมิสูงลดลงและวัถตุที่มีอุณหภูมิต่ำมีอุณหภูมิสูงขึ้น ไม่มีเลยที่ความร้อนจะถ่ายเทจากวัตถุที่มีอุณหภูมิต่ำไปยังวัตถุที่มีอุณหภูมิสูงได้ในบางระบบสามารถถ่ายเทความร้อนจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำไปยังแหล่งที่มีอุณหภูมิสูงได้ เช่น เครื่องทำความเย็น แต่เครื่องทำความเย็นก็ไม่สามารถทำงานตามลำพังได้ต้องอาศัยพลังงานไฟฟ้าจากภายนอกป้อนเข้าไปในระบบทำความเย็นด้วยเสมอ

จากตัวอย่างที่ยกมากล่าวข้างต้นตามกฎการทรงพลังงานจะเห็นว่าถ้ามีเครื่องยนต์ชนิดหนึ่งสามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนทั้งหมดที่ได้จากจุดระเบิดของเชื้อเพลิงไปเป็นงานได้ทั้งหมดก็จะผิดกฎการทรงพลังงานหรือตามกฎข้อที่ 1 ทางอุณหพลศาสตร์วัตถุที่มีอุณหภูมิต่ำจะเสียความร้อนให้กับวัตถุอุณหภูมิสูงก็ไม่ผิดไปจากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์เช่นเดียวกัน ดังนั้นจะเห็นได้ว่า กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ไม่เพียงพอที่จะอธิบายสภาพการเปลี่ยนแปลงทางอุณหพลศาสตร์ได้ จึงต้องมีกฎใหม่ที่จะใช้บ่งบอกปรากฏการณ์หรือขบวนการทางธรรมชาติใดๆ ที่จะเกิดขึ้นได้ กฎใหม่นี้เรียกว่า ~~กฎข้อที่ 2 ทาง~~อุณหพลศาสตร์ (The Second law of thermodynamics)

กฎข้อที่ 2 ทางอุณหพลศาสตร์มีผู้กล่าวไว้หลายคนและหลายหลักการแต่ที่มีหลักการคล้ายๆ กันและที่นิยมมี 2 คนคือ Clausius Statement และ Kelvin-planck Statement

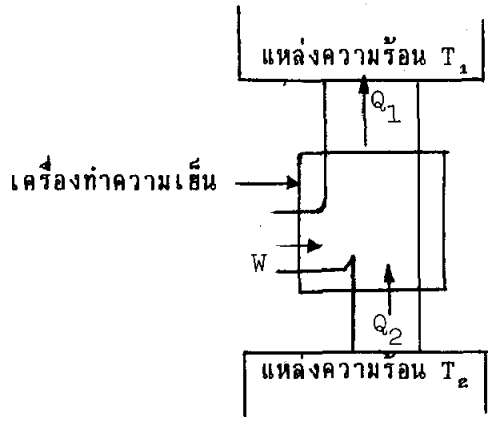
4.1.1 ~~กฎข้อที่ 2 ทางอุณหพลศาสตร์ตามความหมายของคลอเซียส~~ (Clausius Statement)

Rudolf Clausius กล่าวไว้ดังนี้ "เป็นไปไม่ได้ที่จะสร้างเครื่องยนต์ที่ทำงานเป็นวัฏจักรด้วยกระบวนการที่รับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิต่ำกว่า แล้วถ่ายเทความร้อนดังกล่าวให้แหล่งอุณหภูมิที่สูงกว่า" เครื่องยนต์ที่ไม่เป็นไปตามคำกล่าวนี้อาจแสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1

ตามความหมายของคลอเซียสนี้จะไม่มีระบบหรือเครื่องยนต์ใดที่จะทำงานได้ดังรูปคือ ดึงความร้อนจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำไปมอบให้กับแหล่งที่มีอุณหภูมิสูงโดยไม่มีพลังงานภายนอกป้อนให้กับระบบหรือเครื่องยนต์เลย แต่ตามโรงงานน้ำแข็ง ห้องเย็น หรือตู้เย็น เป็นระบบที่ดึงความร้อนจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำ (อีวาพอเรเตอร์) แล้วก็ถ่ายเทให้กับบรรยากาศภายนอกซึ่งมีอุณหภูมิสูงกว่า (ที่คอนเดนเซอร์) ได้ แต่ต้องมีพลังงานภายนอกป้อนเข้าไปในระบบ เช่น พลังงานไฟฟ้า เป็นต้น กรณีนี้อาจแทนได้ด้วยรูปที่ 4.2 ดังนี้

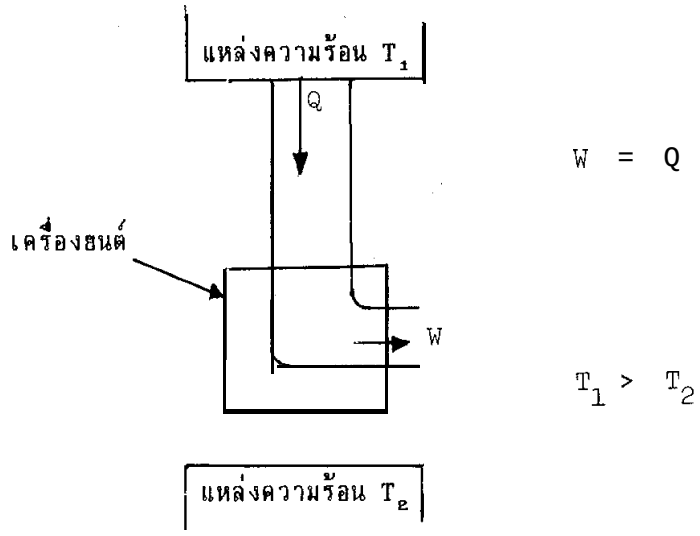


รูปที่ 4.2

จะเห็นว่ากฎข้อ 2 ทางอุณหพลศาสตร์มีส่วนสำคัญมากในการสร้างเครื่องยนต์หรือระบบทำความเย็น และเป็นกฎที่กำหนดว่าจะต้องมีเงื่อนไข (Condition) ไว้อย่างไรบ้างปรากฏการณ์บางอย่างตามธรรมชาติจึงจะเกิดขึ้นได้

4.1.2 <u>กฎข้อที่ 2 ทางอุณหพลศาสตร์ตามความหมายของเคลวิน-แพลงค์</u> (Kelvin-planck Statement)

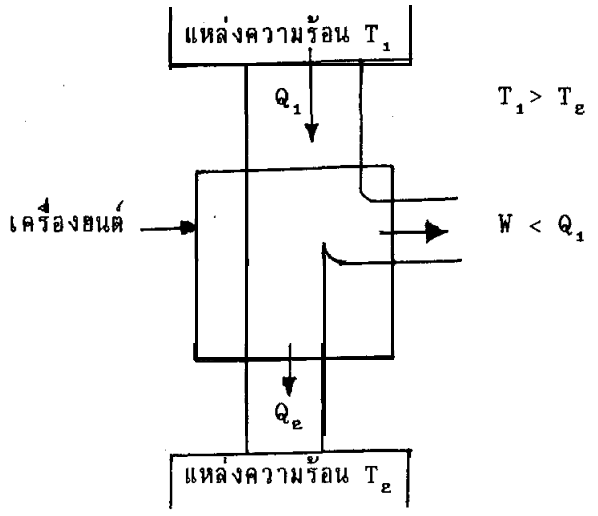
Lord Kelvin และ Max planck ได้กล่าวไว้ว่า "เป็นไปไม่ได้ที่จะสร้างเครื่องยนต์ซึ่งทำงานเป็นวัฏจักรโดยรับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิเดียวแล้วเปลี่ยนเป็นงานทั้งหมด" เครื่องยนต์ในจินตนาการที่ไม่เป็นไปตามคำกล่าวอาจแสดงได้ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3

พิจารณาจากรูปที่ 4.3 T_1 และ T_2 เป็นแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิต่างกันคือ T_1 มากกว่า T_2 ซึ่ง T_1 อาจจะหมายถึงกระบอกสูบของเครื่องยนต์ที่จะทำให้เชื้อเพลิงถูกจุดระเบิด T_2 คือบรรยากาศภายนอก Q คือปริมาณความร้อนที่เครื่องยนต์ทำให้เกิดขึ้นในกระบอกสูบแล้วนำมาเปลี่ยนเป็นงาน (W) ทั้งหมดโดยเครื่องยนต์คือได้ว่า W = Q ตามความหมายของเคลวินและแพลงค์แล้วจะไม่สามารถสร้าง

เครื่องยนต์ชนิดนี้ได้เลย คือเครื่องยนต์ที่ดึงความร้อนมาจากแหล่งความร้อนเพียงแหล่งเดียวแล้วนำมาเปลี่ยนเป็นงานได้ทั้งหมด ไม่มีพลังงานส่วนเกินส่งถ่ายให้กับแหล่งความร้อนอีกแหล่งหนึ่งเลย เครื่องยนต์จริงๆ นั้นควรจะเป็นดังรูป 4.4



