

บทที่ 4

กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์

เมื่อพิจารณาระบบหนึ่ง ๆ นั้นอาจกล่าวได้ว่า ถ้ามีงานหรือความร้อนข้ามขอบเขตของระบบ จะทำให้สภาวะของระบบนั้น ๆ เกิดการเปลี่ยนแปลงไป สมการที่บ่งบอกถึงความสัมพันธ์ของงาน, ความร้อนและการเปลี่ยนแปลงของคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของระบบหนึ่ง ๆ นั้นได้มาจากหลักพื้นฐานของกฎการอนุรักษ์ของพลังงาน (Law of Conservation of energy) ซึ่งเราเรียกกฎดังกล่าวว่า "กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์" (The first law of Thermodynamics)

4.1 กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ (The first law of Thermodynamics)

ในระหว่างปี พ.ศ. 2353-2392 นักฟิสิกส์ชื่อ เจฟฟ์จู ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับการไหลของความร้อนกับงานโดยอาศัยกฎการอนุรักษ์ของพลังงาน และได้ค้นพบว่างานที่กระทำกับระบบทางอุณหพลศาสตร์ที่มีปริมาณความร้อน Q เกิดขึ้นจะมีความสัมพันธ์กันทั้งในหน่วยของจูล (Joule) และหน่วยของแคลอรี (Calorie) ดังนี้

$$W = 4.186Q \text{ แคลอรี} \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

หรือ

$$W = 778Q \text{ ฟุต-ปอนด์} \quad \dots\dots\dots (4.2)$$

หรือเขียนให้เป็นสูตรทั่วไปได้ ดังนี้

$$W = JQ \quad \dots\dots\dots (4.3)$$

เมื่อ W เป็นงานทางกลศาสตร์ที่ระบบทำได้หรืองานที่ทำกับระบบ

J เป็นสมมูลย์กลความร้อนของจูลน์

Q เป็นปริมาณความร้อนของระบบ

แต่ในทางปฏิบัติแล้วเมื่อมีความร้อนไหลเข้าสู่ระบบ ความร้อนทั้งหมดนั้นไม่ได้เปลี่ยนเป็นงานไปทั้งหมดเสมอไป ส่วนหนึ่งของความร้อนจะไปเพิ่มพลังงานภายในของระบบและอีกส่วนหนึ่งจะเปลี่ยนรูปเป็นงานที่ระบบทำได้

ถ้าให้ dQ เป็นปริมาณความร้อนน้อย ๆ ที่ไหลเข้าสู่ระบบ

dU เป็นพลังงานภายในของระบบที่เพิ่มขึ้นเป็นปริมาณน้อย ๆ

dW เป็นปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนไปเป็นปริมาณน้อย ๆ

ดังนั้นตามกฎการอนุรักษ์ของพลังงาน จึงเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$dQ = dU + dW \quad \dots\dots\dots(4.4)$$

สมการ(4.4)นี้เรียกว่า กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ และกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ยังเขียนได้หลายแบบ เช่น

$$Q = U_2 - U_1 + W \quad \dots\dots\dots(4.5)$$

หรือ

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad \dots\dots\dots(4.6)$$

เมื่อ ΔW เป็นงานที่ระบบทำได้หรืองานที่กระทำกับระบบซึ่งมีทั้งงานที่เครื่องยนต์บวก (+W) และเครื่องหมาย (-W)

ค่า U , Q และ W เป็นพลังงาน มีหน่วยเป็นจูล(ในระบบ SI) พลังงานภายในขึ้นกับสภาวะของระบบ นั่นคือ เป็นฟังก์ชันของสภาวะของระบบเท่านั้น

ถ้าระบบเป็นกระบวนการวัฏจักรซึ่งอาจไม่ต้องผันกลับ เราจะได้การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในเป็นศูนย์ ($U_2=U_1=0$) และ $Q = W$ นั่นคือ ความร้อนสุทธิ (net heat) ถ้าถ่ายเข้าสู่ระบบจะมีค่าเท่ากับงานสุทธิ (net work) ที่ได้จากระบบ ซึ่งตามกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์แล้ว เราไม่สามารถสร้างเครื่องยนต์ที่ทำงานแบบครบรอบ ซึ่งแต่ละรอบสามารถทำงานให้ได้มากกว่าความร้อนที่ถ่ายเทเข้าไปเราเรียกเครื่องยนต์ชนิดนี้ว่า เครื่องกลจักรทำงานไม่มีหยุดชนิดที่หนึ่ง (Perpetual motion machine of the first kind) หรือในบางครั้งกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์จะกล่าวว่า เป็นไปไม่ได้ที่จะสร้างเครื่องจักรกลทำงานไม่มีหยุดชนิดที่หนึ่ง

เมื่อระบบอันหนึ่งเกิดกระบวนการครบรอบ (Cycle process) คือระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะจากสภาวะเริ่มต้น (มีค่า P, V และ T ค่าหนึ่ง) ไปอยู่ที่สภาวะต่าง ๆ จนในที่สุดกลับมาอยู่ที่สภาวะเดิม (โดยมีค่า T เท่าเดิม) จากทฤษฎีจลน์ของสสาร (Kinetic theory of matter) กล่าวว่า พลังงานภายในของ

สารทุกสถานะจะขึ้นตรงกับอุณหภูมิของสารนั้น นั่นคือ พลังงานภายในของสารจะสูงขึ้น ถ้าอุณหภูมิของสารสูงขึ้น และในทางตรงกันข้ามถ้าอุณหภูมิของสารลดลง พลังงานภายในก็จะลดลงด้วย ดังนั้นสำหรับกระบวนการครบรอบจะได้ว่า

$$\oint du = 0 \quad \dots\dots\dots (4.7)$$

เครื่องหมาย $\oint$ แสดงว่าเป็นการอินทิเกรตรอบทางเดิน (cycle process)

นั่นเอง จากสมการ (4.4) จะได้

$$\oint dQ = \oint dU + \oint dW$$

เมื่อเกิดกระบวนการครบรอบจะได้ว่า

$$\oint dQ = \oint dW \quad \dots\dots\dots (4.8)$$

ซึ่งทั้ง Q และ W ตามสมการจะต้องมีหน่วยเดียวกัน และสมการ (4.8) ก็คืองานที่ทำได้ตามกฎของจูล์ตามสมการ (4.3) นั่นเอง

ดังนั้นจากกฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์จึงอาจกล่าวได้ว่า ถ้าเกิดกระบวนการครบรอบขึ้นกับระบบแล้วพลังงานภายในของระบบไม่เปลี่ยนแปลง หรือ

$$U_2 - U_1 = 0 \quad \dots\dots\dots (4.9)$$

และสำหรับระบบที่มีความร้อนคงที่ กล่าวคือ ไม่มีความร้อนถ่ายเทเข้าหรือถ่ายเทออกจากระบบ (นั่นคือ $Q = 0$) ปริมาณงานที่ให้แก่ระบบจะเท่ากับการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -W \quad \dots\dots\dots (4.10)$$

เมื่อ U_2 เป็นพลังงานภายในที่สภาวะสุดท้าย
 U_1 เป็นพลังงานภายในที่สภาวะเริ่มต้น
 W เป็นงานที่ทำให้กับระบบ

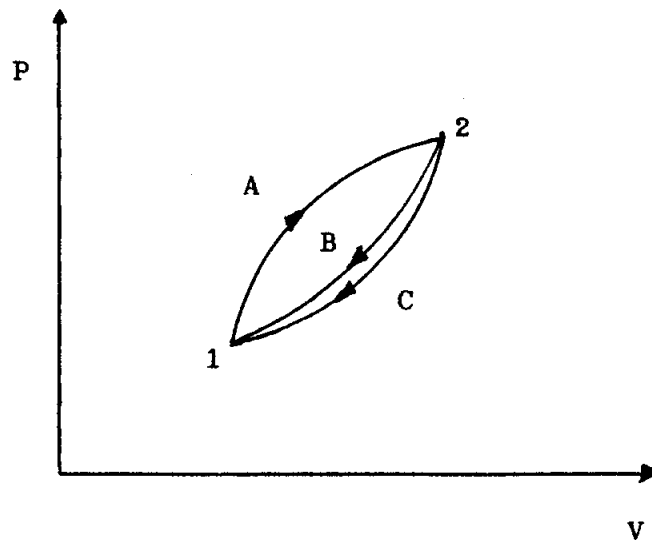
ดังนั้น กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์จึงอาจกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งว่า
 "การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในเกิดจากงานที่ทำรวมกับความร้อนที่ถ่ายเท"
 หรืออาจเขียนเป็นสมการได้อีกดังต่อไปนี้

$$dU = dQ - dW$$

ซึ่งก็เหมือนกับสมการ (4.4), (4.5) และ (4.6) นั้นเอง

4.1.1 กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์สำหรับการเปลี่ยนแปลงสภาวะของระบบ

ในหัวข้อนี้จะเป็นการพิจารณากฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์สำหรับระบบที่ดำเนินครบวัฏจักร (หรือระบบปิด) ที่ดำเนินกระบวนการระหว่างสภาวะคู่หนึ่งๆ ซึ่งมวลของสารตัวกลางอาจมีการเคลื่อนไหว และเกิดสภาวะการเปลี่ยนพลังงานกันระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมก็ได้



รูปที่ 4.1 แสดงภาพ P-V สำหรับกระบวนการดำเนินครบวัฏจักร

พิจารณาระบบหนึ่งจากรูปที่ 4.1 ซึ่งดำเนินเป็นวัฏจักรจากสภาวะ 1 ไปสู่สภาวะ 2 โดยกระบวนการ A แล้วกลับมาสู่สภาวะที่ 1 ดังเดิมโดยกระบวนการ B

อาศัยสมการ (4.8) สำหรับวัฏจักรที่ประกอบด้วยกระบวนการ A และ B จะได้ดังต่อไปนี้

$$\int_1^2 dQ_A + \int_2^1 dQ_B = \int_1^2 dW_A + \int_2^1 dW_B \dots\dots\dots (4.11)$$

และถ้าพิจารณาวัฏจักรอื่นที่ประกอบด้วยกระบวนการ A และ C โดยระบบเปลี่ยนแปลงจากสภาวะ 1 ไปสู่สภาวะ 2 โดยกระบวนการ A และกลับมาสู่สภาวะที่ 1 ดังเดิมโดยกระบวนการ C

อาศัยสมการ (4.8) จะได้ความสัมพันธ์สำหรับวัฏจักรที่ประกอบด้วยกระบวนการ A และ C ดังต่อไปนี้

$$\int_1^2 dQ_A + \int_2^1 dQ_C = \int_1^2 dW_A + \int_2^1 dW_C \dots\dots\dots (4.12)$$

สมการ (4.11) ลบด้วย (4.12) จะได้

$$\int_2^1 dQ_B + \int_2^1 dQ_C = \int_2^1 dW_B + \int_2^1 dW_C$$

เมื่อจัดใหม่จะได้ดังนี้

$$\int_2^1 (dQ - dW)_B = \int_2^1 (dQ - dW)_C \dots\dots\dots (4.13)$$

เนื่องจาก B และ C ในสมการ (4.13) แทนกระบวนการอะไรก็ได้ระหว่างสภาวะ 1 และสภาวะ 2 และปริมาณ $(dQ-dW)$ จะเป็นค่าเดียวกันสำหรับทุกกระบวนการที่เกิดขึ้นระหว่างสภาวะ 1 และสภาวะ 2 คู่หนึ่ง ๆ นั่นคือ จะพบว่าปริมาณ $(dQ-dW)$ ขึ้นอยู่กับสภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้ายของระบบเท่านั้น ไม่ขึ้นกับกระบวนการระหว่างสภาวะดังกล่าวและ $(dQ - dW)$ เป็นฟังก์ชันจุด ดังนั้น $(dQ-dW)$ จึงเป็นผลต่างอนุพันธ์ของคุณสมบัติของระบบ ซึ่งคุณสมบัตินั้นก็คือ พลังงานของระบบ E นั่นเอง

ดังนั้นจากสมการ(4.13)จะได้

$$dQ - dW = dE \quad \dots\dots\dots (4.14)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการ(4.14)จากสภาวะเริ่มต้น(1)ไปสู่สภาวะสุดท้าย (2)จะได้

$${}_1Q_2 - {}_1W_2 = E_2 - E_1 \quad \dots\dots\dots (4.15)$$

โดยที่ ${}_1Q_2$ คือความร้อนที่ถ่ายเทข้ามขอบเขตของระบบขณะดำเนินกระบวนการจากสภาวะ 1 ไปสู่อีกสภาวะ 2

${}_1W_2$ คืองานที่กระทำต่อ(หรือโดย)ระบบขณะระบบดำเนินกระบวนการจากสภาวะ 1 ไปสู่สภาวะ 2

E_1 และ E_2 คือค่าของพลังงานของระบบที่สภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้ายตามลำดับ

E แทนพลังงานทั้งหมดของระบบที่สภาวะหนึ่งๆ พลังงาน E นี้เกิดขึ้นหลายรูปแบบ ตัวอย่างเช่น พลังงานจลน์หรือพลังงานศักย์ของระบบ พลังงานขึ้นอยู่กับการเคลื่อนที่และตำแหน่งของโมเลกุล พลังงานในโครงสร้างของอะตอม พลังงานเคมีหรือพลังงานในรูปแบบอื่น ๆ

ในการศึกษาวิชาอุณหพลศาสตร์นี้จะพิจารณาพลังงานจลน์และพลังงานศักย์ในเชิงปริมาตร (Bulk kinetic and potential energy) โดยต่างหาก และพิจารณาพลังงานรูปแบบอื่นของระบบในเทอมของคุณสมบัติเดี่ยวซึ่งเรียกว่า พลังงานภายใน (internal energy) และมีสัญลักษณ์ U ดังนั้น E ที่สภาวะหนึ่ง ๆ พบว่า

$$E = U + K.E. + P.E.$$

โดยที่ K.E. เป็นพลังงานจลน์ของระบบที่สภาวะนั้น

P.E. เป็นพลังงานศักย์ของระบบที่สภาวะนั้น

และเนื่องจาก E เป็นฟังก์ชันจุด ดังนั้นจึงสามารถเขียนเป็น

$$dE = dU + d(K.E) + d(P.E) \quad \dots\dots\dots(4.16)$$

แทนค่า dE จากสมการ(4.16)ลงในสมการ(4.14)จะได้

$$dQ - dW = dU + d(K.E.) + d(P.E.) \quad \dots\dots\dots(4.17)$$

ในสมการ(4.17)แสดงว่า ถ้ามีงานหรือความร้อนข้ามขอบเขตของระบบหนึ่ง ๆ ระบบนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงสภาวะ หรืออาจกล่าวได้ว่า การเปลี่ยนแปลงของพลังงานในระบบโดยสุทธิเท่ากับพลังงานสุทธิซึ่งข้ามขอบเขตของระบบนั้น และสมการ(4.17)ก็ถือเป็นอีกรูปแบบหนึ่งของกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์เพราะเป็นแนวคิดเกี่ยวกับพลังงานและเป็นกฎการอนุรักษ์พลังงาน

ตัวอย่าง ถังบรรจุของไหลชนิดหนึ่งและติดใบพัดกวนงานป้อนเข้าให้เข้ากับใบพัดเท่ากับ 5,090 kJ โดยมีความร้อนถ่ายเทออกจากถังเท่ากับ 1,500 kJ พิจารณาให้ถังและของไหลนั้นเป็นระบบ จงหาการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในของระบบ

วิธีทำ เนื่องจากไม่คิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานจลน์และพลังงานศักย์ (K.E.=0 และ P.E.=0) จากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ตามสมการ(4.17)จะได้

$${}_1Q_2 - {}_1W_2 = U_2 - U_1 = \Delta U$$

$$-1,500 - (5,090) = \Delta U$$

$$\Delta U = 3,590 \text{ kJ}$$

นั่นคือ พลังงานภายในของระบบเปลี่ยนแปลงไป 3,590 kJ

4.1.2 กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์สำหรับระบบเปิด

ระบบเปิดหรือปริมาตรควบคุมคือ ระบบที่มวลสารมีการไหลเข้าหรือออกจากระบบได้เช่นเดียวกับความร้อนและงาน สำหรับระบบเปิดใด ๆ ที่ประกอบด้วยสารตัวกลางชนิดเดียวและในกรณีที่ไม่คิดถึงผลเนื่องมาจากปฏิกิริยาทางเคมีและทางไฟฟ้า ดังนั้นจากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์จึงเขียนได้ดังนี้

ความร้อนเข้า+งานเข้า+พลังงานเนื่องจากการไหลเข้า+พลังงานภายในเข้า+พลังงานจลน์เข้า+พลังงานศักย์เข้า+พลังงานที่สะสมเข้า=ความร้อนออก+งานออก+พลังงานเนื่องจากการไหลออก+พลังงานภายในออก+พลังงานจลน์ออก+พลังงานศักย์ออก+พลังงานที่ไหลออก

หรือเขียนในอีกรูปหนึ่งคือ

$$\left. \begin{aligned} Q_{\text{เข้า}} + \frac{W}{j} \text{เข้า} + \frac{W_1 P_1 V_1}{j} + W_1 U_1 + \frac{W_1 V_1^2}{2gj} + \frac{W_1 S_1}{j} + E_1 \\ = Q_{\text{ออก}} + \frac{W}{j} \text{ออก} + \frac{W_2 P_2 V_2}{j} + W_2 U_2 + \frac{W_2 V_2^2}{2gj} + \frac{W_2 S_2}{2gj} + E_2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4.18)$$

เมื่อ W_1 เป็นน้ำหนักของสารตัวกลางที่เข้าสู่ระบบ

W_2 เป็นน้ำหนักของสารตัวกลางที่ออกจากระบบ

ในกรณีที่คำนึงถึงสารตัวกลางที่มีมากกว่าหนึ่งชนิด กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์เขียนได้ดังนี้คือ

$$\frac{dQ}{dT} + \left(U_1 + \frac{P_1 V_1}{j} + \frac{V_1^2}{2gj} + \frac{S_1}{j} \right) \frac{dw_1}{dt} = \frac{dw}{dt} + \left(U_2 + \frac{P_2 V_2}{j} + \frac{V_2^2}{2gj} + \frac{S_2}{j} \right) \frac{dw_2}{dt} + \frac{d(\Delta E)}{dt} \dots (4.19)$$

เมื่อ $\frac{dQ}{dT}$ เป็นอัตราส่วนถ่ายเทของความร้อน

$\frac{dW}{dT}$ เป็นอัตราการเปลี่ยนแปลงของงาน

$\frac{d}{dt}(\Delta E)$ เป็นอัตราการเปลี่ยนแปลงพลังงานที่สะสม

$\frac{dW_1}{dt}$ เป็นอัตราการไหลของสารตัวกลางที่เข้าสู่ระบบ

$\frac{dW_2}{dt}$ เป็นอัตราการไหลของสารตัวกลาง

4.1.3 กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์สำหรับระบบที่มีการไหลสม่ำเสมอ

ระบบที่มีการไหลสม่ำเสมอถือเป็นระบบเปิดชนิดหนึ่ง ซึ่งมีข้อกำหนดว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงภายในของมวล และพลังงานที่สะสมอยู่ในระบบ ดังนั้นจึงเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$PE_1 + KE_1 + Wf_1 + U_1 + Q = PE_2 + KE_2 + Wf_2 + U_2 + W_2$$

$$Q = (U_2 - U_1) + (Wf_2 - Wf_1) + (KE_2 - KE_1) + (PE_2 - PE_1) + W_2$$

$$Q = \Delta U + \Delta \frac{PV}{J} + \Delta KE + \Delta pE + W_2 \quad \dots \dots \dots (4.20)$$

หรืออาจจะเขียนใหม่ได้

$$Q = dU + d\frac{pV}{J} + dKE + dpE + dW_2$$

เมื่อ Q เป็นปริมาณความร้อนที่ถ่ายเท

ΔU เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน

$\Delta \frac{pV}{J}$ เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานเนื่องจากการไหล

ΔKE เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานจลน์

ΔpE เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์

W_2 เป็นงานของระบบที่มีการไหลสม่ำเสมอ

หน่วยของทุกค่าในสมการ (4.20) ที่พิจารณาข้างต้นจะต้องเป็นหน่วยเดียวกัน
ปกติจะเป็นหน่วยของพลังงานความร้อน เช่น บีทียู, คาลอรี หรือจูล เป็นต้น

$$\text{เนื่องจาก } \Delta H = \Delta U + \Delta \frac{pv}{J} \quad (\text{ตามความสัมพันธ์ของแมกซ์เวลล์})$$

จากสมการ (4.20) จะได้

$$Q = \Delta H + \Delta KE + \Delta PE + W_{\text{sh}} \quad \text{a} \dots \dots \dots (4.21)$$

สมการ (4.21) เป็นระบบที่มีการไหลสม่ำเสมอในเทอมของเอนโทรปี

ตัวอย่าง ป้อนมวลหนึ่งคู่อากาศเข้าที่ความกดดัน 15 psia, ปริมาตร 2
ลบ. ฟุต/ปอนด์ ขั้วออกที่ความกดดัน 100 psia ปริมาตร 0.5 ลบ. ฟุต/ปอนด์
ปรากฏว่า พลังงานภายในเพิ่มขึ้น 40 บีทียู/ปอนด์ และงานที่ให้แก่ปั๊มลม
70 บีทียู/ปอนด์ ในกรณีที่ไม่นับพลังงานจลน์และพลังงานศักย์ จงหาปริมาณความร้อน
ที่ถ่ายเทต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของอากาศ

วิธีทำ เนื่องจากพลังงานภายในเพิ่มขึ้น 40 บีทียู/ปอนด์

$$\Delta U = 40 \text{ บีทียู/ปอนด์}$$

$$\text{และ } \Delta \frac{PV}{J} = \frac{P_2 V_2}{J} - \frac{P_1 V_1}{J}$$

$$\text{เมื่อ } \frac{P_2 V_2}{J} = \frac{(100)(144 \times 0.5)}{778} = 9.25 \text{ บีทียู/ปอนด์}$$

$$\text{และ } \frac{P_1 V_1}{J} = \frac{(15)(144 \times 2)}{778}$$

$$= 5.55 \text{ บีทียู/ปอนด์}$$

$$\text{งานที่ให้แก่ปั๊มลม (ระบบ) } W_{\text{sh}} = -70 \text{ บีทียู/ปอนด์}$$

จากสมการ (4.20) แทนค่าจะได้

$$Q = \Delta U + \Delta \frac{pv}{J} + \Delta (K.E.) + \Delta (P.E.) + W_{\text{sh}}$$

$$Q = (40) + (9.25 - 5.55) + (0) + (0) + (-70)$$

$$Q = -26.3 \text{ บีทียู/ปอนด์}$$

เมื่อ Q มีเครื่องหมายเป็นลบ(-) แสดงว่ามีความร้อนระบายออกจากถัง
อัดลมมีค่าเท่ากับ 26.3 บีทียู/ปอนด์

4.1.4 กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ในสมการเชิงอัตรา

กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ในรูปสมการเชิงอัตราถือว่ามีความจำเป็นซึ่งปรากฏในอัตราโดยเฉลี่ยหรืออัตราในขณะใดขณะหนึ่งของพลังงานซึ่งข้ามขอบเขตของระบบ(งานและความร้อน)และอัตราของการเปลี่ยนแปลงของพลังงานของระบบ ในทางอุณหพลศาสตร์เชิงคลาสสิกในเบื้องต้นนี้เมื่อระบบอยู่ในสมดุลแล้ว เวลาจะไม่ใช้ตัวแปรหรือองค์ประกอบเชิงสัมพันธ์สำหรับระบบที่อยู่ในสมดุลอีกต่อไป แต่อย่างไรก็ตามสมการเชิงอัตราเหล่านี้ได้พัฒนามาจากแนวคิดของอุณหพลศาสตร์เชิงคลาสสิกและถูกประยุกต์ใช้กับอุณหพลศาสตร์เป็นจำนวนมาก รูปสมการเชิงอัตราของกฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์นั้นนอกจากใช้กับกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์สำหรับระบบเปิดหรือปริมาตรควบคุมในหัวข้อ 4.1.3 แล้ว ยังประยุกต์ใช้กับวิชาอุณหพลศาสตร์, กลศาสตร์ และการถ่ายเทความร้อน (heat transfer)

พิจารณาเวลาในช่วง dt ซึ่งเป็นช่วงเวลาที่มีปริมาณความร้อน dQ ข้ามขอบเขตของระบบ และมีงาน dW ที่กระทำโดยระบบมีพลังงานภายในเปลี่ยนแปลงไป ΔU พลังงานจลน์เปลี่ยนแปลงไป $\Delta(K.E.)$ และพลังงานศักย์เปลี่ยนแปลงไป $\Delta(P.E.)$ กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์สมการ(4.17)จะได้

$$dQ - dW = \Delta U + \Delta(K.E.) + \Delta(P.E.)$$

หารสมการด้วย dt ตลอดจะได้

$$\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} = \frac{\Delta U}{dt} + \frac{\Delta(K.E.)}{dt} + \frac{\Delta(P.E.)}{dt}$$

ใส่ขีดจำกัด (limit) 6 สำหรับแต่ละปริมาณเหล่านี้โดยให้ dt เข้าใกล้ศูนย์จะได้

$$\lim_{dt \rightarrow 0} \frac{dQ}{dt} = Q \text{ เรียกว่า อัตราการถ่ายเทความร้อน}$$

$$\lim_{at \rightarrow 0} \frac{aW}{at} = W \text{ เรียกว่า กำลัง (power)}$$

$$\lim_{at \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{at} = \frac{dU}{dt}$$

$$\lim_{dt \rightarrow 0} \frac{\Delta(K.E.)}{dt} = \frac{d(K.E.)}{dt}$$

$$\lim_{dt \rightarrow 0} \frac{\Delta(p.E.)}{at} = \frac{d(p.E.)}{at}$$

ดังนั้นจะได้กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ในรูปสมการเชิงอัตรา คือ

$$Q - W = \frac{dU}{dt} + \frac{d(K.E.)}{dt} + \frac{d(p.E.)}{dt} \dots\dots\dots (4.22)$$

หรือจากสมการ (4.16) จะได้

$$Q - W = \frac{dE}{dt} \dots\dots\dots (4.23)$$

ตัวอย่าง ในระหว่างการชาร์จแบตเตอรี่ เมื่อใช้กระแสไฟฟ้า 20 A. ความต่างศักย์ไฟฟ้า 12.5 V. และอัตราของการถ่ายเทความร้อนออกจากแบตเตอรี่ เป็น 10 W. จงหาอัตราการเพิ่มของพลังงานภายในของแบตเตอรี่

วิธีทำ เมื่อไม่คิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานจลน์และพลังงานศักย์ สมการ (4.22) จะเหลือ

$$Q - W = \frac{dU}{dt}$$

$$\begin{aligned} \text{โดยที่} \quad W &= -Qi \\ &= -(20)(12.5) \\ &= -250 \text{ Watts} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad \frac{dU}{dt} &= (-10) - (-250) \\ &= 240 \text{ J/s} \end{aligned}$$

อัตราการเพิ่มของพลังงานภายในของแบตเตอรี่เท่ากับ 240 จูลต่อวินาที

4.2 ความร้อนจำเพาะ (Specific heat)

ความร้อนจำเพาะหมายถึงปริมาณความร้อนที่ทำให้สารหนึ่งหน่วยน้ำหนักมีอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงหนึ่งองศา

4.2.1 หน่วยของความร้อนจำเพาะ

$$\text{ความร้อนจำเพาะ} = \frac{\text{ปริมาณความร้อน}}{\text{น้ำหนัก} \times \text{อุณหภูมิเปลี่ยนแปลง}} \dots\dots (4.24)$$

ระบบอังกฤษ

ความร้อนจำเพาะมีหน่วยเป็น BTU/lb-R

ระบบเมตริก

ความร้อนจำเพาะมีหน่วยเป็น Cal/gm-K

ระบบ SI

ความร้อนจำเพาะมีหน่วยเป็น kJ/kg.k

4.2.2 ชนิดของความร้อนจำเพาะ

ความร้อนจำเพาะสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ชนิด คือ

4.2.2.1 ความร้อนจำเพาะทั่วไป ใช้สัญลักษณ์ C

4.2.2.2 ความร้อนจำเพาะเมื่อปริมาตรคงที่ ใช้สัญลักษณ์ C_v

4.2.2.3 ความร้อนจำเพาะเมื่อความความกดดันคงที่
ใช้สัญลักษณ์ C_p

4.2.3 ความร้อนจำเพาะของก๊าซ (Specific heat of gas)

ความร้อนจำเพาะของก๊าซหมายถึงปริมาณความร้อนที่ทำให้ก๊าซมวล 1 หน่วยมีอุณหภูมิเปลี่ยนไป 1 องศา ความจำเพาะของก๊าซมี 2 ชนิดดังนี้

4.2.3.1 ความร้อนจำเพาะของก๊าซเมื่อปริมาตรคงที่
(Specific heat of gas at constant volume) C_v

4.2.3.2 ความร้อนจำเพาะของก๊าซเมื่อความความกดดันคงที่
(Specific heat of gas at constant pressure) C_p

ความร้อนจำเพาะของก๊าซเมื่อความความกดดันคงที่และเมื่อปริมาตรคงที่มี
ความสัมพันธ์กันดังต่อไปนี้

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad \dots\dots\dots (4.25)$$

เมื่อ γ เป็นค่าคงที่และถือเป็นคุณสมบัติของก๊าซแต่ละชนิด

และ

$$C_p - C_v = R \quad \dots\dots\dots (4.26)$$

โดยที่ R เป็นค่าคงที่ของก๊าซ (Universal gas constant) ซึ่งมีหน่วยเป็น
ft-lb/lb.R, kg-m/kg.K, Kcal/kg.K, cal/gm.K และ cal/mole.K

ความร้อนจำเพาะแบบโมลาร์ของก๊าซ (Molar specific heat of gas) ยังสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิดดังนี้

ความร้อนจำเพาะแบบโมลาร์ของก๊าซเมื่อปริมาตรคงที่ มีชื่อเรียกว่า
Molar specific heat of gas at constant volume ใช้สัญลักษณ์ C_v
และ

ความร้อนจำเพาะแบบโมลาร์ของก๊าซเมื่อความกดดันคงที่ มีชื่อเรียกว่า
Molar specific heat of gas at constant pressure ใช้สัญลักษณ์ C_p