รูปที่ 4.4

พิจารณารูปที่ 4.4 เครื่องยนต์จะต้องทำงานอยู่ระหว่างแหล่งความร้อนสองแหล่ง ($T_1 > T_2$ โดยดึงความร้อน Q_1 (จากการจุดระเบิดในลูกสูบ T_1) นำมาเปลี่ยนเป็นงาน W โดยตัวเครื่องยนต์ (รูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส) ได้ส่วนหนึ่งคือ $W < Q_1$ และอีกส่วนหนึ่งคือ Q_2 เหลือออกมาในรูปไอเสีย ส่งถ่ายให้แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_2 (คือบรรยากาศภายนอก)

กฎข้อที่ 2 ทางอุณหพลศาสตร์ตามความหมายของเคลวิน-แพลงค์ นี้ยังมีความหมายว่า ไม่มีแหล่งความร้อนใดที่จะมีอุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ เพราะถ้ามีแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ ($0^\circ K$) ได้ก็จะมีเครื่องยนต์ชนิดที่ทำงานโดยดึงความร้อนมาจากแหล่งความร้อนแหล่งหนึ่งซึ่งมีอุณหภูมิสูงกว่าศูนย์องศาสัมบูรณ์เพียงแหล่งเดียวแล้วเปลี่ยนเป็นงานได้ทั้งหมด แต่ถ้ามีแหล่งความร้อนมีอุณหภูมิต่ำกว่าศูนย์องศาสัมบูรณ์ก็เหมือนกับไม่มีแหล่งความร้อนเลย

นอกจากกฎข้อที่ 2 ทางอุณหพลศาสตร์ตามความหมายของคลอเซียสและเคลวิน-แพลงค์แล้ว ยังมีผู้กล่าวไว้หลายๆ อย่างซึ่งสรุปได้ดังนี้

1."ขบวนการใดๆ ตามธรรมชาติที่จะเกิดขึ้นในระบบอิสระนั้น ถ้าหากเอนโทรปี (entropy) ของระบบต้องลดลง ขบวนการนั้นจะไม่เกิดขึ้น จะเกิดขบวนการในระบบเช่นนี้ได้ก็ต่อเมื่อเอนโทรปีของระบบคงที่หรือเพิ่มขึ้นเท่านั้น" หรือ

2."ถ้าระบบอิสระใดๆ มีเอนโทรปีสูงสุด (Maximum) แล้ว ก็จะไม่เกิดขบวนการใดๆ ขึ้นอีกกับระบบนั้น"

3."ไม่มีเครื่องยนต์ใดที่จะมีประสิทธิภาพในการทำงานได้ 100 %

4."ขบวนการในธรรมชาติบางอย่างที่เกิดขึ้นเองได้ (Spontaneous Processes) ยังไม่สามารถเกิดขบวนการย้อนกลับได้"

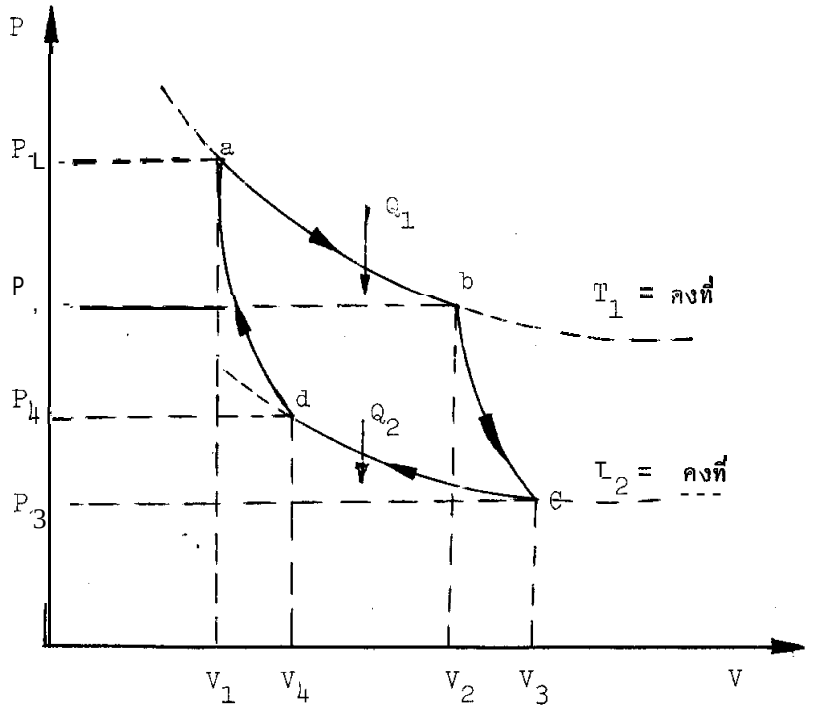
5."ในขบวนการที่เป็นขบวนการย้อนกลับได้ค่าเอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อมย่อมมีค่าคงที่ ส่วนในขบวนการที่ย้อนกลับไม่ได้ค่าเอนโทรปีของระบบย่อมเพิ่มขึ้น"

6."ในระบบโดดเดี่ยว (Isolated system) จะไม่มีขบวนการใดที่ทำให้เอนโทรปีของระบบลดลงเลย ทุกๆขบวนการที่เกิดขึ้นในระบบโดดเดียวเอนโทรปีอาจจะเพิ่มขึ้นหรืออาจจะคงที่"

เครื่องจักรที่ทำงานเป็นวัฏจักรโดยรับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิเดียวแล้วเปลี่ยนไปเป็นงานทั้งหมดเราเรียกว่า <u>เครื่องจักรเคลื่อนที่แบบไม่มีหยุดชนิดที่ 2</u> (perpetual motion machine of the second kind) ซึ่งประกอบด้วยเครื่องจักรความร้อนและปั๊มความร้อน เครื่องจักรชนิดนี้กล่าวกันว่าถ้านำไปใช้กับเรือเดินสมุทรแล้วเรือจะวิ่งไปได้โดยใช้พลังงานจากมหาสมุทรเพียงอย่างเดียว

4.2 <u>เครื่องยนต์ในจินตนาการของคาร์โนต์</u> (Carnot reversible cycle)

ในปี ค.ศ.1824 คาร์โนต์ (Nicolas Leonard Sadi Carnot) วิศกรชาวฝรั่งเศสได้สร้างเครื่องยนต์ในจินตนาการขึ้นอันหนึ่งเพื่อที่จะพยายามไม่ให้มีพลังงานสูญเสียเลย เขาคิดว่าเครื่องยนต์นี้มีก๊าซอุดมคติเป็นสารตัวกลางซึ่งบรรจุอยู่ในกระบอกสูบที่ฐานของกระบอกสูบเป็นตัวนำความร้อนที่สมบูรณ์ ส่วนผนังของกระบอกสูบเป็นฉนวนความร้อนอย่างสมบูรณ์เช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยังมีลูกสูบซึ่งถือว่าไม่มีแรงเสียดทานระหว่างลูกสูบกับผนังของกระบอกสูบเลยขบวนการแบบผันกลับหรือวัฏจักรในจินตนาการของคาร์โนต์สามารถเขียนเป็นกราฟระหว่างความกดดัน p และปริมาตร v ได้ดังรูปที่ 4.5 ดังนี้



รูปที่ 4.5 แสดงขบวนการผันกลับเครื่องยนต์ตามจินตนาการของคาร์โนต์

พิจารณาจากรูปที่ 4.5 เราสามารถศึกษาขบวนการผันกลับในวัฏจักรซึ่งประกอบด้วย 4 กระบวนการผันกลับดังต่อไปนี้

1. กระบวนการขยายตัวผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่ (isothermal process) เริ่มจากกระบวนการ a → b ณ สภาวะ a ระบบถูกนำไปสัมผัสกับแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิ T_1 ณ อุณหภูมินี้ทำให้เกิดการขยายตัวผันกลับจนระบบไปสู่สภาวะ b ซึ่งในกระบวนการนี้ความร้อน Q_1 จะไหลเข้าสู่ระบบ

2. กระบวนการขยายตัวผันกลับที่มีความร้อนคงที่ (Adiabatic process) กระบวนการจาก b → c ณ สภาวะ b จะปรากฏว่าระบบถูกกั้นด้วยฉนวนไม่ให้สัมผัสกับสิ่งแวดล้อมและจะมีการขยายตัวผันกลับที่มีความร้อนคงที่เกิดขึ้น จนระบบไปถึงสภาวะ c ในกระบวนการนี้อุณหภูมิของระบบลดลงจาก T_1 เป็น T_2 ไม่มีความร้อนไหลเข้าสู่ระบบ

3. กระบวนการอัดผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่ (isothermol process) โดยกระบวนการเริ่มจากสภาวะ C → d กระบวนการนี้จะซ้ำกับกระบวนการ a → b กล่าวคือระบบจะสัมผัสแหล่งความร้อน

อุณหภูมิ T_2 แล้วมีการเปลี่ยนแปลงหรือมีการอัดผันกลับที่มีอุณหภูมิคงที่จากสภาวะ c จนถึงสภาวะ d ในกระบวนการนี้ความร้อน Q_2 จะไหลออกจากระบบ

4. กระบวนการอัดผันกลับที่มีความร้อนคงที่ (Adiabatic process) กระบวนการเริ่มจากสภาวะ d → a ระบบจะถูกนำกลับไปสู่สภาวะเริ่มต้นคือ a เป็นการอัดผันกลับที่มีความร้อนคงที่ไม่มีความร้อยโดยเทเข้าออกจากระบบ

จากกระบวนการทั้ง 4 ของวัฏจักร พอจะสรุปได้ว่า

1. ความร้อนไหลเข้าสู่ระบบคือ Q_1 ทำให้มีอุณหภูมิ T_1
2. ความร้อนไหลออกจากระบบคือ Q_2 ทำให้มีอุณหภูมิ T_2
3. ความร้อนนี้ขึ้นอยู่กับเชื้อเพลิง (Working substance) และเป็นกระบวนการที่ครบรอบ (วัฏจักร)
4. กระบวนการทั้งหมดในวัฏจักรเป็นแบบผันกลับ

หรืออาจกล่าวอีกแบบหนึ่งได้ว่า วัฏจักรแบบคาร์โนต์จะต้องประกอบด้วยกระบวนการที่มีอุณหภูมิคงที่ 2 กระบวนการ และกระบวนการที่มีความร้อนคงที่ 2 กระบวนการ และงานที่ได้จากระบบก็มีทั้งจากการขยายตัว 2 ครั้ง (จาก a → b → c) จะมีค่ามากกว่างานที่ทำให้กับระบบในการอัดตัว 2 ครั้ง (จาก c → d → a) ซึ่งสามารถเขียนแยกให้เห็นง่ายๆ ดังนี้

กระบวนการที่ 1

เป็นการขยายตัวแบบอุณหภูมิคงที่จาก a → b

จากสมการ (1.13)

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P.dv$$

และสมการ (1.8)

$$P = \frac{RT}{V}$$

ดังนั้น

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V}.dV$$

เมื่ออุณหภูมิคงที่ (คือ T_1) จะได้

$$W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{----------(4.1)}$$

หรือ $W_1 =$ พื้นที่ของ abV_1V_2 ----------(4.2)

<u>กระบวนการที่ 2</u>

เป็นการขยายแบบความร้อนคงที่จาก $a \rightarrow b$ และจากสมการ (1.13)

$$W_2 = \int_{V_2}^{V_3} ?.dV$$

และจากสมการ (1.20) และสมการ (1.8)

$$PV^{\gamma} = K \text{ (ค่าคงที่)}$$

$$PV = RT$$

$$W_2 = R\left[\frac{T_1 - T_2}{\gamma - 1}\right] \qquad \text{----------(4.3)}$$

หรือ $W_2 =$ พื้นที่ของ $b\ c\ V_2V_3$ ----------(4.4)

<u>กระบวนการที่ 3</u>

เป็นการอัดตัวแบบอุณหภูมิคงที่จาก $c \rightarrow d$ และจากสมการ (1.13) และสมการ (1.8) จะได้

$$W_3 = \int_{V_3}^{V_4} P.dV$$

$$W_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad \text{----------(4.5)}$$

จากสมการ (4.5) ก๊าซถูกอัดจะได้

$$W_3 = - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \qquad \text{----------(4.6)}$$

หรือ

$$W_3 = \text{พื้นที่ของ } c\ d\ V_3V_4 \qquad \text{----------(4.7)}$$

<u>กระบวนการที่ 4</u>

เป็นการอัดตัวแบบความร้อนคงที่จาก d → a และจากสมการ (1.13) และสมการ (1.20) จะได้

$$W_4 = \int_{V_4}^{V_1} P.dV$$

$$W_4 = \frac{R}{1-\gamma}(T_1 - T_2) \qquad \text{----------(4.8)}$$

จากสมการ (4.8) ก๊าซถูกอัดจะได้

$$W_4 = -R \left[\frac{T_1 - T_2}{\gamma - 1}\right] \qquad \text{----------(4.9)}$$

$$W_4 = \text{พื้นที่ของ } daV_1V_4 \qquad \text{----------(4.10)}$$

จะเห็นว่า W_2 และ W_4 มีขนาดเท่ากัน แต่เป็นงานที่ระบบทำได้และที่ต้องทำให้กับระบบ ดังนั้นเมื่อนำสมการ (4.3) รวมกับสมการ (4.9) จึงมีค่าเป็นศูนย์

งานทั้งหมดจึงมีเฉพาะ W_1 และ W_3 หรือ

$$W = W_1 + W_3$$

$$W = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \qquad \text{----------(4.11)}$$

และเนื่องจากสภาวะ a และ d อยู่บนกระบวนการที่มีความร้อนคงที่เดียวกัน ดังนั้น

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_2}{T} = \left[\frac{V_1}{V_4}\right]^{\gamma-1} \qquad \text{----------(4.12)}$$

และสภาวะ b กับสภาวะ c ก็อยู่บนกระบวนการความร้อนคงที่เดียวกัน ดังนั้น

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{V_2}{V_3}\right]^{\gamma-1} \qquad \text{----------(4.13)}$$

ดังนั้นจากสามการ (4.12) กับสมการ (4.13) จะได้

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \qquad \text{----------(4.14)}$$

จากสมการ (4.11) และ (4.14) จะได้

$$W = R \ln \frac{V_2}{V_1} \left[T_1 - T_2\right] \qquad \text{----------(4.15)}$$

เนื่องจากกระบวนการผันกลับของคาร์โนต์เป็นกระบวนการผันกลับแบบครบรอบ ดังนั้นพลังงานภายในของระบบจึงคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง

$$U_2 - U_1 = 0$$

ดังนั้นจากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์จะได้

$$Q_1 + Q_2 = 0 + W$$

$$W = Q_1 + Q_2 \qquad \text{----------(4.16)}$$

Q_2 จะมีค่าเป็นลบถ้าเป็นความร้อนที่ถ่ายเทออกจากระบบ

จากสมการ (4.16) เราจะได้สุทธิจากระบบซึ่งมีค่าเท่ากับผลรวมของความร้อนที่ดูดจากแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิสูงกับความร้อนที่ถ่ายเทให้แหล่งความร้อนที่อุณหภูมิต่ำ กระบวนการนี้เป็นแบบทั่วไปของเครื่องจักรความร้อน (Heat engine) ซึ่งจะได้ว่าความร้อนจะถูกดูดจากแหล่งที่มีอุณหภูมิสูง ส่วนหนึ่งจะกลายไปเป็นงานกล และส่วนที่เหลือจะปล่อยออกไปเป็นความร้อนที่แหล่งอุณหภูมิต่ำกว่า

เครื่องยนต์ทุกชนิดจะบอก<u>ประสิทธิภาพ</u> (Efficiency) ของเครื่องยนต์ไว้โดยมีนิยามดังนี้

<u>ประสิทธิภาพของเครื่องยนต์</u> หมายถึง อัตราส่วนระหว่างงานที่ระบบทำได้ต่อความร้อนที่ระบบดึงเข้ามาในระบบ

$$\eta = \frac{W}{Q_1}$$

จากสมการ (4.16) จะได้

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \qquad \text{----------(4.17)}$$

ถ้า Q_2 เป็นความร้อนที่ถ่ายเทออกจากระบบและมีค่าเป็นลบ สมการ (4.17) จะกลายเป็น

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \qquad \text{----------(4.18)}$$

แต่จากสมการ (4.15) และ (4.16) จะได้

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{----------(4.19)}$$

และ

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{----------(4.20)}$$

เมื่อแทนค่า Q_1 และ Q_2 ลงในสมการ (4 . 1 7) และ(4.18) จะได้

$$\eta = 1 + \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{----------(4.21)}$$

และ

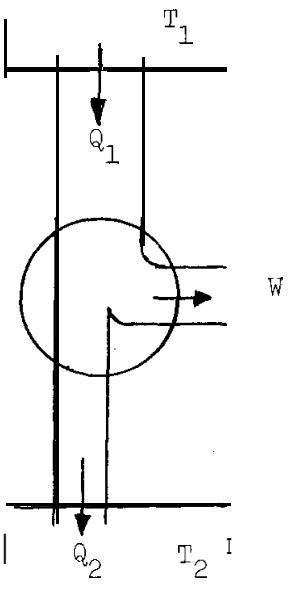
$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{----------(4.22)}$$