พิจารณาสมการ (4.4) กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ และจากสมการงาน
ที่กระทำกับระบบหรืองานที่ระบบทำได้

$$dQ = dU + dW$$

$$\text{หรือ} \quad dQ = dU + pdv \quad \dots\dots\dots (4.27)$$

นิยามของความร้อนจำเพาะจากสมการ (3.20) ความร้อนจำเพาะต่อ 1 กรัมโมเลกุล

$$C_v = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$$

เมื่อปริมาตรคงที่

ความร้อนจำเพาะเมื่อปริมาตรคงที่งานเป็นศูนย์ ($pdv=0$) จะได้ดังนี้

$$C_v = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \frac{1}{m} \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \dots\dots (4.28)$$

เมื่อความกดดันคงที่

ความร้อนจำเพาะเมื่อความกดดันคงที่สามารถพิจารณาได้ดังนี้

$$C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad \dots\dots\dots (4.29)$$

อาศัยความสัมพันธ์ของแมกซ์เวล (Maxwell's relation) เมื่อ H
เป็นเอนทาลปี (enthalpy) จะได้

$$H = U + pV \quad \dots\dots\dots (4.30)$$

ดังนั้น

$$dH = dU + pdv \quad \dots\dots\dots (4.31)$$

โดยที่ความกดดัน p คงที่ ดังนั้นจากสมการ (4.27), (4.29) และ (4.31) จะได้

$$C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad \dots\dots (4.32)$$

สมการ (4.28) และ (4.32) แสดงให้ทราบว่า C_v และ C_p
ของสารหนึ่ง ๆ จะเป็นคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารนั้นและไม่ขึ้นอยู่กั
กระบวนการเลย

4.2.4 ความร้อนจำเพาะสำหรับสารที่เป็นของแข็งหรือของเหลว

(Specific heat of solid or liquid substance)

พิจารณาสารในเฟสของแข็งหรือของเหลว ซึ่งในเฟสดังกล่าว เมื่อดำเนินกระบวนการใดกระบวนการหนึ่งจะไม่คำนึงถึงการเปลี่ยนแปลงของความกดดันและปริมาตรจำเพาะของสารนั้น

จากสมการ(4.30)จะได้

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

หรือ

$$dH = dU \quad \dots\dots\dots(4.33)$$

ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า

$$dh = dU = CdT \quad \dots\dots\dots(4.34)$$

เมื่อ C เป็นความร้อนจำเพาะสำหรับสารที่เป็นของแข็งหรือของเหลว (หรือเป็นค่าของความร้อนจำเพาะทั่วไป)

ถ้าสมมติให้ C ในสมการ(4.34)มีค่าคงที่สำหรับกระบวนการหนึ่ง ๆ และถ้าอินทิเกรตสมการ(4.34)จะได้

$$h_2 - h_1 = U_2 - U_1 = C(T_2 - T_1) \quad \dots\dots\dots(4.35)$$

ในกระบวนการอื่น ๆ ซึ่งเราไม่สามารถสมมติให้ความร้อนจำเพาะมีค่าคงที่ได้ และถ้าความร้อนจำเพาะ C เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิของสาร จากสมการ(4.34)จะได้

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} C(T) dT \quad \dots\dots\dots(4.36)$$

ความร้อนจำเพาะที่กล่าวมาแล้วข้างต้นเป็นความร้อนจำเพาะสำหรับสารอัดตัวได้เชิงเดี่ยวโดยพิจารณาจากงาน $dU = pdV$ และได้มีการพัฒนาหาความร้อนจำเพาะสำหรับสารอื่น ๆ เมื่อคำนึงถึงงานสมดูลย์ควอไซ(Quasi-statically)นั้นสามารถแบ่งพิจารณาความร้อนจำเพาะออกเป็นความร้อนจำเพาะที่ การกระจัดคงที่ และความร้อนจำเพาะที่แรงขับเคลื่อนที่หรือถ้าพิจารณาหาผลในทางแม่เหล็กนั้นจะแบ่งพิจารณาเป็นความร้อนจำเพาะที่มีโมเมนต์แม่เหล็กรวมคงที่ และความร้อนจำเพาะที่มีความเข้มสนามแม่เหล็กคงที่เป็นต้น

ตัวอย่าง จงคำนวณหาความร้อนจำเพาะโดยความก่ดดันคงที่ของไอน้ำที่ 0.5 Mpa และ 375°C

วิธีทำ จากสมการ (4.32) เมื่อความก่ดดันคงที่

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

และจากตารางในภาคผนวกจะได้ดังนี้

ที่ 0.5 Mpa และ 350°C ค่า $h = 3,167.7 \text{ kJ/kg}$

และ ที่ 0.5 Mpa และ 400°C ค่า $h = 3,271.9 \text{ kJ/kg}$

แทนค่าจะได้

$$C_p = \frac{(3,271.9) - (3,167.7)}{(400) - (350)} = \frac{104.2}{50}$$

$$C_p = 2.084 \text{ kJ/kg.K}$$

นั่นคือความร้อนจำเพาะเมื่อความก่ดดันคงที่ของไอน้ำที่ 0.5 Mpa และ 375°C เท่ากับ 2.084 kJ/kg. K

4.3 สมการพลังงาน (energy equation)

สภาวะของระบบขึ้นอยู่กับตัวแปรต่าง ๆ เช่น ความก่ดดัน p , ปริมาตร v และอุณหภูมิ T ของตัวกลาง ซึ่งเราอาจจะพิจารณาให้ตัวแปรสองตัวใด ๆ จากสามตัวเป็น ตัวแปรอิสระและให้ตัวแปรที่เหลือเป็นตัวแปรตาม และสมมติว่าระบบที่กำลังพิจารณาเป็นระบบของก๊าซชนิดหนึ่ง เราสามารถที่จะพิจารณาพลังงานภายใน (U) ได้ตามฟังก์ชันของตัวแปรต่าง ๆ ดังนี้

1. เมื่อพลังงานภายใน (U) เป็นฟังก์ชันของ T และ V

$$U = f(T, V)$$

จะได้ว่า

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \dots\dots\dots (4.37)$$

และถ้ามีปริมาณความร้อน dU ไหลเข้าสู่ระบบใดระบบหนึ่ง เช่น ระบบของก๊าซอุดมคติ และถ้าปริมาตรของสารตัวกลางเพิ่มขึ้น dV โดยมีความกดดัน p คงที่จากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์สมการ (4.27)

$$dQ = dU + p \cdot dV \quad \dots\dots\dots (4.38)$$

แทนค่า dU จากสมการ (4.37) ลงในสมการ (4.38) จะได้

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p \cdot dV$$

หรือ

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad \dots\dots\dots (4.39)$$

หารสมการ (4.39) ด้วย dT จะได้

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT} \quad \dots\dots\dots (4.40)$$

สมการ (4.40) เป็นสมการทั่วไปที่จะใช้กับระบบที่มีสารตัวกลางเป็นอะไรก็ได้ที่เกิดกระบวนการย้อนกลับได้ (reversible process)

สำหรับกระบวนการที่มีปริมาตรคงที่

สมมติว่าระบบเป็นก๊าซอุดมคติที่มี 1 กรัม-โมเลกุล (หรืออาจพิจารณาว่ามีมวล 1 หน่วย ซึ่ง $dV=0$ ดังนั้น $\frac{dV}{dT} = 0$ และจากสมการ (4.28) จะได้ว่า

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$$

ดังนั้นจะได้

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \dots\dots\dots (4.41)$$

จากสมการ (4.39) และ (4.41) จะได้

$$dQ = C_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad \dots\dots\dots (4.42)$$

สมการ (4.42) เป็นสมการของกระบวนการถึงแม้ว่าปริมาตรจะไม่คงที่ก็ตามของกระบวนการผันกลับของกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

สำหรับกระบวนการที่มีความกดดันคงที่

จากความสัมพันธ์ของสมการ (4.29) สำหรับก๊าซ 1 กรัม - โมเลกุล

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

และจากสมการ (4.40) โดยมีความกดดัน p คงที่ จะได้

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

หรือ

$$C_p = C_v + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

ดังนั้น

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \dots \dots \dots (4.43)$$

จากการทดลองของจูลน์ที่เรียกว่า การขยายตัวอย่างอิสระของก๊าซ
อุดมคติพบว่าไม่มีการทำงานและความร้อนแลกเปลี่ยนซึ่งกันและกันระหว่างระบบกับ
สิ่งแวดล้อม และก๊าซอุดมคติเมื่อขยายตัวแบบอิสระแล้ว อุณหภูมิจะไม่เปลี่ยนแปลง
นั่นคือ เมื่อไม่มีการทำงานและความร้อน

$$dQ = 0 \text{ และ } dW = 0$$

และจากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ จะได้ว่า

$$dU = 0$$

และอาจเขียนได้ว่า

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

สมการ (4.43) จะกลายเป็น

$$C_p - C_v = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \dots \dots \dots (4.44)$$

จากสมการสถานะของก๊าซอุดมคติ 1 กรัม-โมเลกุล

$$pv = RT$$

ดังนั้น

$$P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = R$$

นำค่า $P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ ไปแทนค่าลงในสมการ (4.44) จะได้

$$C_p - C_v = R \quad \dots\dots\dots (4.45)$$

สมการ (4.45) เหมือนกับสมการ (4.26) ที่กล่าวมาแล้วในตอนต้น และค่า C_p, C_v และ R จะต้องอยู่ในหน่วยเดียวกัน

สำหรับกระบวนการที่มีอุณหภูมิคงที่

เมื่อระบบเกิดกระบวนการอุณหภูมิคงที่หรือที่เรียกว่า กระบวนการไอโซเทอร์มัล (isothermal process) ซึ่ง $dT=0$ และจากสมการ (4.39)

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \right] dv$$

เมื่อ $dT = 0$ จะได้ว่า

$$dQ_v = p dv_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv_v \quad \dots\dots\dots (4.46)$$

สมการ (4.46) แสดงว่าปริมาณความร้อน dQ_v ที่ให้กับระบบในการเกิดกระบวนการไอโซเทอร์มัล จะเปลี่ยนเป็นงานที่ระบบทำได้ $(p dv_v)_T$ ส่วนหนึ่งและอีกส่วนหนึ่งคือไปเพิ่มพลังงานภายในให้กับระบบ $\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv_v \right]$

สิ่งที่น่าสังเกตก็คือ ในทางอุณหพลศาสตร์จะไม่กล่าวถึงความร้อนจำเพาะของสารเมื่ออุณหภูมิคงที่ ถ้าสมมุติว่ามีความร้อนจำเพาะของสารเมื่ออุณหภูมิคงที่คือ C_v และเขียนได้ว่า

$$dQ_v = C_v \cdot dT \quad \dots\dots\dots (4.47)$$

ดังนั้น $C_v = +$ หรืออาจจะกล่าวได้ว่า เป็นค่าที่นิยามไม่ได้ ดูเหมือนกับว่าเมื่อระบบเกิดกระบวนการไอโซเทอร์มัลนั้น ระบบจะมีความร้อนจำเพาะมากมายจนบอกค่าไม่ได้ทั้งนี้เพราะไม่ว่าจะมีความร้อนไหลเข้าสู่ระบบมากน้อยแค่ไหน อุณหภูมิของระบบจะไม่เปลี่ยนแปลงเลย

สำหรับกระบวนการที่มีความร้อนคงที่

เมื่อความร้อนคงที่คือกระบวนการที่ถือว่าไม่มีความร้อนไหลเข้าหรือออกจากระบบซึ่งเรียกว่า กระบวนการอะเดียเบติก (adiabatic process) มี $dQ = 0$ และโดยกระบวนการนี้จะได้อีกค่าหนึ่งที่ค่าหนึ่งคือ เอนโทรปี (entropy) ใช้สัญลักษณ์ S

จากสมการ (4.39)

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

เมื่อ $dQ = 0$ จะได้

$$0 = C_v dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

หรือ

$$C_v dT = - \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad \dots\dots\dots (4.48)$$

สมการ (4.48) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงค่าอุณหภูมิ (dT) การเปลี่ยนแปลงปริมาตร (dV) และการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของระบบเมื่อเกิดกระบวนการอะเดียเบติก

เมื่อหารสมการ (4.48) ด้วย dV จะได้ดังนี้

$$C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \quad \dots\dots\dots (4.49)$$

จากสมการ (4.49) เมื่อ $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$ แสดงว่าเมื่อเกิดกระบวนการ

อะเดียเบติกนั้นค่าเอนโทรปี S ของระบบจะมีค่าคงที่

ความสัมพันธ์ต่างที่ได้มาถ้าเขียนให้อยู่ในเทอมของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามบาศก์ β จะได้ดังต่อไปนี้

$$\text{จากนิยาม } \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

หรือ

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \beta V$$

และจากสมการ (4.43)

$$C_P - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

แทนค่า β จะได้

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{C_P - C_V}{\beta V}$$

หรือ

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{C_P - C_V}{\beta V} - p \quad \dots\dots\dots (4.50)$$

ถ้าระบบเป็นก๊าซอุดมคติจะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

ดังนั้นสมการ (4.50) จะกลายเป็น

$$C_P - C_V = p\beta V \quad \dots\dots\dots (4.51)$$

และจากสมการ (4.49)

$$\begin{aligned} C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \\ C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left[p + \frac{C_P - C_V}{\beta V} - p \right] \\ &= \frac{C_V - C_P}{\beta V} \end{aligned}$$

หรือ

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{C_V - C_P}{\beta V C_V} \dots\dots\dots (4.52)$$

สมการ (4.52) นี้จะใช้เมื่อระบบเกิดกระบวนการอะเดียเบติก

2. เมื่อพลังงานภายใน (U) เป็นฟังก์ชันของ T และ p

$$U = f(T, p)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dp$$

และถ้า V เป็นฟังก์ชันของ T และ p จะได้

$$V = f(T, p)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dp$$

จากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

$$dQ = dU + pdv$$

$$\text{ดังนั้น } dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dp + p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dp \right]$$

จัดรูปใหม่จะได้ดังนี้

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dp \dots (4.53)$$

จากสมการ (4.53) ถ้าพิจารณาด้วยกระบวนการต่าง ๆ โดยมีความกดดันคงที่, ปริมาตร, อุณหภูมิคงที่ และความร้อนคงที่ พร้อมทั้งใช้นิยามของค่า β และจะได้ผลดังนี้

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P\beta V \dots\dots\dots (4.54)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = PV\kappa - \frac{\kappa}{\beta} (C_P - C_V) \dots\dots\dots(4.55)$$

$$dQ_T = \frac{\kappa}{\beta} (C_V - C_P) dp_T \dots\dots\dots(4.56)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\kappa(C_P - C_V)}{\beta C_P} \dots\dots\dots(4.57)$$

3. ถ้าพลังงานภายใน (U) เป็นฟังก์ชันของ p และ v

$$U = f(p, v)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV$$

เมื่อใช้กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ และพิจารณากระบวนการต่าง ๆ
ทั้ง 4 แบบจะได้ดังนี้

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \frac{\kappa C_V}{\beta} \dots\dots\dots(4.58)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{\beta V} - P \dots\dots\dots(4.59)$$

$$dQ_T = \frac{C_V \kappa}{\beta} dP_T + \frac{C_P}{\beta V} dV_T \dots\dots\dots(4.60)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{C_P}{\kappa V C_V} \dots\dots\dots(4.61)$$

ซึ่งเราจะได้พาเชียลเดอริเวทีฟของพลังงานภายในตามรูปแบบต่าง ๆ
ในรูปของ C_P, C_V, β และ κ