จากสมการ (4.22) จะเห็นว่าแม้แต่เครื่องยนต์ของคาร์โนต์ซึ่งเป็นเครื่องยนต์ในจินตนาการก็ยังมีประสิทธิภาพไม่ถึง 100 % ทั้งนี้เพราะ $\frac{T_2}{T_1}$ จะน้อยกว่า 1 เสมอ ซึ่งเป็นไปตามกฎข้อที่ 2 ทางอุณหพลศาสตร์ที่ว่าไม่มีเครื่องยนต์ใดที่มีประสิทธิภาพ 100 % และยังเป็นไปตามเคลวิน-แพลงค์ที่กล่าวว่าไม่มีเครื่องยนต์ใดที่จะดึงความร้อนมาจากแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิสูงแล้วนำมาเปลี่ยนเป็นงานได้ทั้งหมด คือทำงานอยู่ในแหล่งความร้อนเพียงแหล่งเดียว

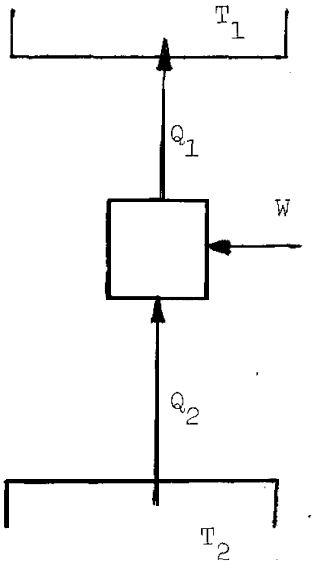
ที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือ ของเครื่องยนต์ของคาร์โนต์จะมากกว่าเครื่องยนต์จริงเสมอ ทั้งนี้เพราะเครื่องยนต์จริงๆ นั้นยังสูญเสียความร้อนที่เกิดจากระบบคือจากการระเบิดของเชื้อเพลิงไปทางอื่นๆ เช่น เปลี่ยนไปเป็นงานเพื่อเอาชนะแรงเสียดทานในที่ต่างๆ ในเครื่องยนต์ ดังนั้น W จะน้อยลงไปกว่าเครื่องยนต์ของคาร์โนต์

4.3 เครื่องยนต์และเครื่องทำความเย็น (Engine and Refigerator)

เครื่องทำความเย็น (Refigerator) จะทำหน้าที่กลับกันกับเครื่องยนต์โดยจะเปลี่ยนจากงานให้เป็นความร้อนหรือความเย็นเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ หลักการทำงานของเครื่องทำความเย็นก็จะมีทิศสวนกับการทำงานของเครื่องยนต์กล่าวคือ เครื่องทำความเย็นจะมีความร้อน Q_2 ออกจากแหล่งอุณหภูมิต่ำ T_2 ไหลเข้าสู่ระบบ และความร้อน Q_1 จะไหลออกจากระบบไปสู่แหล่งอุณหภูมิสูง T_1 ขณะเดียวกันก็มีงาน (W) ที่ต้องทำให้กับระบบ



รูปที่ 4.6 แสดงการทำงานของเครื่องยนต์



รูปที่ 4.7 แสดงการทำงานของเครื่องทำความเย็น

ประโยชน์ที่สำคัญของเครื่องทำความเย็นก็คือ ความร้อน Q_2 สามารถเคลื่อนที่จากที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าไปสู่ที่มีอุณหภูมิสูงกว่าได้ สิ่งนี้ถือว่าเป็นสิ่งที่ได้รับ โดยเราต้องทำงานให้หรือใส่งาน ถ้าอัตราส่วนสิ่งที่ได้รับมีค่ามากกว่าต้องทำงานให้ถือว่าเป็นคุณสมบัติที่ดีของเครื่องทำความเย็น เช่น ตู้เย็น เป็นต้น

ประสิทธิภาพของเครื่องทำความเย็น (Coefficient of performance) มีนิยามว่า คือ อัตราส่วนระหว่างความร้อนที่ดึงมาจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำ Q_2 ต่องานภายนอกที่ต้องป้อนเข้าไปในเครื่องทำความเย็น W นั่นคือ

$$\text{ประสิทธิภาพของเครื่องทำความเย็น} = \frac{Q_2}{W}$$

แต่จากสมการ (4.16) ดังนั้นจะได้

$$\text{ประสิทธิภาพของเครื่องทำความเย็น} = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} \qquad \text{----------(4.23)}$$

และสามารถแปลงให้อยู่ในรูปของอุณหภูมิได้ ทั้งนี้จากกระบวนการในรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าจุด b และจุด c จะอยู่บนเส้นความร้อนคงที่เส้นเดียวกัน และจุด d และจุด a ก็อยู่ในเส้นความร้อนคงที่เส้นเดียวกัน ดังนั้นจะได้

$$\text{ประสิทธิภาพของเครื่องทำความเย็น} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \qquad \text{----------(4.24)}$$

ตัวอย่าง จงหาประสิทธิภาพของเครื่องยนต์แบบคาร์โนต์ที่ทำงานอยู่ระหว่างแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิที่จุดน้ำเดือด และอุณหภูมิจุดน้ำแข็ง

$$T_1 = 273 + 100 = 373^\circ K$$

$$T_2 = 273 + 0 = 273^\circ K$$

จาก $$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{273}{373}$$

$$\eta = \frac{100}{373}$$

หรือคิดเป็นเปอร์เซนต์ดังนี้

$$\eta = \frac{100}{373} \times 100 = 26.81\ \%$$

4.4 เอนโทรปี (Enteopy)

เอนโทรปีได้ถูกเสนอขึ้นเป็นครั้งแรกโดยคลอเซียส และถือเป็นปริมาณที่สำคัญปริมาณหนึ่งในทางอุณหพลศาสตร์ เอนโทรปีเป็นคุณสมบัติทางเอ็กเทนซีฟ (Extensive parameter) เพราะขึ้นอยู่กับขนาดของระบบ

สมมุติว่าระบบอยู่ในสภาวะสมดุลย์ที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T และระบบได้รับปริมาณความร้อนที่เกิดจากปฏิกริยากับสิ่งแวดล้อม dQ ณ อุณหภูมินี้ดังนั้นความสัมพันธ์ระหว่างเอนโทรปีกับปริมาณความร้อนจะเป็น

$$ds = \frac{dQ}{T} = \frac{C_x(T)dT}{T} \qquad \text{----------(4.25)}$$

เมื่อ $C_x(T)$ เป็นความจุความร้อนและเป็นฟังค์ชั่นของ T

ถ้าสมมุติว่าเราจะพิจารณาเปรียบเทียบเอนโทรปีของระบบในสภาวะใดๆ ทางแมคครอสคอปิคสองสภาวะ ซึ่งองค์ประกอบภายนอกของระบบมีค่าเหมือนกัน สมมุติว่าอุณหภูมิสัมบูรณ์ของสภาวะทางแมคครอสคอปิคอันที่หนึ่งคือ T_a และอีกสภาวะหนึ่งคือ T_b ดังนั้น เอนโทรปี (S) ในสภาวะ

แมคครอสคอปิคอันที่หนึ่งจะให้นิยามว่า $S_a = S(T_a)$ และในสภาวะที่สองทางแมคครอสคอปิคเป็น $S_b = S(T_b)$ ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (Entropy change) จากสภาวะที่มีอุณหภูมิสัมบูรณ์ T_a ไปสู่สภาวะที่มีอุณหภูมิสัมบูรณ์ T_b จะเป็น

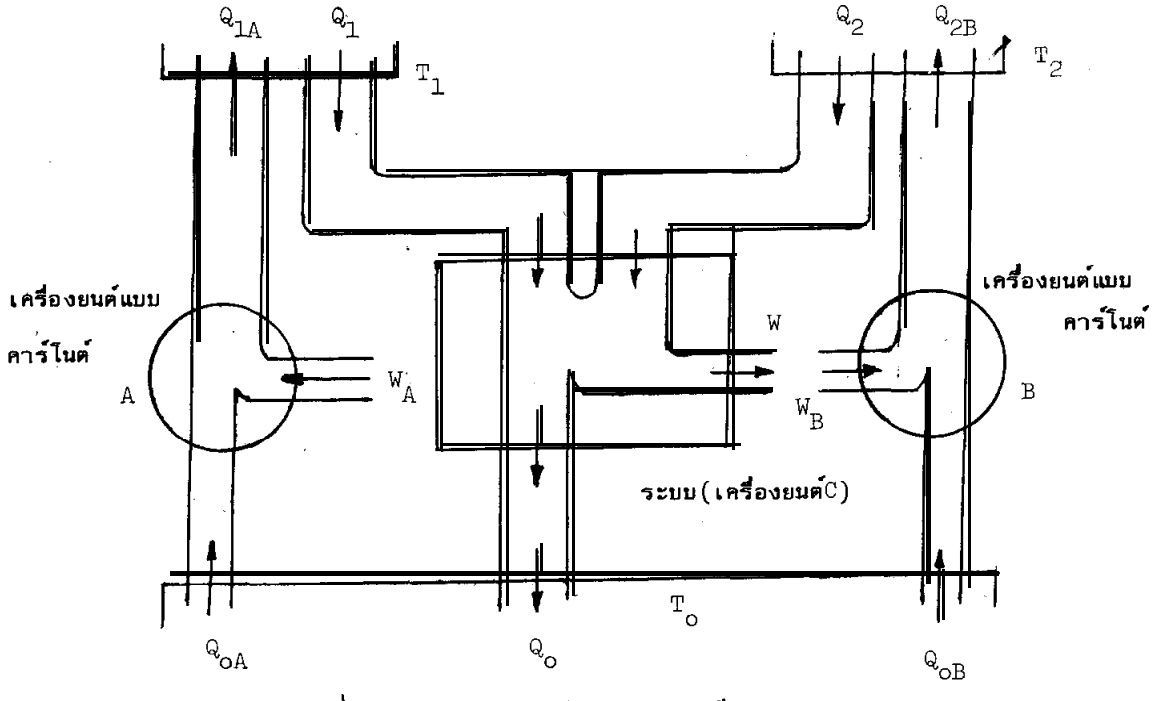
$$S_b - S_a = \int_{T_a}^{T_b} \frac{dQ}{T} \qquad \text{----------(4.26)}$$

หรือ

$$S_b - S_a = \int_{T_a}^{T_b} \frac{mC_x(T)dT}{T} \qquad \text{----------(4.27)}$$

4.4.1 <u>การไม่เท่ากันของคลอเซียส</u> (Clausius inequality)

การไม่เท่ากันของคลอเซียสหมายถึงปริมาตรที่บอกความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของแหล่งความร้อนต่างๆ กับปริมาณความร้อนที่ไหลเข้าหรือไหลออกจากแหล่งความร้อนเหล่านั้นโดยมีเครื่องยนต์ต่างๆ ทำงานอยู่ระหว่างแหล่งความร้อนเหล่านั้น



รูปที่ 4.8 แสดงการไม่เท่ากันของคลอเซียส

พิจารณากระบวนการในระบบซึ่งเป็นวัฏจักรปิดตามรูปที่ 4.8 ทั้งนี้เพื่อที่สภาวะสุดท้ายกับสภาวะเริ่มต้นจะได้เป็นสภาวะเดียวกัน ถ้าให้ Q_o, Q_1 และ Q_2 เป็นปริมาณความร้อนที่แลกเปลี่ยนระหว่างระบบกับแหล่งความร้อน และให้ W เป็นงานสุทธิที่ได้จากระบบตามรูปจะเห็นว่าระบบดูดความร้อนจากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_2 และ T_1 และคายความร้อนให้แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_o พร้อมกับได้งาน W

เพื่อเป็นการใช้กฎข้อที่ 2 ของคลอเซียสและเคลวิน-แพลงค์ ในการเปรียบเทียบจึงได้เพิ่มเครื่องยนต์แบบคาร์โนต์ 2 เครื่องเข้าไปทำงานระหว่างคู่ของแหล่งความร้อนซึ่งจะเป็นตู้เย็นดังแสดงในรูปที่ 4.8 เครื่องยนต์แบบคาร์โนต์ A ให้ความร้อน Q_{1A} ที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_1 ซึ่งมีปริมาณความร้อนเท่ากับ Q_1 จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_1 เครื่องยนต์ A ดูดความร้อน Q_{oA} จากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_o และทำงาน W ให้เครื่องยนต์ ในทำนองเดียวกันเครื่องยนต์แบบคาร์โนต์ B ให้ความร้อน Q_{2B} ที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_2 ซึ่งมี $Q_{2B} = Q_2$ เครื่องยนต์ดูดความร้อน Q_{oB} จากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_o และทำงาน W_B ให้เครื่องยนต์ ดังนั้นจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_2 ด้วย

เมื่อเครื่องทำงานเป็นวัฏจักรจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ ที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_1 และ T_2 แต่จะมีการเปลี่ยนแปลงที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_o และระบบ นั่นคือ จะมีความร้อนไหลเข้าหรือไหลออกจากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_o (ความร้อนอาจเพิ่มขึ้นหรือสูญเสียไปบ้าง) และระบบจะได้งาน $W = (W_A + W_B)$ ระบบอาจได้งานเพิ่มขึ้นหรือสูญเสียงาน

ถ้าคิดว่า แหล่งความร้อน T_1 และ T_2 ไม่มีอะไรเปลี่ยนแปลง นั่นคืออาจจะถือได้ว่าระบบ (เครื่องยนต์ C) ดูดกลืนความร้อน Q_1 มาจากแหล่งความร้อน T_1 เท่ากับ Q_{1A} และคืงความร้อน Q_2 มาจากแหล่งความร้อน T_2 เท่ากับ Q_{2B} ดังนั้น

$$Q_{1A} + Q_1 = 0 \qquad \text{----------(4.28)}$$

และ

$$Q_{2B} + Q_2 = 0 \qquad \text{----------(4.29)}$$

สำหรับเครื่องยนต์ A ซึ่งเป็นเครื่องยนต์แบบคาร์โนต์จะได้ว่า

$$\frac{Q_{1A}}{T_1} = \frac{Q_{oA}}{T_o} \qquad \text{----------(4.30)}$$

และเครื่องยนต์ B ซึ่งเป็นเครื่องยนต์แบบคาร์โนต์เช่นกันก็จะได้ว่า

$$\frac{Q_{2B}}{} \qquad \frac{Q_{oB}}{} \qquad \text{----------(4.31)}$$

เมื่อคิดในเครื่องยนต์ C ค่า Q_1 และ Q_2 จะเป็นบวก Q_o จะเป็นลบ ในเครื่องยนต์ A และ B ค่า Q_{1A} และ Q_{2B} เป็นลบ และ Q_{oB} เป็นบวก ที่ว่าเป็นค่าบวกหรือลบดังกล่าวจะใช้เมื่อรู้ค่าปริมาณความร้อนอย่างแน่ชัดแล้วแทนค่า Q ทั้งหลายในสมการกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์นั่นเอง

จากสมการ (4.30) จะได้ว่า

$$Q_{oA} = \frac{T_o}{T_1}(Q_{1A})$$

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น และจากสมการ (4.28)

$$Q_{1A} = Q_1 \quad \text{(โดยขนาด)}$$

$$\therefore \quad Q_{oA} = \frac{T_o}{T_1} Q_1 \qquad \text{----------(4.32)}$$

ในทำนองเดียวกัน

$$Q_{oB} = \frac{T_o}{T_2} Q_2 \qquad \text{----------(4.33)}$$

ความร้อนสุทธิที่ไหลออกจากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_o คือ $Q_o + Q_{oA} + Q_{oB}$ แต่กฎข้อที่ 2 ต้องการให้แหล่งความร้อนมีอุณหภูมิความร้อนเพิ่มขึ้น มิใช่สูญเสียความร้อนไป ดังนั้นผลรวมของ $Q_o + Q_{oA} + Q_{oB}$ จึงมีค่าเป็นลบหรือในกรณีของขีดลิมิตจะมีค่าเป็นศูนย์ ดังสมการ

$$Q_o + Q_{oA} + Q_{oB} \leq o \qquad \text{----------(4.34)}$$

จากสมการ (4.32), (4.33) และ (4.34) จะได้

$$\frac{Q_o}{T_o} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq o \qquad \text{----------(4.35)}$$

ถ้าเพิ่มจำนวนเครื่องยนต์แบบคาร์โนต์อย่างเพียงพอแล้ว กระบวนการในระบบซึ่งมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับแหล่งความร้อนจำนวนใดๆ ก็สามารถจัดการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างแหล่งความร้อนเดี่ยวกับแหล่งงาน (Work reservior) ได้ ดังนั้นจะได้

$$\Sigma \frac{Q}{T} \leq 0 \qquad \text{----------(4.36)}$$

เมื่อแหล่งความร้อนจำนวนมากจนนับไม่ได้ (infinite) ระบบอาจแลกเปลี่ยนความร้อนด้วยปริมาณน้อยๆ สมการ (4.36) จึงเขียนในรูปอินทิเกรตได้ดังนี้

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0 \qquad \text{----------(4.37)}$$

สมการ (4.36) และ (4.37) เรียกว่า Clausius inequality (การไม่เท่ากันของคลอเซียส) ข้อที่น่าสังเกตจาก clausius inequality คือ ปริมาณ Q กับ dQ ในสูตร ถ้าเป็นปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทออกจากแหล่งความร้อน (ถูกดูดกลืนเข้าสู่ระบบเครื่องยนต์) จะมีเครื่องหมายเป็นบวก และปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทเข้าสู่แหล่งความร้อน (ออกจากระบบเครื่องยนต์) จะมีเครื่องหมายเป็นลบ