4.4 กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ (The second law of Thermodynamics)

โดยปกติเครื่องยนต์ที่ทำงานโดยใช้พลังงานความร้อน (heat engine) นั้นไม่สามารถที่จะเปลี่ยนพลังงานความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงให้เป็นงานได้ทั้งหมด จะต้องมีความร้อนส่วนหนึ่งส่งถ่ายออกมาเป็นไอเสียเสมอ หรือในการส่งถ่ายพลังงานความร้อนโดยทั่ว ๆ ไปจะไม่มีความร้อนใดที่สามารถถ่ายเทจากวัตถุที่มีอุณหภูมิต่ำไปยังวัตถุที่มีอุณหภูมิสูงกว่าได้ ยกเว้นในระบบทำความเย็น ซึ่งสามารถทำงานโดยการถ่ายเทความร้อนจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าไปสู่แหล่งที่มีอุณหภูมิสูงกว่า แต่ระบบทำความเย็นดังกล่าวก็ไม่สามารถทำงานตามลำพังได้จำเป็นต้องมีพลังงานภายนอก (พลังงานไฟฟ้า) ป้อนเข้าไปในระบบทำความเย็นเสมอ

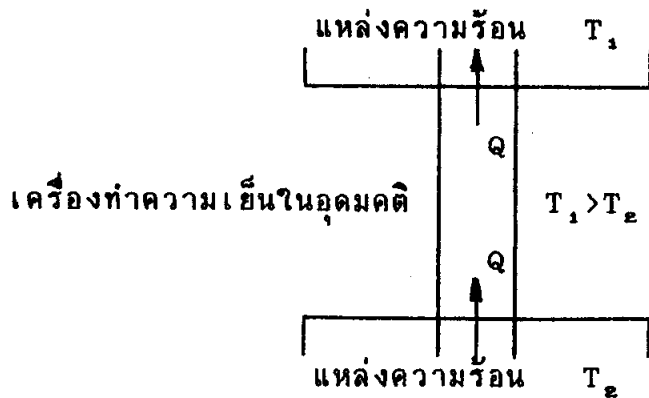
จากตัวอย่างดังกล่าวการทำงานของระบบก็ถือว่าไม่ผิดไปจากกฎการอนุรักษ์พลังงาน หรือผิดกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์เลย แต่การนำกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ไปอธิบายปรากฏการณ์หรืออธิบายกระบวนการต่าง ๆ จึงไม่เพียงพอ จึงจำเป็นต้องมีกฎใหม่เกิดขึ้นทั้งนี้กฎใหม่นั้นจึงถูกเรียกว่าเป็น กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์

4.4.1 กฎข้อที่สองและกระบวนการทางอุณหพลศาสตร์

กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์เป็นกฎที่ใช้พิจารณาการทำงานของกลุ่ปกรณต่าง ๆ ซึ่งมีผู้กล่าวไว้หลายคนด้วยกัน แต่ที่สำคัญและถูกนำไปใช้ประโยชน์มากที่สุดก็คือ คำกล่าวของคลอเซียส (Clausius Statement) และ คำกล่าวของเคลวิน-แพงค์ (Kelvin-Planck Statement) ซึ่งแต่ละคำกล่าวมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

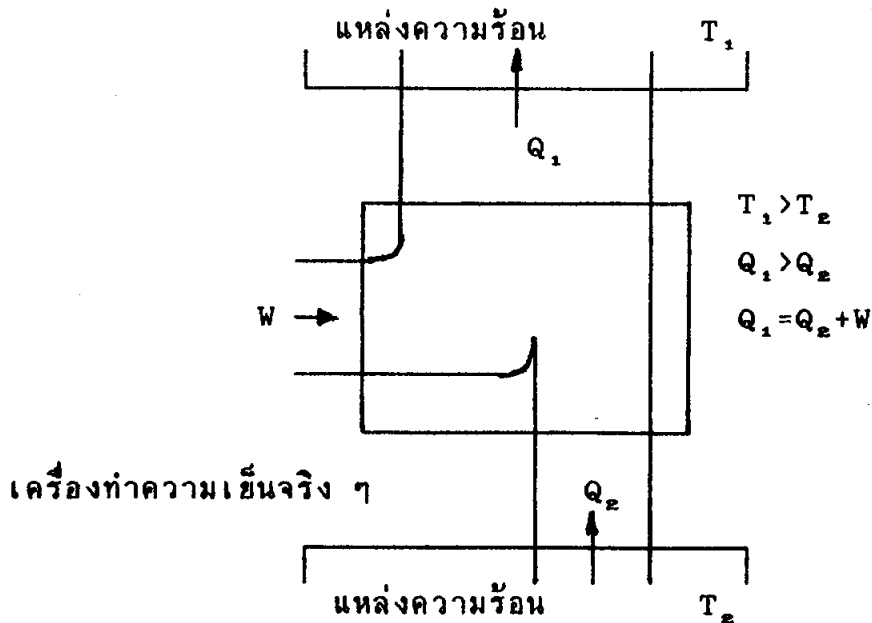
4.4.1.1 คำกล่าวของคลอเซียส (Clausius Statement)

รูดอล์ฟ คลอเซียส ได้กล่าวไว้ว่า "จะไม่มีระบบใด ๆ โดยเฉพาะเครื่องยนต์ที่จะดึงความร้อนจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำไปส่งถ่ายให้กับแหล่งที่มีอุณหภูมิสูงกว่าโดยไม่มีพลังงานภายนอกป้อนเข้าไปในระบบหรือเครื่องยนต์นั้นเลย" เครื่องยนต์ที่ไม่เป็นไปตามคำกล่าวนี้แสดงไว้ในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แสดงการทำงานของเครื่องทำความเย็นในอุดมคติ

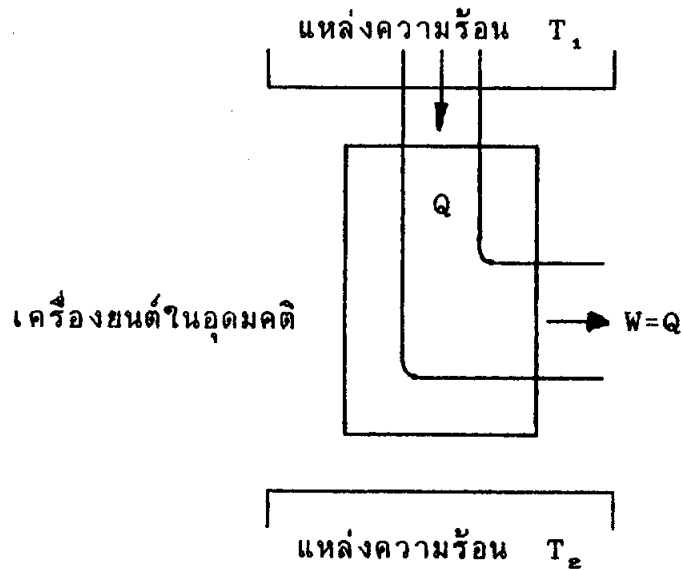
ตามความหมายของคลอเซียสจะไม่มีระบบหรือเครื่องยนต์ใดที่จะทำงานได้ดังรูปคือดึงความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิต่ำไปมอบให้กับแหล่งที่มีอุณหภูมิสูง โดยไม่มีพลังงานภายนอกป้อนให้กับระบบหรือเครื่องยนต์เลย แต่สำหรับในโรงงานทำน้ำแข็ง, ห้องเย็นหรือตู้เย็นนั้น เป็นระบบที่ดึงความร้อนจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำ (ภายในระบบทำความเย็น) ไปมอบให้กับบรรยากาศภายนอก ซึ่งมีอุณหภูมิสูงกว่าได้ แต่ต้องมีพลังงานภายนอกป้อนเข้าไปในระบบเช่น พลังงานไฟฟ้า เป็นต้น ซึ่งอาจจะแทนได้ด้วยรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 แสดงการทำงานของเครื่องทำความเย็นจริง

4.4.1.2 คำกล่าวของเคลวิน-แพลงค์ (Kelvin-Planck Statement)

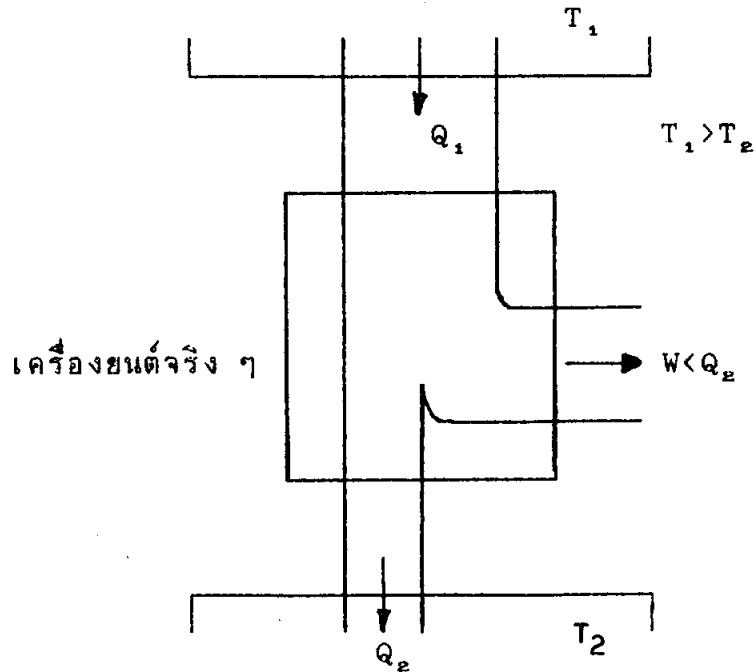
ลอร์ด เคลวินและแมกซ์แพลงค์ ได้กล่าวไว้ว่า "ไม่มีระบบใด ๆ เช่นเครื่องยนต์โดยเฉพาะเครื่องยนต์ที่สามารถดึงความร้อนปริมาณหนึ่งจากแหล่งหนึ่งแล้วเปลี่ยนไปเป็นงานได้ทั้งหมด" เครื่องยนต์ในอุดมคติที่ไม่เป็นไปตามคำกล่าวนี้อาจแสดงได้ด้วยตัวรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 แสดงการทำงานของเครื่องยนต์ในอุดมคติ

พิจารณาจากรูปที่ 4.4 เมื่อ T_1 และ T_2 เป็นแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิต่างกัน คือ T_1 มากกว่า T_2 ซึ่ง T_1 อาจหมายถึงกระบอกสูบของเครื่องยนต์ที่จะทำให้เชื้อเพลิงถูกจุดระเบิด และ T_2 คือบรรยากาศภายนอก Q เป็นปริมาณความร้อนที่เครื่องยนต์ทำให้เกิดขึ้นในกระบอกสูบแล้วนำมาเปลี่ยนเป็นงาน (W) ทั้งหมดโดยเครื่องยนต์ (สี่เหลี่ยมจัตุรัสในรูป) และจะได้ว่า $W = Q$

ตามความหมายของเคลวิน-แพลงค์แล้ว จะไม่สามารถสร้างเครื่องยนต์ชนิดนี้ได้เลย คือเครื่องยนต์ที่ดึงความร้อนมาจากแหล่งความร้อนเพียงแหล่งเดียวแล้วนำมาเปลี่ยนเป็นงานได้ทั้งหมด ไม่มีพลังงานส่วนเกินส่งถ่ายให้กับแหล่งความร้อนอีกแหล่งหนึ่งเลย เครื่องยนต์จริง ๆ นั้นควรจะเป็นดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 แสดงการทำงานของเครื่องยนต์จริง ๆ

จากรูปที่ 4.5 เครื่องยนต์จะต้องทำงานอยู่ระหว่างแหล่งความร้อนสองแหล่ง T_1 และ T_2 ($T_1 > T_2$) โดยดึงความร้อน Q_1 (จากการจุดระเบิดในลูกสูบ T_1) นำมาเปลี่ยนงาน W โดยตัวเครื่องยนต์ (รูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส) ได้ส่วนหนึ่ง ($W < Q_1$) และอีกส่วนหนึ่งคือ Q_2 เหลือออกมาในรูปไอเสียส่งถ่ายให้แหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ T_2 (บรรยากาศภายนอก)

กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ตามความหมายของเคลวิน-เพลงค์นี้ยังหมายความว่า ไม่มีแหล่งความร้อนใดที่จะมีอุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ เพราะถ้ามีแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำศูนย์องศาสัมบูรณ์ (0°K) ได้ก็จะมีเครื่องยนต์ชนิดที่ทำงานโดยดึงความร้อนมาจากแหล่งความร้อนแหล่งหนึ่งซึ่งมีอุณหภูมิสูงกว่าศูนย์องศาสัมบูรณ์เพียงแหล่งเดียว แล้วเปลี่ยนเป็นงานได้ทั้งหมด หรือถ้ามีแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิต่ำเป็นศูนย์องศาสัมบูรณ์ก็เหมือนกับไม่มีแหล่งความร้อน ดังนั้นจึงค้านกับกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ตามความหมายของเคลวิน-เพลงค์

นอกจากนั้นยังต้องสังเกตให้ดีกว่า เครื่องยนต์ใด ๆ ก็ตามจะทำงานได้ระหว่างแหล่งความร้อนสองแหล่งที่มีอุณหภูมิต่างกันเท่านั้น จะไม่มีเครื่องยนต์ใดที่จะทำงานระหว่างแหล่งความร้อนสองแหล่งที่มีอุณหภูมิเท่ากันเลย

เครื่องยนต์หรือเครื่องจักรที่ทำงานเป็นวัฏจักรโดยรับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิเดียว แล้วเปลี่ยนไปเป็นงานทั้งหมด เรียกว่า เครื่องจักรเคลื่อนที่ไม่มีหยุคชนิดที่สอง (perpetual motion machine of the second kind)

กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์นอกจากตามความหมายของคลอเซียสและเคลวิน-แพลงค์แล้ว ยังมีผู้กล่าวไว้หลาย ๆ อย่างเป็นต้นว่า

"กระบวนการใด ๆ ตามธรรมชาติที่จะเกิดขึ้นในระบบอิสระ (Isolated system) นั้น ถ้าหากเอนโทรปี (entropy) ของระบบดังกล่าวต้องลดลงกระบวนการนั้นก็จะไม่เกิดขึ้น จะเกิดกระบวนการในระบบเช่นนี้ได้ก็ต่อเมื่อ เอนโทรปี (entropy) ของระบบคงที่หรือเพิ่มขึ้นเท่านั้น" ซึ่งถือเป็นกฎข้อที่สองที่กล่าวไว้ในเรื่องของเอนโทรปี (entropy) ของระบบ นอกจากนั้นอาจจะกล่าวเพิ่มเติมได้อีกว่า

"ถ้าระบบอิสระใด ๆ มีเอนโทรปีสูงสุดแล้ว ก็จะไม่เกิดกระบวนการใด ๆ ขึ้นอีกกับระบบนั้น" หรือกล่าวอีกว่า "ระบบอิสระนั้นจะอยู่ที่สมดุลย์ (equilibrium) ทั้งนี้เพราะเมื่อเอนโทรปีมีค่าสูงสุดแล้ว ถ้าเกิดการเปลี่ยนแปลงหรือกระบวนการใด ๆ ขึ้นอีกเอนโทรปีก็จะมีค่าลดลงได้อย่างเดียวเท่านั้น" ซึ่งก็จะค้านกับกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ดังกล่าว