4.4.2 ที่มาของเอนโทรปี

ในการศึกษา Clausius inequality นั้นไม่ได้กำหนดเลยว่าระบบจะเป็นแบบผันกลับหรือไม่ผันกลับ แต่สมมุติว่าคราวนี้เราให้วัฏจักรเป็นแบบผันกลับและให้ระบบเคลื่อนที่ในทิศทางที่สวนกัน โดยมี dQ_1 เป็นความร้อนที่ไหลเข้าสู่ระบบที่จุดๆ หนึ่งในวัฏจักรแรก และ dQ_2 เป็นความร้อนเช่นกัน ไหลเข้าสู่ระบบที่จุดเดิม ในวัฏจักรที่สองซึ่งสวนทางกับวัฏจักรแรก จะได้ว่า

$$dQ_1 = -dQ_2 \qquad \text{----------(4.38)}$$

ถ้าวัฏจักรเป็นแบบผันกลับอุณหภูมิของระบบ ขณะที่แลกเปลี่ยนความร้อนกับแหล่งความร้อนก็คือ อุณหภูมิของแหล่งความร้อนนั่นเอง เราจึงเขียนการไม่เท่ากันของคลอเซียสสำหรับ 2 วัฏจักรนี้ได้คือ

วัฏจักรแรก $\oint \frac{dQ_1}{T} \leq 0$ ----------(4.39)

วัฏจักรที่สอง $\oint \frac{dQ_2}{T} \leq 0$

เราใช้เครื่องหมาย $\oint$ หมายถึงการอินทิเกรตครบวัฏจักร (cycle) ดังนั้น สมการ (4.38) และ (4.39) จึงเขียนได้ดังนี้

$$\oint \frac{dQ_1}{T} \leq 0, \quad -\oint \frac{dQ_1}{T} \leq 0 \qquad \text{----------(4.40)}$$

ในสมการ (4.40) จะเห็นว่าระบบซึ่งมีวัฏจักรผันกลับ ทั้ง 2 จะเป็นจริงได้ก็ต่อเมื่อใช้เครื่องหมายเท่ากับเท่านั้น ดังนั้นจึงเขียนใหม่ได้ว่า

$$\oint_{\gamma eV} \frac{dQ}{T} = 0 \text{ หรือ } \oint_{R} \frac{dQ}{T} = 0 \qquad \text{----------(4.41)}$$

ความสำคัญของสมการ (4.41) คือ <u>เมื่อระบบทำงานเป็นวัฏจักรผันกลับมีความร้อน dQ ไหลเข้าหรือออกจากจุดใดๆ ของระบบเมื่อหารด้วยอุณหภูมิที่จุดนั้น ผลบวกของ dQ ทั้งหมดจะเท่ากับศูนย์</u>

สำหรับกรณีของวัฏจักรที่ผันกลับได้ค่าเอนโทรปีเริ่มต้น และเอนโทรปีตอนสุดท้ายจะมีค่าเท่ากัน ดังนั้นจะได้

$$\oint_{R} \frac{dQ}{T} = 0 \qquad \text{----------(4.41)}$$

สมการ (4.41) นี้เรียกว่า <u>Clausius theorem</u>

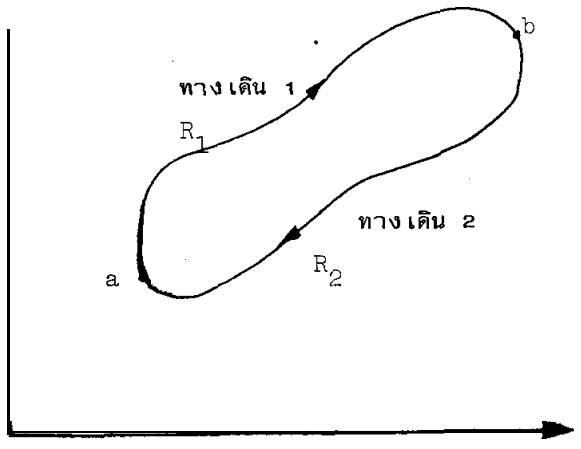
สำหรับกระบวนการที่มีความร้อนคงที่ (Adiabatic transformation) dQ = 0 ดังนั้น $S_b - S_a = 0$ หรือ S = คงที่ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า

"สำหรับกระบวนการเปลี่ยนแปลงที่มีความร้อนคงที่จะมีค่าเอนโทรปีคงที่ ซึ่งเราเรียกว่า Isentropic transformation"

พิจารณากระบวนการเปลี่ยนแปลงแบบผันกลับ (Reversible transformation)

$\oint_R \frac{dQ}{T}$ clausius ได้พิสูจน์สองสภาวะที่สมดุลย์ดังต่อไปนี้

รูปที่ 4.9



จาก $\int_R \frac{dQ}{T} = 0$

ดังนั้น

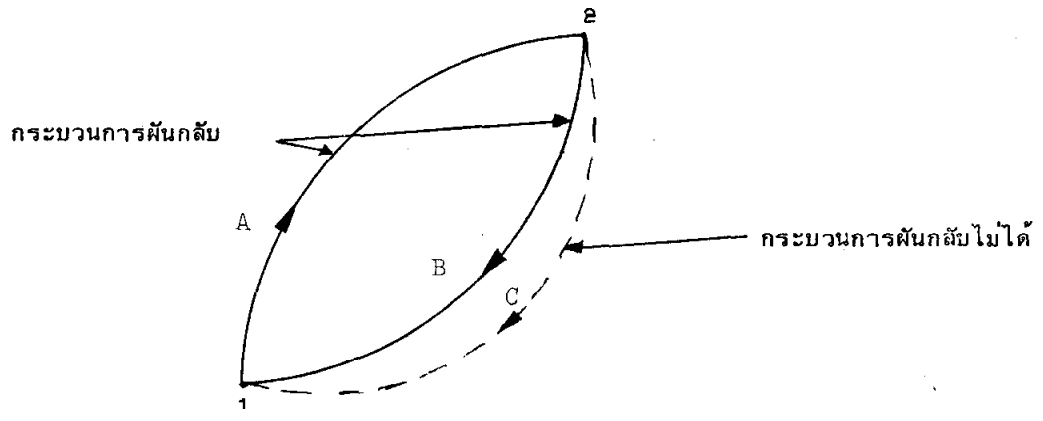
$$R_1 \int_a^b \frac{dQ}{T} + R_2 \int_b^a \frac{dQ}{T} = 0$$

$$R_1 \int_a^b \frac{dQ}{T} = -R_2 \int_b^a \frac{dQ}{T}$$

$$R_1 \int_a^b \frac{dQ}{T} = R_2 \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

แสดงว่าเอนโทรปีสำหรับกระบวนแบบผันกลับระหว่าง a และ b ไม่ว่าจะมีกระบวนการเป็นอย่างไร ค่าเอนโทรปีจะเท่ากันเสมอ

4.4.3 <u>การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในกระบวนการผันกลับไม่ได้</u> (Entropy Change in irreversible process)



รูปที่ 4.10 แสดงการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบอุณหพลศาสตร์

พิจารณาระบบอุณหพลศาสตร์จากรูปที่ 4.10 ซึ่งวัฏจักรเป็นกระบวนการผันกลับ A และ B และวัฏจักรซึ่งเป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ A และ C โดยใช้สมการการไม่เท่ากันของคลอเซียสจะได้ว่า

สำหรับกระบวนการผันกลับได้

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

สำหรับกระบวนการผันกลับไม่ได้

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

ลบสมการหลังจากสมการแรกจะได้

$$\int_{2B}^{1B} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev} \geq \int_{2c}^{1C} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{irrev}$$

กระบวนการผันกลับ B จะได้

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

$$\therefore \quad \int_{2B}^{1B} ds \geq \frac{dQ}{T}$$

$$\text{ดังนั้น} \quad dS \geq \frac{dQ}{T}$$

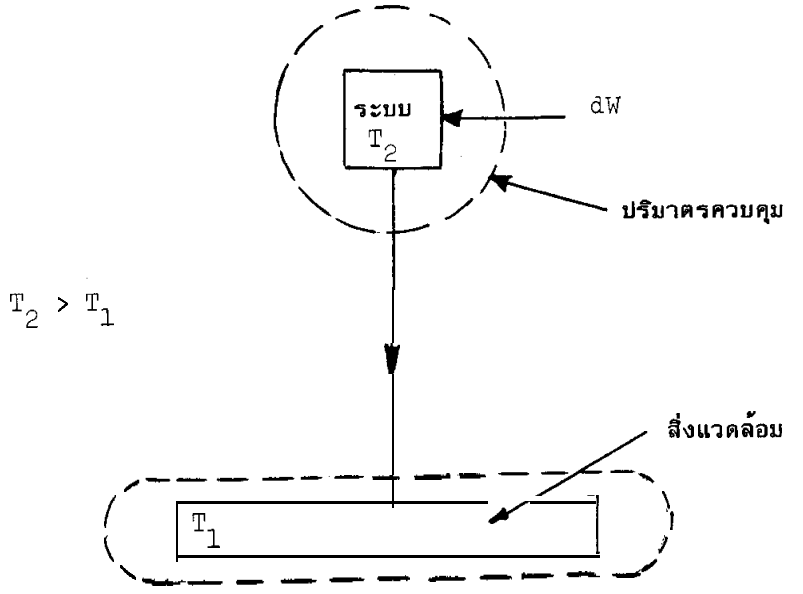
หรือ

$$S_2 - S_1 \geq \frac{dQ}{T} \qquad \text{--------} \quad (4.42)$$

สมการ (4.42) จะใช้เครื่องหมายเท่ากับเมื่อสภาวะ 1 → 2 เป็นกระบวนการผันกลับ และจะใช้เครื่องหมายมากกว่า เมื่อสภาวะ 1 → 2 เป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ และปริมาณความร้อน Q จะเป็นลบเมื่อความร้อนไหลออกจากระบบ และ Q เป็นบวกเมื่อความร้อนไหลเข้าสู่ระบบ

4.4.4 <u>กฎการเพิ่มเอนโทรปี</u> (The principle of increase of entropy)

เมื่อระบบทางอุณหพลศาสตร์มีการเปลี่ยนแปลงสภาวะ เอนโทรปีของระบบอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงก็ได้แต่ถ้านำการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อมมารวมกันแล้วผลรวมของเอนโทรปีจะเพิ่มขึ้นเสมอ



รูปที่ 4.11 แสดงระบบทางอุณหพลศาสตร์และสิ่งแวดล้อม เมื่อ $T_2 > T_1$

พิจารณาระบบทางอุณหพลศาสตร์และสิ่งแวดล้อมตามรูปที่ 4.11 ซึ่งในกรณีนี้ถือว่าระบบมีอุณหภูมิสูงกว่าสิ่งแวดล้อม ($T_2 > T_1$) ดังนั้นเมื่อใส่ปริมาตรควบคุมรอบระบบจะได้

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

และเมื่อใส่ปริมาตรควบคุมสิ่งแวดล้อมจะได้

$$dS_{\text{สิ่งแวดล้อม}} \geq -\frac{dQ}{T_1}$$

เมื่อรวมทั้งระบบและสิ่งแวดล้อมจะได้

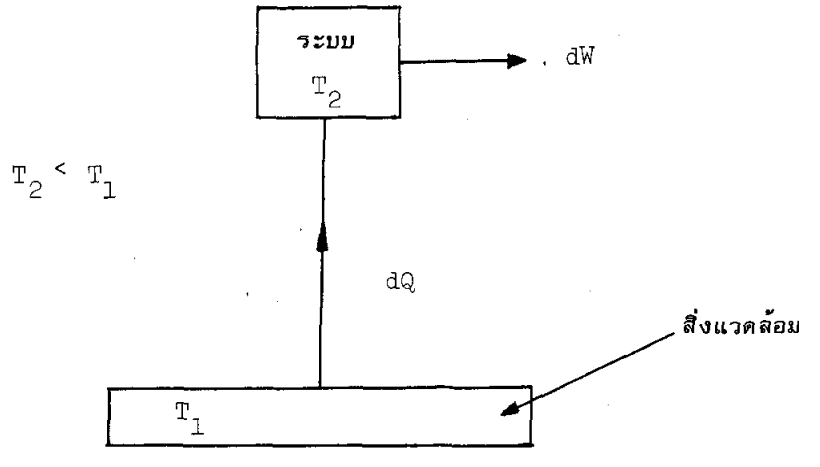
$$dS_{\text{ระบบ}} + dS_{\text{สิ่งแวดล้อม}} \geq -\frac{dQ}{T_2} + \frac{dQ}{T_1}$$

หรือ

$$dS_{\text{ระบบ}} + dS_{\text{สิ่งแวดล้อม}} > dQ\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

เมื่อ $T_2 > T_1$ ดังนั้นแสดงว่า $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ จะต้องมากกว่าศูนย์
นั่นคือ

$$dS_{\text{ระบบ}} + dS_{\text{สิ่งแวดล้อม}} \geq 0 \qquad \text{----------(4.43)}$$



รูปที่ 4.12 แสดงระบบทางอุณหพลศาสตร์และสิ่งแวดล้อมเมื่อ $T_2 < T_1$

จากรูปที่ 4.12 เมื่อสิ่งแวดล้อมมีอุณหภูมิสูงกว่าระบบ ($T_1 > T_2$) ดังนั้นเมื่อใส่ปริมาตรควบคุมรอบระบบจะได้

$$dS_{\text{ระบบ}} \geq \frac{dQ}{T_2}$$

และเมื่อใส่ปริมาตรควบคุมสิ่งแวดล้อมจะได้

$$dS_{\text{สิ่งแวดล้อม}} \geq -\frac{dQ}{T_1}$$

ดังนั้น

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

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

เมื่อ $T_1 > T_2$ ดังนั้น $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ จึงต้องมากกว่าศูนย์
นั่นคือ

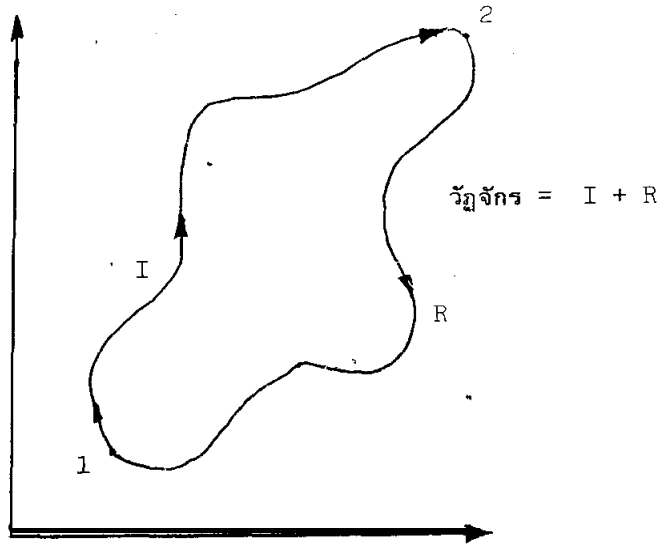
$$dS_{\text{ระบบ}} + dS_{\text{สิ่งแวดล้อม}} \geq 0 \qquad \text{----------(4.44)}$$

จากการพิสูจน์ทั้งสองกรณีจะได้ผลของสมการ (4.43) และ (4.44) ตรงกันแสดงว่าผลรวมของเอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อมจะมีค่าเพิ่มขึ้นเสมอ

การนำเอาสมการ (4.43) และ (4.44) ไปใช้ประโยชน์นั้นจะมีความหมายดังนี้ สำหรับกระบวนการผันกลับได้ให้ใช้เป็นเครื่องเท่ากับ แต่ถ้าเป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ให้ใช้เครื่องหมายมากกว่า กระบวนการต่างๆ จะเกิดขึ้นได้เฉพาะที่ผลรวมของค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบกับค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อมจะมีค่าเป็นบวกหรืออย่างน้อยก็เท่ากับศูนย์ แต่จะไม่มีค่าเป็นลบเลย ยิ่งไปกว่านั้นสมการ (4.43) กับสมการ (4.44) ยังสามารถใช้ได้กับระบบโดดเดี่ยว (ระบบซึ่งแยกออกจากสิ่งแวดล้อมโดยเด็ดขาด) ดังนั้นจะได้

$$dS_{\text{ระบบโดดเดี่ยว}} \geq 0 \qquad \text{----------(4.45)}$$

เมื่อ dS คือการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบโดดเดี่ยว
ระบบโดดเดี่ยว



รูปที่ 4.13 แสดงวัฏจักรที่ผันกลับไม่ได้

พิจารณาวัฏจักรจากรูปที่ 4.3 ซึ่งเป็นวัฏจักรประกอบด้วย 2 กระบวนการจากสภาวะ 1 และสภาวะ 2 ดังนี้ จาก 1 → 2 เป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ (คือ I) และจาก 2 → 1 เป็นกระบวนการผันกลับ (คือ R) ทั้งกระบวนการ I และ R จะเป็นวัฏจักร (ครบรอบ) ดังนั้นวัฏจักรจึงเป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ ซึ่งเมื่อใช้การไม่เท่ากันของคลอเซียส (4.37) และ (4.40) จะได้ว่า

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

หรือเขียนเป็นผลบวกของ 2 กระบวนการจะได้

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

อินทิเกรตในกระบวนการ R จะได้

$$\int_{2}^{1}\left(\frac{dQ}{T}\right)_R = S_1 - S_2 ,$$

ดังนั้น

$$\int_{1}^{2}\left(\frac{dQ}{T}\right)_I \; t \; (S - S_2) < 0$$

หรือ

$$S_2 - S_1 > \int_{1}^{2}\left(\frac{dQ}{T}\right)_I$$

โดยทั่วๆ ไปจะเขียนได้ว่า

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1}^{2}\frac{dQ}{T} \qquad \text{----------(4.46)}$$