"ไม่มีเครื่องยนต์ใดที่จะมีประสิทธิภาพในการทำงานได้ 100%"

"กระบวนการในธรรมชาติบางอย่างที่เกิดขึ้นได้เอง (Spontaneous process) ย่อมไม่สามารถเกิดกระบวนการย้อนกลับได้"

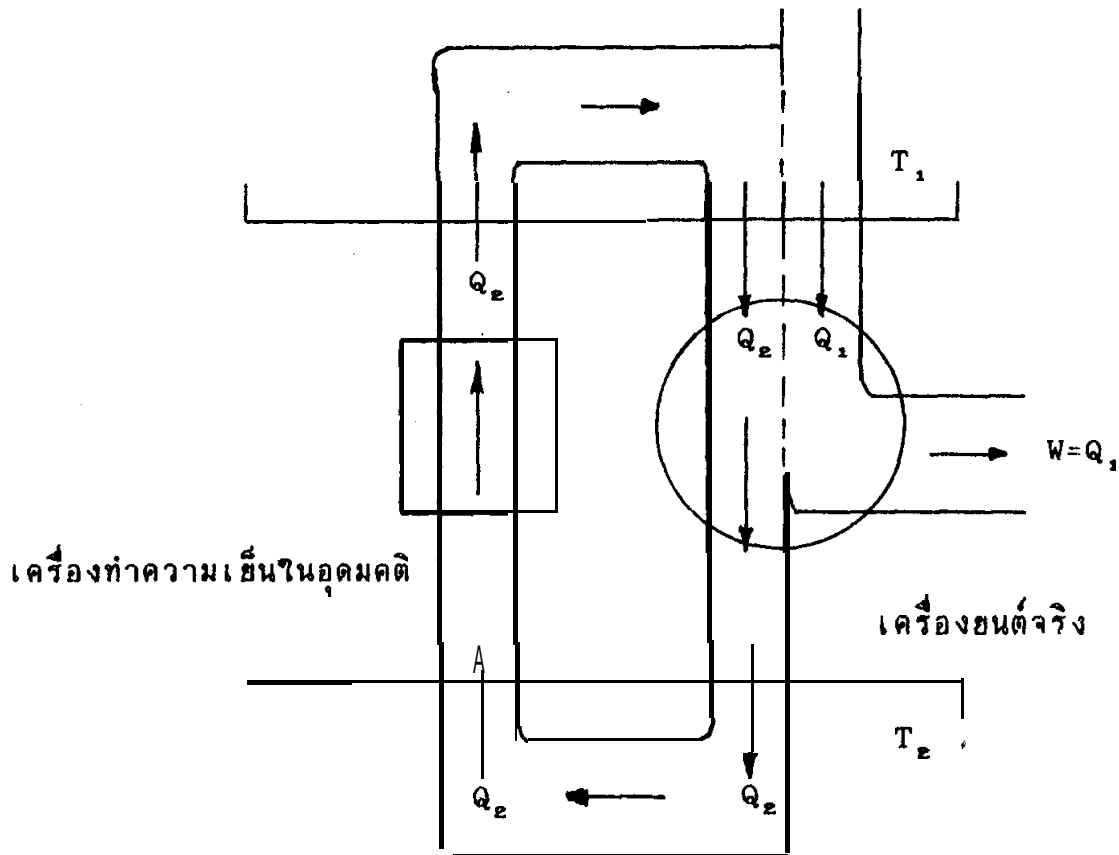
"ในกระบวนการที่เป็นกระบวนการย้อนกลับได้ (reversible process) ค่าของเอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อมย่อมมีค่าคงที่ ส่วนในกระบวนการแบบย้อนกลับไม่ได้ (irreversible process) ค่าของเอนโทรปีของระบบย่อมเพิ่มขึ้น"

"ในระบบอิสระ (isolated system) จะไม่มีกระบวนการใดที่ทำให้เอนโทรปี (entropy) ของระบบลดลงเลย"

"ทุก ๆ กระบวนการที่เกิดขึ้นในระบบอิสระ เอนโทรปีอาจจะเพิ่มขึ้นหรืออาจจะคงที่"

กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ตามความหมายของคลอเซียสและเคลวิน-แพลงค์นอกจากจะมีความสำคัญและมีผลในการนำมาเป็นหลักในการสร้างเครื่องยนต์และเครื่องทำความเย็นแล้ว กฎข้อที่สองตามความหมายของทั้ง 2 คนยังมีความสมนัย (equivalence) กันด้วย

สมมติว่าถ้าเราสร้างระบบทำความเย็นที่สามารถดึงความร้อนจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำไปส่งถ่ายให้กับแหล่งที่มีอุณหภูมิสูง (T_1) โดยไม่จำเป็นต้องอาศัยพลังงานจากภายนอกเข้าช่วย ซึ่งถือเป็นระบบทำความเย็นในอุดมคติและถือว่าเป็นวิธีที่คัดค้านค่ากล่าวของคลอเซียส แล้วนำระบบทำความเย็นในอุดมคติดังกล่าวไปต่อกับเครื่องยนต์จริงให้เป็นระบบเดียวกันทำงานอยู่ระหว่างแหล่งความร้อนคู่เดียวกันได้ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 แสดงความสมนัยของสองเครื่องยนต์

สมมติว่าระบบทำความเย็นในอุดมคติถ้าทำงานตามลำพังจะดึงความร้อน Q_2 จากแหล่งอุณหภูมิต่ำ T_2 ไปมอบให้กับแหล่งความร้อนอุณหภูมิสูง T_1 และเครื่องยนต์จริงถ้าทำงานตามลำพังระหว่างแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_1 และ T_2 คู่เดียวกัน จะดึงความร้อนจากแหล่งความร้อน T_1 มา $Q_1 + Q_2$ นำมาเปลี่ยนเป็นงาน $W = Q_1$ แล้วส่งถ่ายความร้อน Q_2 ให้กับแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ T_2

ถ้านำเครื่องชนิดทั้งสองต่อเข้าเป็นระบบเดียวกันดังรูปที่ 4.6 อาจวิเคราะห์ได้ดังนี้

ก่อนต่อกัน

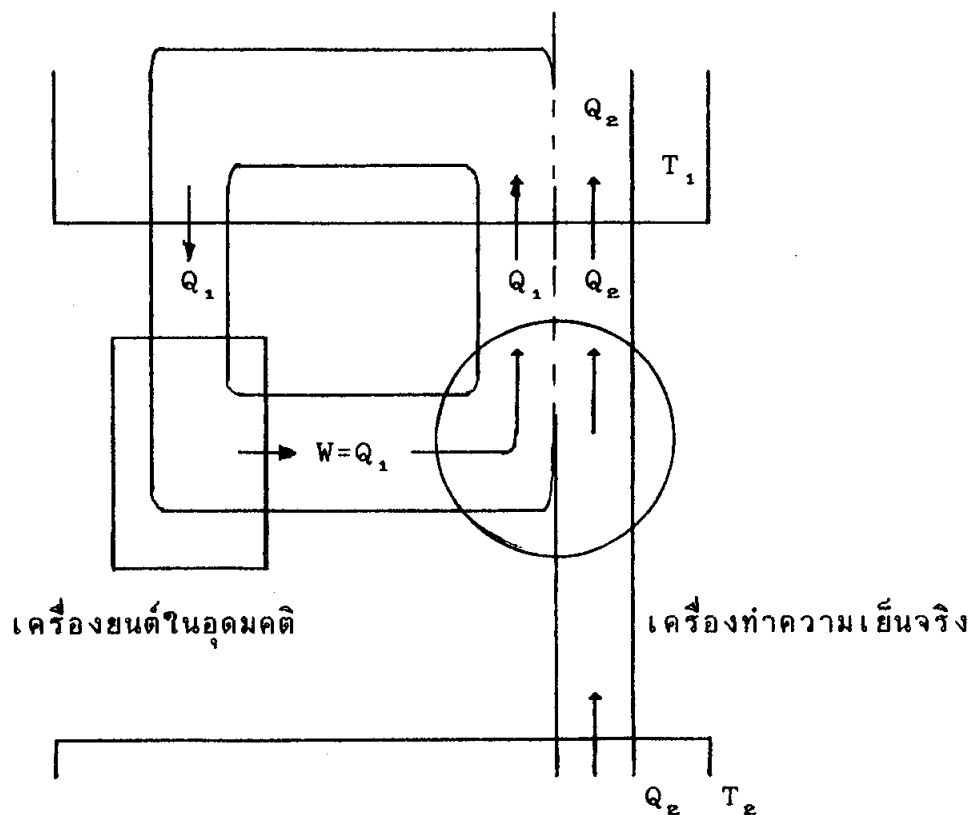
เมื่อคิดการทำงานครบหนึ่งรอบของเครื่องชนิดจริง แหล่งความร้อนอุณหภูมิสูง T_1 จะถูกดึงความร้อนโดยเครื่องชนิดจริงตามลำพัง $Q_1 + Q_2$ แล้วเปลี่ยนไปเป็นงาน $W = Q_1$ แหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ T_2 ได้รับความร้อน Q_2

หลังการต่อกัน

เมื่อคิดการทำงานหนึ่งรอบของระบบรวม แหล่งความร้อนอุณหภูมิสูง T_1 จะถูกดึงความร้อนมาจริง ๆ เพียง Q_1 เพราะว่ามี Q_2 จากระบบทำความเย็นในอุดมคติทุก ๆ หนึ่งรอบ แล้วนำมาเปลี่ยนไปเป็นงาน $W = Q_1$ แหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ T_2 ได้รับความร้อน Q_2 และในหนึ่งรอบเดียวกันก็ถูกดึงความร้อนไป Q_2 ด้วย จึงไม่มีความร้อนลดหรือเพิ่มเลย

สรุปแล้วก็เหมือนกับว่า เครื่องชนิดจริงนั้นดึงความร้อนจากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_1 มา Q_1 แล้วนำมาเปลี่ยนไปเป็นงาน W ทั้งหมดโดยไม่มีความร้อนเหลือส่งถ่ายให้กับแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ T_2 เลย ซึ่งก็กลายเป็นเครื่องชนิดในอุดมคติไปด้วยและก็ค้านกับกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ตามความหมายของเคลวิน-แพลงค์ และเราอาจพิสูจน์ย้อนกลับได้อีกทางหนึ่งดังต่อไปนี้

สมมติว่ามีระบบทำความเย็นจริงทำงานอยู่ระหว่างแหล่งความร้อนคู่หนึ่ง ซึ่งมีอุณหภูมิสูง T_1 และอุณหภูมิต่ำ T_2 และมีงาน $W = Q_1$ เข้าไปช่วยด้วย ดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 แสดงความสมนัยของเครื่องยนต์

เมื่อนำระบบทำความเย็นจริงมาต่อให้เป็นระบบเดียวกันกับเครื่องยนต์ในอุดมคติซึ่งถ้าให้เครื่องยนต์ในอุดมคตินี้ทำงานตามลำพังจะดึงความร้อนจากแหล่งความร้อน T_1 มาได้ Q_1 แล้วนำมาเปลี่ยนเป็นงาน $W = Q_1$ ทั้งหมด ส่วนระบบทำความเย็นจริงนั้นเมื่อทำงานตามลำพังจะดูดกลืนความร้อน Q_2 จากแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ T_2 รวมกับงาน $W = Q_1$ ที่ต้องป้อนจากภายนอกเข้าไปในระบบทำความเย็น มีผลทำให้ระบบทำความเย็นจริงส่งถ่ายความร้อน $Q_1 + Q_2$ ให้กับแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_1 ถ้านำมาวิเคราะห์ดูจะได้ดังนี้

ก่อนต่อกัน

เมื่อคิดการทำงานหนึ่งรอบของระบบทำความเย็นจริง แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_1 ได้รับความร้อน $Q_1 + Q_2$ มีงานภายนอกป้อนให้กับตู้เย็นจริง $W = Q_1$ แหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ T_2 สูญเสียความร้อน Q_2

หลังต่อกัน

เมื่อคิดการทำงานหนึ่งรอบของระบบรวม แหล่งความร้อนอุณหภูมิสูง T_1 ได้รับความ Q_2 แหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ T_2 ถูกดึงความร้อนไป Q_1 งานภายนอกที่ป้อนเข้าสู่ระบบรวม $W = Q$

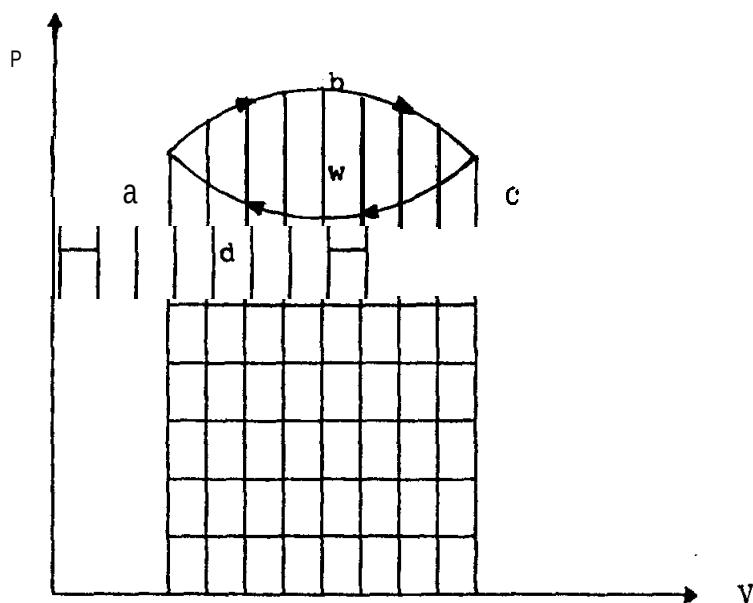
ดังนั้นระบบทำความเย็นจริงก็ทำงานเหมือนกับเป็นระบบทำความเย็นในอุดมคติที่สามารถดึงความร้อน Q_2 จากแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ T_2 แล้วนำไปมอบให้กับแหล่งความร้อนอุณหภูมิสูง T_1 โดยไม่ต้องมีงานภายนอกเข้าช่วยเลย จึงค้านกับกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ที่คลอเซียสได้กล่าวไว้

จะเห็นว่าคำกล่าวของคลอเซียสและเคลวิน-แพลงค์ ทางอุณหพลศาสตร์ทั้งสองข้อดังกล่าว นอกจากจะเป็นคนละข้อความก็ตาม แต่ก็มีความเท่าเทียมกัน (equivalence) เสมอ

4.4.2 เครื่องยนต์ย้อนกลับได้ (The reversible engine)

กระบวนการย้อนกลับได้ (reversible process) หมายถึง กระบวนการที่ระบบหนึ่ง ๆ เปลี่ยนแปลงจากสถานะหนึ่งไปสู่อีกสถานะหนึ่งและระบบนั้นสามารถย้อนคืนสู่เดิมได้บนกระบวนการเดิมนั้นโดยไม่ทำให้ระบบหรือสิ่งแวดล้อมเปลี่ยนแปลง กระบวนการย้อนกลับได้ถือว่าเป็นกระบวนการทางอุดมคติที่สามารถบอกได้ถึงประสิทธิภาพทางความร้อนสูงสุดของเครื่องยนต์นอกเหนือไปจากคำกล่าวของเคลวิน-แพลงค์ที่ว่า เป็นไปไม่ได้ที่จะสร้างเครื่องยนต์ความร้อนหนึ่ง ๆ ให้มีประสิทธิภาพทางความร้อนได้ถึง 100%