สมการ (4.46) ถ้าเป็นกระบวนการผันกลับได้ให้ใช้เป็นเครื่องหมายเท่ากับแต่ถ้าเป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ให้ใช้เป็นเครื่องหมายมากกว่า และสมการ (4.46) เรียกว่า <u>กฎการเพิ่มเอนโทรปี</u> (the principiple of increase of entropy)

จากสมการ (4.46) ถ้าเป็นกระบวนการเมื่อความร้อนคงที่ dQ = 0 และถ้าเป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ จะเขียนได้ว่า

$$S_2 - S_1 \geq 0$$

หรือ

$$S_2 \geq S_1$$

นั่นคือสำหรับ<u>กระบวนการผันกลับไม่ได้และเมื่อความร้อนคงที่ เอนโทรปีจะต้องเพิ่มขึ้น</u>

หรือถ้าเป็นกระบวนการผันกลับเมื่ออุณหภูมิคงที่ เอนโทรปีจะมีค่าคงที่หรือเท่ากับศูนย์ ดังนี้

$$S_2 - S_1 = 0$$

$$S_2 = S_1$$

หรือถ้าเป็นระบบโดดเดี่ยวที่มีอุณหภูมิคงที่จะได้

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

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า เอนโทรปีสำหรับระบบโดดเดี่ยวในกระบวนการผันกลับไม่ได้ต้องเพิ่มขึ้นเสมอและเอนโทนปีสำหรับระบบโดดเดี่ยวในกระบวนการผันกลับจะคงที่

4.5 กฎข้อที่ 3 ทางอุณหพลศาสตร์ (The third law of Thermodynamics)

กฎข้อที่ 3 ทางอุณหพลศาสตร์กล่าวว่า "เอนโทรปีของสารบริสุทธิ์ใดๆ ที่มีความสมดุลย์ทางอุณหพลศาสตร์จะมีค่าใกล้ศูนย์เมื่ออุณหภูมิสัมบูรณ์เข้าใกล้ศูนย์"

สมมุติให้อุณหภูมิ T มีค่าลดลงใกล้ T_o ในขณะเดียวกันเอนโทรปี S ก็จะมีค่าเข้าใกล้ S_o ซึ่งจากกฎข้อที่ 3 จึงเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\text{ถ้า} \quad T \longrightarrow T_o \quad ; \quad S \longrightarrow S_o$$

หรือ

$$T \xrightarrow{\lim} o \quad ; \quad S = o$$

นั่นคือ

$$T \xrightarrow{\lim} o \quad ; \quad \Delta S = o$$

กฎข้อที่ 3 ทางอุณหพลศาสตร์นับว่ามีความสำคัญ เช่น ใช้ในการคำนวณหาเอนโทรปีสัมบูรณ์ของสารใดๆ ซึ่งจะให้ประโยชน์ในการหาทิศทางของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งนักเคมีสามารถใช้ทำนายสภาวะสมดุลย์ของระบบในปฏิกิริยาเคมี

บทสรุปและคำจำกัดความที่ควรรู้

1. Clausius statement - เป็นไปไม่ได้ที่จะสร้างเครื่องยนต์ที่ทำงานเป็นวัฏจักรด้วยกระบวนการที่รับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิต่ำกว่า แล้วถ่ายเทความร้อนให้แหล่งอุณหภูมิสูงกว่า
2. Kelvin-planck statement - เป็นไปไม่ได้ที่จะสร้างเครื่องยนต์ซึ่งทำงานเป็นวัฏจักรโดยรับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิเดียวแล้วเปลี่ยนเป็นงานทั้งหมด
3. เครื่องจักรเคลื่อนที่แบบไม่มีหยุดชนิดที่ 2 - เครื่องจักรที่ทำงานเป็นวัฏจักรโดยรับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิเดียวแล้วเปลี่ยนเป็นงานทั้งหมด
4. ประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ - อัตราส่วนระหว่างงานที่ระบบทำได้ต่อความร้อนที่ระบบดึงเข้ามาในระบบ
5. ประสิทธิภาพของเครื่องทำความเย็น - อัตราส่วนระหว่างความร้อนที่ดึงมาจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำต่องานภายนอกที่ต้องป้อนเข้าไปในเครื่องทำความเย็น
6. Clasius inequality - ปริมาณที่บอกความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของแหล่งความร้อนต่างๆ กับปริมาณความร้อนที่ไหลเข้าหรือไหลออกจากแหล่งความร้อน
7. Clausius theorem - สำหรับกระบวนการที่เป็นวัฏจักรแบบผันกลับค่าเอนโทรปีตอนเริ่มต้นและเอนโทรปีตอนสุดท้ายจะมีค่าเท่ากันเสมอ
8. กฎการเพิ่มเอนโทรปี - $S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T}$
9. กฎข้อที่ 3 ทางอุณหพลศาสตร์ - เอนโทรปีของสารบริสุทธิ์ใดๆ ที่มีความสมดุลย์ทางอุณหพลศาสตร์จะมีค่าใกล้ศูนย์เมื่ออุณหภูมิสัมบูรณ์เข้าใกล้ศูนย์

แบบฝึกหัดที่ 4

1. น้ำแข็ง 1 กิโลกรัม ณ อุณหภูมิ 0°C กลายเป็นน้ำ ณ อุณหภูมิ 0°C จงหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (กำหนดความร้อนแฝงของการหลอมเหลวเป็น 80 cal/gm)
2. น้ำ 1 กิโลกรัม ณ อุณหภูมิ 0°C ถูกทำให้ร้อนเป็น 100°C จงหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี
3. เครื่องยนต์แบบคาร์โนต์เครื่องหนึ่งดูดกลืนความร้อนจากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ 400°K ได้ 200 แคลอรี่ และถ่ายเทความร้อนให้กับแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำไป 150 แคลอรี่ จงคำนวณหาอุณหภูมิของแหล่งอุณหภูมิต่ำ และหาประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ด้วย
4. ระบบทำความเย็นตามแบบของคาร์โนต์อันหนึ่งทำงานอยู่ระหว่างแหล่งความร้อนอุณหภูมิ 260°K และ 300°K ดูดกลืนความร้อนจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำไป 500 แคลอรี่ จงคำนวณว่าระบบทำความเย็นนี้จะส่งถ่ายความร้อนให้กับแหล่งความร้อนอุณหภูมิสูงเท่าไร และจงคำนวณว่าในแต่ละรอบต้องมีงานภายนอกป้อนเข้าไปในระบบทำความเย็นเท่าไร
5. เครื่องยนต์ตามแบบคาร์โนต์เครื่องหนึ่งทำงานอยู่ระหว่างแหล่งความร้อนสองแหล่ง แหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำคือ 7°C มีประสิทธิภาพ 50 % ถ้าต้องการเพิ่มให้มีประสิทธิภาพ 70 % จะต้องเพิ่มอุณหภูมิของแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิสูงอีกเท่าไร
6. เครื่องยนต์แบบคาร์โนต์ดูดกลืนความร้อนที่อุณหภูมิ 100°C และคายความร้อนที่อุณหภูมิ 0°C ถ้าความร้อนที่ดูดกลืนมีค่า 1000 จูล จงหางานที่เครื่องยนต์กระทำ
7. ตู้เย็นเครื่องหนึ่งมีประสิทธิภาพเป็นครึ่งหนึ่งของตู้เย็นคาร์โนต์ ทำงานระหว่างแหล่งความร้อนอุณหภูมิ 200 และ 400°K โดยดูดความร้อน 600 จูล จากแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ จงหาจำนวนความร้อนที่ที่คายออกให้แหล่งความร้อนอุณหภูมิสูง
8. ตู้เย็นแบบคาร์โนต์ ทำงานระหว่างแหล่งความร้อนอุณหภูมิ 0°C และ 100°C
   ก) ถ้าเครื่องดูดความร้อน 1000 จูล จากแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำแล้ว จะคายความร้อนออกเท่าใด ที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิสูง
   ข) ประสิทธิภาพมีค่าเท่าใด

9. ความต้านทาน 20 โอห์ม มีกระแสคงที่ไหลผ่าน 10 แอมแปร์ มีอุณหภูมิคงที่ 27°C โดยการใช้น้ำเย็นไหลผ่าน ในช่วงเวลา 1 วินาที จงหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของความต้านทาน

10. น้ำ 1 กิโลกรัม ถูกทำให้ร้อนโดยเตาไฟฟ้าจากอุณหภูมิ 20°C ถึง 80°C จงหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของน้ำ

เฉลยคำตอบแบบฝึกหัดบทที่ 4

1. 273 คาลอรี่ต่อองศาเคลวิน
2. 312 คาลอรี่ต่อองศาเคลวิน
3. 300°K, 25%
4. 576.92 คาลอรี่, 323.06 จูล
5. 373.33-K
6. 270 จูล
7. 1800 จูล
8. 1370 จูล, 2.7 %
9. 0
10. 780 จูลต่อองศา