พิจารณากระบวนการย้อนกลับได้ของระบบหนึ่งภายใต้กระบวนการของความสัมพัทธ์ของความกดดัน P และปริมาตร V ดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 แสดงงานของกระบวนการย้อนกลับได้

จากที่กล่าวมาแล้วว่า พื้นที่ใต้กราฟของกราฟ P-V นั้นก็คืองาน (W) นั้นเองจะพิจารณากระบวนการย้อนกลับได้ a b c d a โดยแบ่งเป็นกระบวนการย่อยดังนี้ ตอนแรกระบบขยายตัวจากสถานะ a ไปตามหัวลูกศรผ่านสถานะ b และสถานะ c หลังจากนั้นระบบก็หดตัวกลับมายังสถานะ d และจะหดตัวต่อไปจนกลับมายังสถานะ a เริ่มต้นตลอดกระบวนการนี้ เรียกว่า กระบวนการครบรอบแบบย้อนกลับได้ (reversible cycle process)

ในระหว่างที่ระบบขยายตัวช่วง abc นั้น ระบบจะทำงานได้ W_1 (พื้นที่ใต้กราฟ P-V) ซึ่งมีค่าเป็นบวก (+) และเมื่อระบบหดตัวในช่วง c d a นั้นจะมีความงาน W_2 จากภายนอกกระทำกับระบบ ซึ่งจะมีค่าเป็นลบ (-) กล่าวโดยสรุปก็คือ

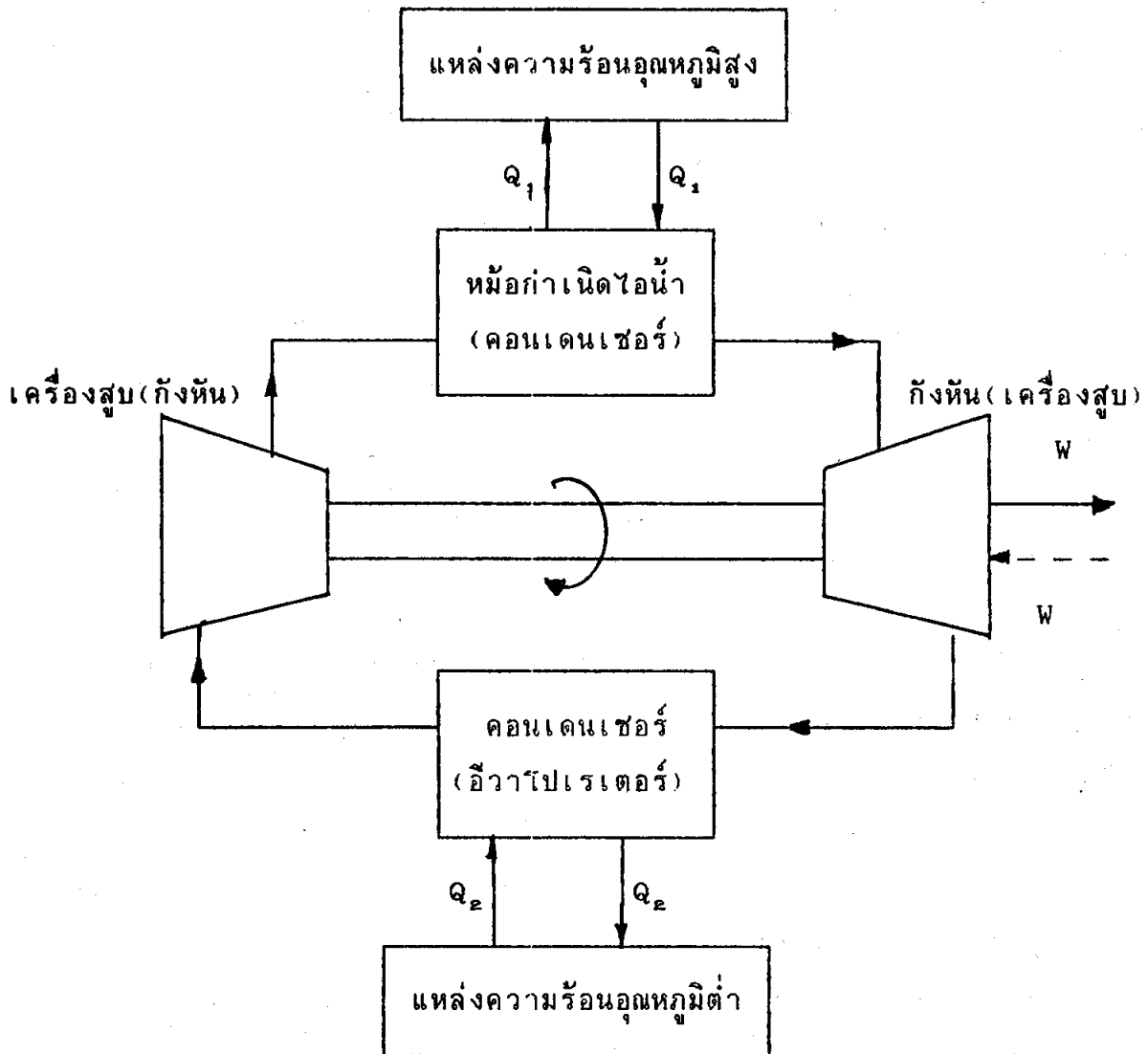
"เมื่อเกิดกระบวนการจนครบรอบระบบจะทำงานได้ $W = W_1 - W_2$ จึงเป็นพื้นที่ใต้กราฟที่ล้อมรอบด้วย เส้นรอบวง a b c d a นั้นเอง"

4.4.3 วัฏจักรคาร์โนต์ (Carnot Cycle)

โดยทั่วไปกลจักรความร้อนหนึ่ง ๆ จะทำงานโดยมีประสิทธิภาพทางความร้อนต่ำกว่า 100% เสมอ ถ้ามองว่ากลจักรความร้อนใดที่มีประสิทธิภาพทางความร้อนสูงสุด ในระหว่างแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิคงที่คู่หนึ่ง ๆ นั้น กลจักรความ

ร้อนที่ดำเนินวัฏจักรซึ่งประกอบด้วยกระบวนการย้อนกลับได้ทั้งหมดและมีประสิทธิภาพทางความร้อนสูงสุดก็คือ กลจักรความร้อนในวัฏจักรคาร์โนต์

วัฏจักรคาร์โนต์เป็นวัฏจักรที่เรียกตามชื่อของวิศวกรชาวฝรั่งเศส Nicolas Leonard Sadi Carnot (ปี ค.ศ. 1796-1832) ผู้ซึ่งสร้างรากฐานของกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ไว้ในปี ค.ศ. 1824



รูปที่ 4.9 แสดงกลจักรความร้อน (heat engine) ที่ดำเนินภายใต้วัฏจักรคาร์โนต์

พิจารณาจากรูป 4.9 ซึ่งเป็นโรงจักรพลังไอน้ำแบบง่ายและสมมติว่า ดำเนินภายใต้วัฏจักรคาร์โนต์โดยมีสารทำงานเป็นสารบริสุทธิ์ซึ่งได้แก่ ไอน้ำ ความร้อนเมื่อถ่ายเทออกจากแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิสูงไปสู่ น้ำ (ไอน้ำ) ในหม้อกำเนิดไอน้ำ สมมติให้อุณหภูมิของน้ำ (ไอน้ำ) ต่ำกว่าอุณหภูมิของแหล่งความร้อนน้อยย้ง ดังนั้นจึงถือได้ว่าเป็นกระบวนการถ่ายเทความร้อนแบบย้อนกลับได้ ผลที่ตามมาอีกก็คือ เนื่องจากอุณหภูมิของแหล่งความร้อนคงที่ นั่นก็คืออุณหภูมิของน้ำ (ไอน้ำ) นั้นคงที่ ดังนั้นกระบวนการแรก (การถ่ายเทความร้อนสู่ น้ำในหม้อกำเนิดไอน้ำ) ภายใต้วัฏจักรคาร์โนต์เป็น กระบวนการอุณหภูมิกงที่แบบย้อนกลับได้ (reversible isothermal process) สำหรับสารบริสุทธิ์ภายใต้กระบวนการอุณหภูมิกงที่หนึ่ง ๆ การเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีของเหลวเป็นไอจะอยู่ภายใต้ความกดดันคงที่ด้วยเช่นกัน

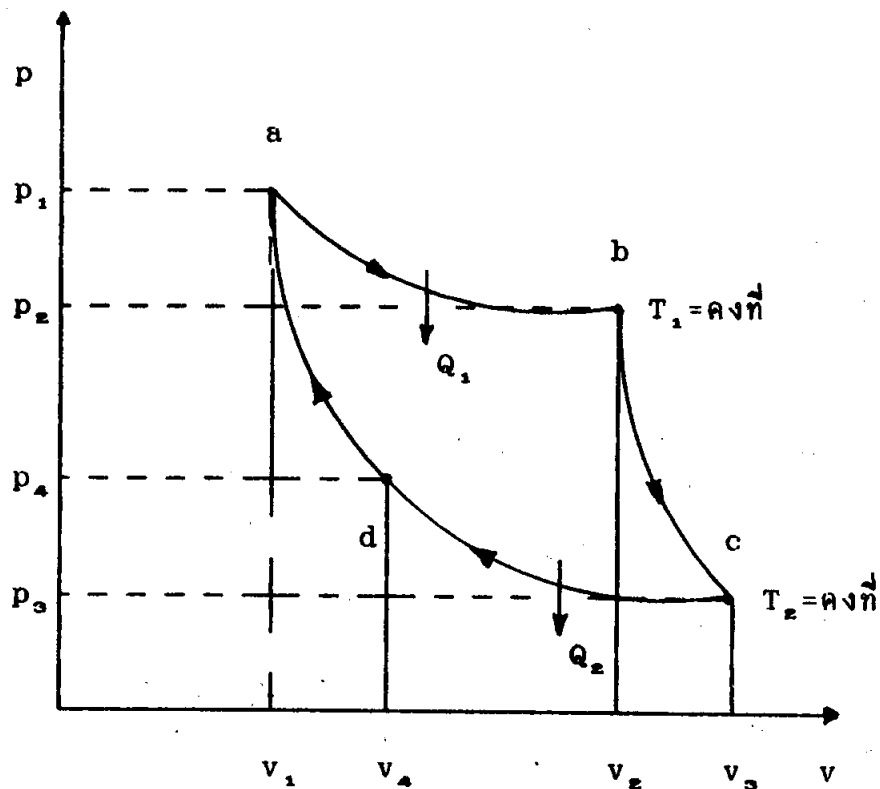
กระบวนการต่อไปนี้จะเกิดขึ้นในกังหันโดยปราศจากการถ่ายเทความร้อนระหว่างไอน้ำกับสิ่งแวดล้อม และเนื่องจากกระบวนการทั้งหมดภายใต้วัฏจักรคาร์โนต์เป็นกระบวนการย้อนกลับได้ทั้งสิ้น จึงเรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นในกังหันนี้เรียกว่า กระบวนการอะเดียเบติกแบบย้อนกลับได้ (reversible adiabatic process) และระหว่างนั้นอุณหภูมิของสารทำงานจะลดลงจากอุณหภูมิของแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิสูงไปสู่อุณหภูมิต่ำของแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ

กระบวนการต่อไปอีกก็คือกระบวนการถ่ายเทความร้อนจากสารทำงานไปสู่แหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ เนื่องจากอุณหภูมิของสารทำงานสูงกว่าอุณหภูมิของแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำน้อยย้ง และระหว่างนั้นอุณหภูมิของสารทำงานคงที่ จึงเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการอุณหภูมิกงที่แบบย้อนกลับได้ ระหว่างดำเนินกระบวนการอุณหภูมิกงที่นั้นไอน้ำบางส่วนจะถูกควบแน่นกลายเป็นน้ำ

กระบวนการสุดท้ายที่ทำให้วัฏจักรสมบูรณ์ก็คือ กระบวนการอะเดียเบติกแบบย้อนกลับได้ โดยจะอาศัยเครื่องสูบน้ำอัดสารทำงาน (ในสภาพของเหลว) เข้าไปในหม้อกำเนิดไอน้ำ จะทำให้อุณหภูมิของสารทำงานเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิต่ำไปเป็นอุณหภูมิสูง ในทางปฏิบัติแล้วถ้าสารทำงานเป็นไอน้ำหลังจากผ่านคอนเดนเซอร์แล้ว จะควบแน่นเป็นของเหลวบางส่วนหรือควบแน่นไม่หมด บางส่วนยังคงเป็นไอน้ำอยู่ซึ่งอาจเกิดปัญหากับเครื่องสูบน้ำนั้นได้

เนื่องจากวัฏจักรของกลจักรความร้อนของคาร์โนต์สามารถย้อนกลับได้ ดังนั้นทุก ๆ กระบวนการในวัฏจักรจึงสามารถย้อนกลับได้และในกรณีนี้จะเป็นวัฏจักรการทำงานของเครื่องทำความเย็นซึ่งแสดงไว้ด้วยเส้นประ

วัฏจักรแบบคาร์โนต์อาจจะนำไปใช้กับระบบใด ๆ ในธรรมชาติได้ ระบบอาจจะ เป็นของแข็ง, ของเหลวหรือก๊าซ สมมติว่าระบบที่พิจารณาเป็นก๊าซอุดมคติ กระบวนการในวัฏจักรสามารถพิจารณาได้ด้วย 4 กระบวนการแบบย้อนกลับได้เช่นเดียวกัน และสามารถเขียนแผนภาพของวัฏจักรแบบคาร์โนต์ในระนาบ P-V ได้ดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 แสดงภาพของวัฏจักรคาร์โนต์ในระนาบ P-V

จากรูปที่ 4.10 สามารถแยกพิจารณากระบวนการต่าง ๆ ได้ดังนี้

กระบวนการที่ 1

เมื่อก๊าซขยายตัวกระบวนการอุณหภูมิคงที่แบบย้อนกลับได้ (reversible isothermal process) เริ่มจากกระบวนการ a ไปยัง b (a→b) ณ.สภาวะ a ระบบนำไปสัมผัสกับแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิสูง T_1 ณ.อุณหภูมินี้ทำให้เกิดการขยายตัวแบบย้อนกลับได้ จนระบบไปสู่สภาวะ b ในกระบวนการนี้ ความร้อน Q_1 จะไหลเข้าสู่ระบบ

กระบวนการที่ 2

ก๊าซขยายตัวกระบวนการอะเดียเบติกแบบย้อนกลับได้ (reversible adiabatic process) กระบวนการเริ่มจาก b ไปยัง c (b→c) ณ.สภาวะ b จะปรากฏว่าระบบถูกกันด้วยฉนวนไม่ให้สัมผัสกับสิ่งแวดล้อม และจะมีการขยายตัวแบบย้อนกลับได้ที่มีความร้อนคงที่ (adiabatic) เกิดขึ้นจนระบบไปถึงสภาวะ c ในกระบวนการนี้ อุณหภูมิของระบบลดลงจาก T_1 เป็น T_2 ไม่มีความร้อนไหลเข้าสู่ระบบ

กระบวนการที่ 3

ก๊าซถูกอัดด้วยกระบวนการอุณหภูมิคงที่แบบย้อนกลับได้ โดยกระบวนการเริ่มจากสภาวะ c ไปยัง d (c→d) กระบวนการนี้จะเหมือนกับกระบวนการ a ไปยัง b (a→b) กล่าวคือ ระบบจะสัมผัสแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_2 แล้วมีการเปลี่ยนแปลง หรือมีการอัดตัวแบบย้อนกลับได้ที่มีอุณหภูมิคงที่จากสภาวะ c จนถึงสภาวะ d ในกระบวนการนี้ ความร้อน Q_2 จะไหลออกจากระบบ

กระบวนการที่ 4

ก๊าซถูกอัดด้วยกระบวนการอะเดียเบติกแบบย้อนกลับได้ กระบวนการเริ่มจากสภาวะ d ไปยัง a (d→a) ระบบจะถูกนำไปสู่สภาวะเริ่มต้นคือสภาวะ a ซึ่งเป็นการอัดแบบย้อนกลับที่มีความร้อนคงที่ (adiabatic) โดยไม่มีความร้อนถ่ายเทเข้าออกจากระบบ

กล่าวโดยสรุป เมื่อก๊าซเกิดกระบวนการต่างๆ จนครบหนึ่งรอบ ระบบก็จะทำงานได้ W ซึ่งการหางาน (work done) เมื่อเกิดกระบวนการครบหนึ่งรอบ โดยวัฏจักรแบบคาร์โนต์จะสามารถหาได้ดังต่อไปนี้

สมมติว่าก๊าซอุดมคติที่พิจารณามีปริมาณเป็น 1 กรัมโมเลกุล

กระบวนการที่ 1 จากสภาวะ a ถึง b เป็นกระบวนการแบบอุณหภูมิคงที่ (isothermal) จากสมการ (2.16)

$$W_T = {}_1W_2 = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

อุณหภูมิเมื่อคงที่ตามกระบวนการที่ 1 คือ T_1 ดังนั้นจะได้งาน (W_T)
เป็นดังนี้

$$W_{T_1} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ดังนั้น $W_{T_1} =$ พื้นที่ abV_1V_2 ใต้กราฟ. . . (4.62)

กระบวนการที่ 2 จากสภาวะ b ถึง c เป็นกระบวนการแบบความร้อนคงที่ (adiabatic) จากสมการ (2.12)

$${}_1W_2 = \int_1^2 P \cdot dv$$

เมื่อระบบเกิดกระบวนการแบบความร้อนคงที่ จะได้ $PV^\gamma = K$ (ค่าคงที่)
ดังนั้น

$${}_2W_3 = \int_{V_2}^{V_3} \frac{K}{V^\gamma} dV$$

$${}_2W_3 = \frac{P_3 V_3 - P_2 V_2}{1-\gamma} \quad \dots \dots \dots (4.63)$$

หรือ

$${}_2W_3 = \left[\frac{T_1 - T_2}{\gamma - 1} \right] R \quad \dots \dots \dots (4.64)$$

ดังนั้น ${}_2W_3 =$ พื้นที่ bcd_2V_3 ใต้กราฟ (4.65)

กระบวนการที่ 3 จากสถานะ c ถึง d เป็นกระบวนการแบบอุณหภูมิคงที่ (isothermal) จากสมการ (2.16)

$$W_T = {}_1W_2 = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

เมื่ออุณหภูมิคงที่ตามกระบวนการที่ 3 คือ T_2 ดังนั้นจะได้งาน (W_T) ดังนี้

$$W_T = {}_3W_4 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$W_{T2} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

ดังนั้น $W_{T2} =$ พื้นที่ dcd_3V_4 ใต้กราฟ (4.66)

กระบวนการที่ 4 จากสถานะ d ถึง a เป็นกระบวนการแบบความร้อนคงที่ (adiabatic) จากสมการ (2.12)

$${}_1W_2 = \int_1^2 P \cdot dV$$

และจากกระบวนการเมื่อความร้อนคงที่

$$pv^\gamma = K \text{ (ค่าคงที่)}$$

ดังนั้น

$${}_4W_1 = \int_{V_4}^{V_1} \frac{K}{V^\gamma} dV$$

$$\text{หรือ } {}_4W_1 = \frac{1}{1-\gamma} [p_1 v_1 - p_4 v_4] \dots\dots\dots (4.67)$$

$$\text{และ } {}_4W_1 = \frac{R}{1-\gamma} [T_1 - T_2] \dots\dots\dots (4.68)$$

$$\text{หรือ } {}_4W_1 = -\frac{R}{\gamma-1} [T_1 - T_2] \dots\dots\dots (4.69)$$

$$\text{ดังนั้น } {}_4W_1 = \text{พื้นที่ } \text{adv}_1 v_4 \text{ ใต้กราฟ} \dots\dots\dots (4.70)$$

จะเห็นว่า ${}_2W_3$ กับ ${}_4W_1$ มีขนาดเท่ากันดังสมการ (4.64) กับสมการ (4.69) และเป็นงานที่ระบบทำได้และที่ต้องทำให้กับระบบ ดังนั้นเมื่อรวมกันจึงมีค่าเป็นศูนย์

ดังนั้นงานทั้งหมด (Total work done) ที่ระบบมีวัฏจักรแบบคาร์โนต์ โดยมีสารตัวกลางเป็นก๊าซอุดมคติ ปริมาณ 1 กรัมโมเลกุลจะเป็น

$$W = {}_1W_2 + {}_3W_4$$

$$W = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \dots\dots\dots (4.71)$$

เนื่องจาก สภาวะ a และ d อยู่บนกระบวนการที่เป็นแบบอะเดียเบติก หรือความร้อนคงที่เดียวกัน และจากสภาวะ b กับสภาวะ c ก็อยู่บนกระบวนการแบบอะเดียเบติกเดียวกันด้วย

ดังนั้นจาก

$$pv^\gamma = K \text{ (ค่าคงที่)}$$

$$\text{และ } pv = RT$$

ดังนั้นจะได้

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

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{V_1}{V_4} \right]^{\gamma-1} \dots\dots\dots (4.72)$$

และจะได้

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

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{V_2}{V_1} \right]^{\gamma-1} \dots\dots\dots (4.73)$$

จากสมการ(4.72) และ(4.73) จะได้

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \dots\dots\dots (4.74)$$

จากสมการ(4.71) และ(4.74) จะได้

$$W = R(T_1 - T_2) \left[\ln \frac{V_2}{V_1} \right] \dots\dots\dots (4.75)$$

เนื่องจากวัฏจักรแบบคาร์โนต์เป็นการเกิดกระบวนการครบรอบ ดังนั้น
พลังงานภายในของระบบจึงคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง

$$U_2 - U_1 = 0$$

จากสมการ (4.5) กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

$$Q = U_2 - U_1 + W$$

ดังนั้นจากกระบวนการครบรอบแบบคาร์โนต์ จะได้ว่า

$$W = Q_1 = Q_1 + Q_2 \dots\dots\dots (4.76)$$

หรือ

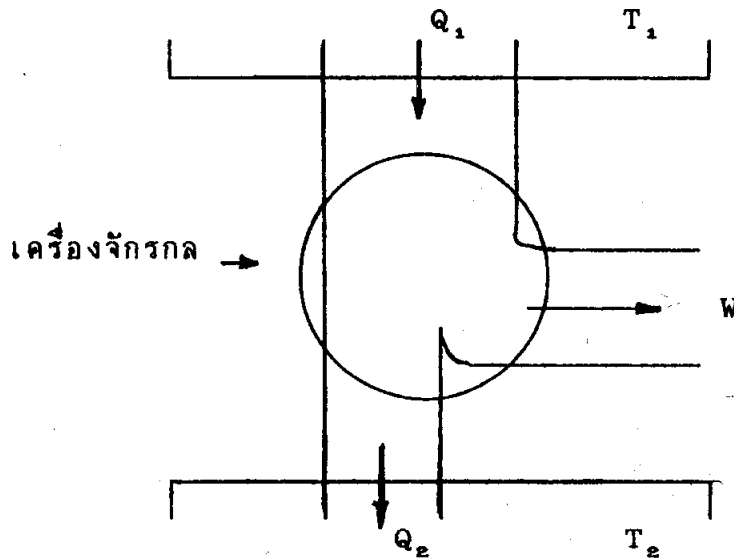
$$W = Q_1 - Q_2 \dots\dots\dots (4.77)$$

เมื่อ Q_2 เป็นปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทออกจากระบบ ซึ่งจะมีเครื่องหมายเป็นลบ(-)

จากสมการ(4.76) จะเห็นว่างานสุทธิจากระบบมีค่าเท่ากับผลรวมของ
ความร้อนที่ดูดจากแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิสูงกับความร้อนที่ถ่ายเทให้แหล่งความร้อน
อุณหภูมิต่ำ กระบวนการนี้เป็นแบบทั่วไปของกลจักรความร้อน(heat engine) ซึ่ง
จะได้ว่า ความร้อนจะถูกดูดจากแหล่งที่มีอุณหภูมิสูง ส่วนหนึ่งจะกลายเป็นงานกล
และส่วนที่เหลือจะปล่อยออกไปเป็นความร้อนที่แหล่งอุณหภูมิต่ำกว่า

4.4.4 ประสิทธิภาพของกลจักรความร้อน (Coefficient of heat engine)

พิจารณากลจักรความร้อน(heat engine) ตามรูปที่ 4.11 ดังนี้



รูปที่ 4.11 แสดงกลจักรความร้อน (heat engine)

พิจารณาจากรูป 4.11 ประกอบด้วยแหล่งความร้อนอุณหภูมิสูง (T_1) ซึ่งจะให้ความร้อน (Q_1) ไหลเข้าสู่เครื่องจักร ส่วนหนึ่งจะกลายเป็นงานกล (W) และอีกส่วนหนึ่งจะกลายเป็นความร้อน (Q_2) ซึ่งไหลเข้าสู่แหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำ (T_2)

ประสิทธิภาพของเครื่องกลจักรมีนิยามว่า เป็นอัตราส่วนระหว่างงานที่ระบบทำได้อกับปริมาณความร้อนที่ดึงเข้ามาในระบบ

ถ้าให้ η เป็นประสิทธิภาพของเครื่องกลจักร จะได้

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

จากสมการ (4.77) จะได้

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

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad \dots\dots\dots (4.78)$$

และจากสมการ (4.75)

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

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

และ

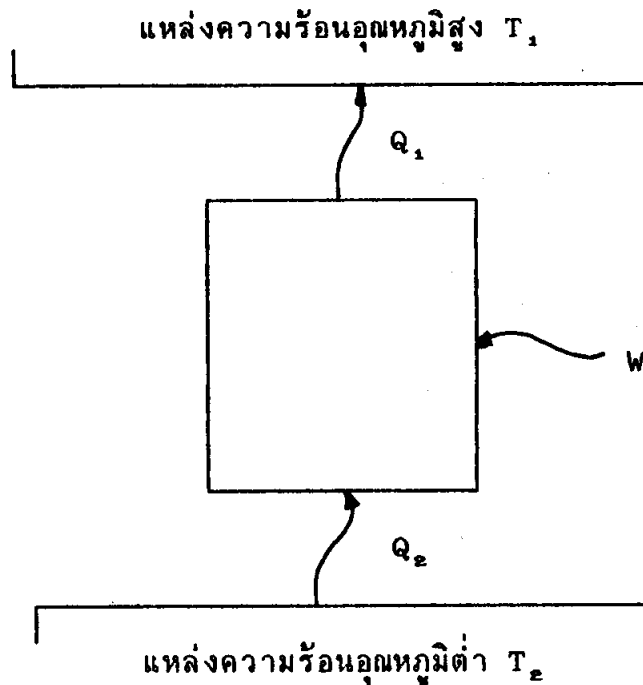
$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ในที่สุดจะได้ $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \dots\dots\dots (4.79)$$

จากสมการ (4.79) จะเห็นว่า แม้แต่เครื่องกลจักรแบบคาร์โนต์ ซึ่งเป็นเครื่องกลจักรในอุดมคติก็ยังมีประสิทธิภาพไม่ถึง 100 % ทั้งนี้ เพราะ T_2 จะน้อยกว่า 1 เสมอมีผลทำให้ $\eta < 1$ ซึ่งเป็นไปตามกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ที่กล่าวว่าไม่มีเครื่องชนิดใดที่มีประสิทธิภาพ 100% และที่สำคัญอีกอย่างคือ η ของเครื่องกลจักรของคาร์โนต์จะมากกว่าเครื่องกลจักรจริงเสมอ ทั้งนี้เพราะเครื่องกลจักรจริง ๆ นั้นยังสูญเสียความร้อนที่เกิดจากระบบ คือจากการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงเป็นไปในทางอื่นๆ เช่น เปลี่ยนไปเป็นงานเพื่อเอาชนะแรงเสียดทานที่ต่าง ๆ ในเครื่องกลจักร ดังนั้น ค่า η ก็จะน้อยลงไปกว่าของเครื่องกลจักรของคาร์โนต์

ลองพิจารณาเครื่องทำความเย็น (refrigerator) ดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 แสดงการทำงานของเครื่องทำความเย็น (refrigerator)

หลักการการทำงานของเครื่องทำความเย็นจะมีทิศสวนทางกับการทำงานของเครื่องกลจักรความร้อน จากรูป 4.12 จะเห็นว่าเครื่องทำความเย็นจะมีความร้อน Q_2 ออกจากแหล่งอุณหภูมิต่ำ T_2 ไหลเข้าสู่ระบบ และความร้อน Q_1 ไหลออกจากระบบไปสู่แหล่งอุณหภูมิสูง T_1 ขณะเดียวกันก็มีการทำงาน (W) ที่ต้องทำให้กับระบบ

งานในวัฏจักรนี้เป็นงานที่ต้องใส่ให้กับเครื่องกลจักร (โดยมอเตอร์) ความร้อนจะถูกปั๊มออกจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า (ได้แก่ ภายในตู้เย็น) และความร้อนจะปล่อยออกที่อุณหภูมิสูง (คืออากาศภายในห้อง)

สัมประสิทธิ์ของเครื่องทำความเย็นมีนิยามว่า เป็นอัตราส่วนระหว่างความร้อนที่ดึงมาจากแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิต่ำ Q_2 ต่องานภายนอกที่ป้อนเข้าไปในตู้เย็น ถ้าให้ cop หรือ E เป็นสัมประสิทธิ์ของเครื่องทำความเย็น

ดังนั้น

$$\text{cop หรือ } E = \frac{Q_2}{W}$$

เนื่องจากการทำงานครบรอบ พลังงานภายในของระบบจึงคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงและงาน $(-W)$ เป็นงานที่ต้องทำให้กับระบบ ดังนั้น

$$\text{cop หรือ } E = \frac{Q_2}{-W} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} \dots\dots\dots (4.80)$$

ซึ่ง cop หรือ E จะมีค่ามากกว่า 1 และค่า $\eta < 1$ เสมอ

สัมประสิทธิ์ของเครื่องทำความเย็นอาจแสดงให้อยู่ในรูปของอุณหภูมิของแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิ T_1 และ T_2 ดังนี้

$$\text{เนื่องจาก } Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ ตามสมการ (4.62)}$$

และจากสมการ (4.77) และ (4.75)

$$W = \Theta_1 - \Theta_2$$

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

ดังนั้น

$$Q_2 = \Theta_1 - W$$

$$Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \left[R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

จากสมการ (4.80) จะได้

$$\text{cop หรือ } E = \frac{Q_2}{\Theta_1 - \Theta_2} = \frac{RT_2 \ln v_1}{RT_1 \ln V_2 - RT_2 \ln V_2}$$

$$\text{cop หรือ } E = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \dots\dots\dots (4.81)$$

ตัวอย่าง จงหาประสิทธิภาพของเครื่องยนต์แบบคาร์โนต์ที่ทำงานอยู่
ระหว่างแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิที่จุดน้ำเดือดและอุณหภูมิที่จุดน้ำแข็ง

วิธีทำ

$$\text{ที่จุดน้ำเดือด} \quad T_1 = 273 + 100 = 373^\circ\text{K}$$

$$\text{ที่จุดน้ำแข็ง} \quad T_2 = 273 + 0 = 273^\circ\text{K}$$

จากสมการ (4.79)

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

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

หรือคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ได้ $\eta = \frac{100}{737} \times 100$

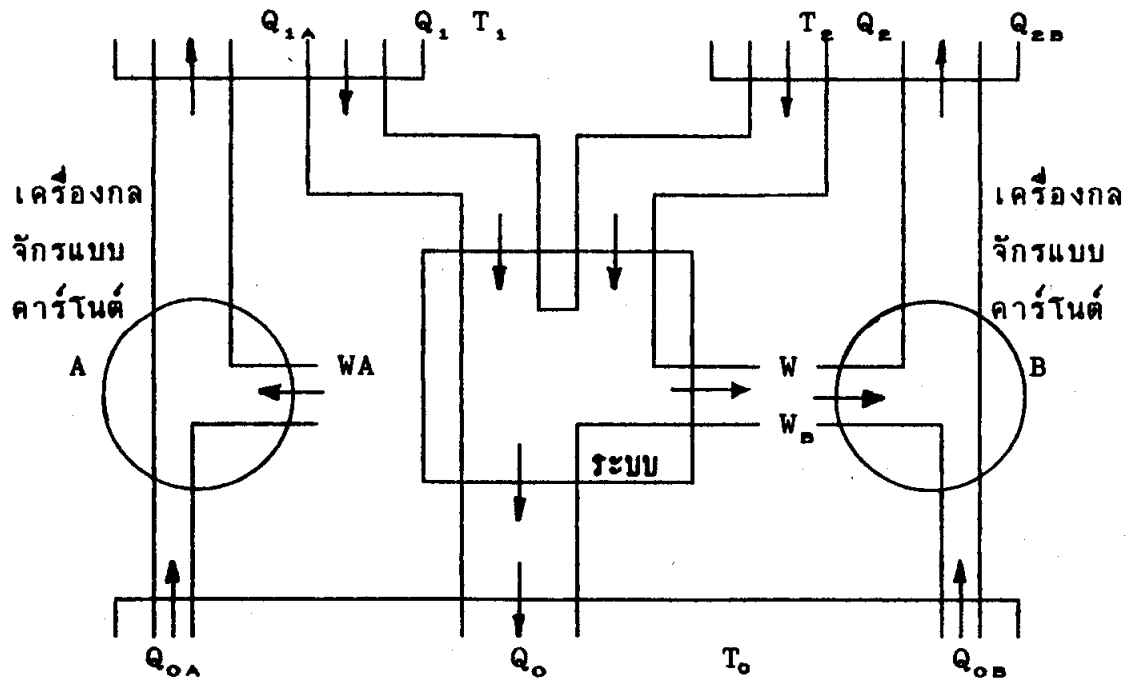
$$\eta = 26.81\%$$

ดังนั้น ประสิทธิภาพของเครื่องยนต์แบบคาร์โนต์เท่ากับ 26.81%

4.5 เอนโทรปี (entropy)

4.5.1 อสมการของคลอเซียส (Inequality of Clausius)

เป็นความสัมพันธ์ของอุณหภูมิของแหล่งความร้อนต่าง ๆ กับ ปริมาณความร้อนที่ไหลเข้าหรือไหลออกจากแหล่งความร้อนเหล่านั้น ซึ่งสารทำงาน เป็นกระบวนการวัฏจักรมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับแหล่งความร้อนเหล่านั้นด้วย เพื่อความสะดวกเราพิจารณาแหล่งความร้อน 3 แห่ง ซึ่งมีอุณหภูมิ T_0, T_1 และ T_2 ดังแสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แสดงอสมการของคลอเซียส

รูปสี่เหลี่ยมจะแทนระบบซึ่งก็คือเครื่องจักรใด ๆ ที่สามารถจะดูดหรือคาย ความร้อนพร้อม ๆ กับการเปลี่ยนแปลงปริมาตร กระบวนการที่เกิดขึ้นในระบบ อาจจะผันกลับหรือไม่ก็ได้

พิจารณากระบวนการในระบบซึ่งเป็นวัฏจักรปิด เพื่อว่าสภาวะสุดท้ายกับสภาวะเริ่มต้นจะได้เป็นสภาวะเดียวกัน ให้ Q_0, Q_1 และ Q_2 เป็นปริมาณความร้อนแลกเปลี่ยนระหว่างระบบกับแหล่งความร้อน และ W เป็นงานสุทธิที่ได้จากระบบ จากรูปจะเห็นว่าระบบดูดความร้อนจากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_2 และ T_1 และคายความร้อนให้แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_0 พร้อมกับได้งาน W

และเพื่อที่จะใช้กฎข้อที่สองของเคลวินและเคลวิน-แพลงค์ในการเปรียบเทียบจึงได้เพิ่มเครื่องกลจักรแบบคาร์โนต์ 2 เครื่องเข้าไปทำงานระหว่างคู่ของแหล่งความร้อนซึ่งจะได้เป็นตู้เย็น และเครื่องกลจักรแบบคาร์โนต์ A ให้ความร้อน Q_{1A} ที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_1 ซึ่งมีปริมาณความร้อนเท่ากับ Q_1 จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_1 เครื่องจักร A ดูดความร้อน Q_{0A} จากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_0 และทำงาน W_A ให้เครื่องกลจักรและในทำนองเดียวกัน เครื่องกลจักรแบบคาร์โนต์ B ให้ความร้อน Q_{2B} ที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_2 ซึ่งมี $Q_{2B} = Q_2$ เครื่องจักรดูดความร้อน Q_{0B} จากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_0 และทำงาน W_B ให้เครื่องกลจักร ดังนั้นจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_2 ด้วย

เมื่อทำงานเป็นวัฏจักรจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_1 และ T_2 แต่จะมีการแต่จะมีการเปลี่ยนแปลงที่แหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_0 และระบบนั้นก็คือ จะมีความร้อนไหลเข้าหรือไหลออกจากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T_0 และระบบ ได้งาน $W = (W_A + W_B)$ และระบบอาจได้งานเพิ่มขึ้นหรืออาจสูญเสียงานไปบ้างก็ได้

จากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

$$\Delta U = Q - W$$

เมื่อ $\Delta U = 0$

ดังนั้น $Q = W$

หมายความว่า ความร้อนสุทธิที่ไหลออกจากแหล่งความร้อนมีค่าเท่ากับงานสุทธิที่ให้กับระบบ หรือความร้อนสุทธิที่ไหลเข้าสู่แหล่งความร้อนจะมีค่าเท่ากับงานสุทธิที่ได้จากระบบและจากกฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์ของเคลวิน-แพลงค์

จะเห็นว่า $Q = P$ เป็นไปไม่ได้ ดังนั้นถ้าจะให้ขัดกับกฎข้อที่สองแล้วแหล่งความร้อนต้องได้รับความร้อนเพิ่มขึ้น และ ระบบสูญเสียงานไป ยกเว้นว่าจะไม่มีทั้งการเพิ่มและการสูญเสียทั้ง 2 อย่าง นั่นคือ Q_o จะต้องมากกว่าผลรวมของความร้อน

$$Q_{oA} + Q_{oB}$$

Q มีค่าเป็นบวก(+) เมื่อความร้อนไหลเข้าสู่ระบบ (ไหลออกจากแหล่งความร้อน) และเป็นลบ (-) เมื่อความร้อนไหลออกจากระบบ (ไหลเข้าแหล่งความร้อน)

แต่จากกฎข้อที่สองแล้วผลรวมของความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิ T_o จะมีค่าเป็นลบดังนั้น

$$Q_o + Q_{oA} + Q_{oB} \leq 0 \quad \dots\dots\dots (4.82)$$

สำหรับเครื่องกลจักรแบบคาร์โนต์ A อาศัยสมการ (4.75) และ (4.77) จะได้

$$\left. \begin{aligned} \frac{Q_{1A}}{T_1} + \frac{Q_{oA}}{T_o} &= 0 \\ Q_{1A} + Q_1 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (4.83)$$

และ

และเครื่องกลจักร B จะได้

$$\left. \begin{aligned} \frac{Q_B}{T_2} + \frac{Q_{oB}}{T_o} &= 0 \\ Q_{2B} + Q_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (4.84)$$

และ

จากรูปจะเห็นว่าค่าของ Q_1, Q_2, Q_{oA} และ Q_{oB} เป็นบวก(+) เพราะไหลเข้าสู่ระบบ ส่วนค่าของ Q_o, Q_{1A} และ Q_{2B} เป็นลบ(-) เพราะไหลออกจากระบบ ดังนั้นจากสมการ (4.83) และ (4.84) จะได้

$$Q_{oA} = T_o \left(\frac{Q_1}{T_1} \right)$$

และ

$$Q_{oB} = T_o \left(\frac{Q_2}{T_2} \right)$$

แทนค่า Q_{oA} และ Q_{oB} ลงในสมการ(4.82) จะได้

$$Q_o + T_o \left(\frac{Q_1}{T_1} \right) + T_o \left(\frac{Q_2}{T_2} \right) \leq 0$$

$$\text{หรือ } \frac{Q_o}{T_o} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \dots\dots\dots(4.85)$$

ถ้าเพิ่มจำนวนเครื่องกลจักรแบบคาร์โนต์อย่างเพียงพอ กระบวนการในระบบซึ่งมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับแหล่งความร้อนใดๆ ก็จะสามารถจัดการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างแหล่งความร้อนเดียวกับแหล่งทำงาน ดังนั้นสมการ(4.85) จะได้ดังนี้

$$\Sigma \frac{Q}{T} \leq 0 \quad \dots\dots\dots(4.86)$$

เมื่อแหล่งความร้อนมีจำนวนมากเป็นอนันต์ ระบบอาจแลกเปลี่ยนความร้อนด้วยปริมาณน้อย ๆ ดังนั้นสมการ(4.86) จึงเขียนในรูปอินทิเกรตได้ดังนี้

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \dots\dots\dots(4.87)$$

สมการ(4.86) และ(4.87) คือ อสมการของคลอเซียส หรือ การไม่เท่ากันของคลอเซียส (inequality of clausius) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความร้อนที่ถูกดูดเข้าหรือคายออกของแหล่งความร้อนจำนวนหนึ่งกับอุณหภูมิของแหล่งเหล่านั้นเมื่อสารทำงานอยู่ในกระบวนการวัฏจักรใด ๆ ที่เป็นแบบย้อนกลับได้และย้อนกลับไม่ได้ ซึ่งสามารถใช้ได้ทั้งเครื่องกลจักรความร้อนหรือเครื่องทำความเย็น ซึ่งสรุปได้ดังนี้

สำหรับวัฏจักรที่สามารถย้อนกลับได้

$$\Sigma \frac{Q}{T} = 0 \quad \dots\dots\dots(4.88)$$

$$\text{หรือ } \int \frac{dQ}{T} = 0 \quad \dots\dots\dots(4.89)$$

และสำหรับวัฏจักรที่ไม่สามารถย้อนกลับได้

$$\Sigma \frac{Q}{T} < 0 \quad \dots\dots\dots (4.90)$$

หรือ
$$\int \frac{dQ}{T} < 0 \quad \dots\dots\dots (4.91)$$

ตัวอย่าง 1 พิจารณาแท่งวัตถุสองแท่งอุณหภูมิ 300°K และ 200°K ตามลำดับและถือเป็นแหล่งความร้อน 2 แหล่ง มีการส่งผ่านปริมาณความร้อนจากแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิสูงไปสู่แหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำ 200 J โดยการนำความร้อนและคิดว่าไม่มีการสูญเสียความร้อนเลย

วิธีทำ จากโจทย์ $T_1 = 300^{\circ}\text{K}$, $T_2 = 200^{\circ}\text{K}$, $Q_1 = 200 \text{ J}$ และ $Q_2 = -200 \text{ J}$

$$\begin{aligned} \text{จากสมการ (4.85) } \Sigma \frac{Q}{T} &= \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \\ &= \frac{200}{300} + \frac{-200}{200} \\ &= -0.33 \text{ J/K} \end{aligned}$$

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

ตัวอย่าง 2 พิจารณาเครื่องกลจักรแบบคาร์โนต์ซึ่งทำงานอยู่ระหว่างแหล่งความร้อน 8 ที่มีอุณหภูมิ 500°K และ 300°K ตามลำดับ สมมติว่าเครื่องกลจักรดูดกลืนพลังงานความร้อนจากแหล่งความร้อนอุณหภูมิสูง 1000 J

วิธีทำ จากโจทย์ $T_1 = 500^{\circ}\text{K}$, $T_2 = 300^{\circ}\text{K}$ และ $Q_1 = 1000 \text{ J}$

$$\begin{aligned} \text{จากวัฏจักรแบบคาร์โนต์ } \frac{Q_1}{T_1} &= \frac{Q_2}{T_2} \\ Q_2 &= Q_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \end{aligned}$$

$$= 1000 \frac{300}{500}$$

$$= 600 \text{ J}$$

และจาก

$$\begin{aligned}\Sigma \frac{Q}{T} &= \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \\ &= \frac{1000}{500} + \frac{-600}{300} \\ &= 0\end{aligned}$$

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

4.5.2 ที่มาของเอนโทรปี

เนื่องจากอสมการของคลอเซียสนั้นสามารถใช้ได้กับระบบที่มีวัฏจักรย้อนกลับได้และย้อนกลับไม่ได้ ถ้าเราพิจารณาระบบที่มีวัฏจักรแบบย้อนกลับได้ และสามารถเคลื่อนที่ในทิศทางส่วนกันได้โดยมี dQ_1 เป็นปริมาณความร้อนที่ไหลเข้าสู่ระบบที่จุด ๆ หนึ่งในวัฏจักรแรก และ dQ_2 เป็นปริมาณความร้อนเช่นกันไหลเข้าสู่ระบบที่จุดเดิมในวัฏจักรแรก ดังนั้นจะได้ว่า

$$dQ_1 = -dQ_2 \quad \dots\dots\dots (4.92)$$

ถ้าวัฏจักรเป็นแบบย้อนกลับได้ อุณหภูมิของระบบขณะที่แลกเปลี่ยนความร้อนกับแหล่งความร้อนก็คือ อุณหภูมิของแหล่งความร้อนนั่นเอง เราจึงเขียนอสมการของอคลอเซียสสำหรับ 2 วัฏจักรนี้ได้ดังนี้

$$\text{วัฏจักรแรก} \left\{ \frac{dQ_1}{T} < 0 \right.$$

$$\text{วัฏจักรที่สอง} \left\{ \frac{dQ_2}{T} < 0 \right.$$

เราใช้เครื่องหมาย $\left\{ \begin{array}{l} \circ \\ \circ \end{array} \right.$ หมายถึงการอินทิเกรตครบวัฏจักร จากสมการ

(4.92) และ (4.93) จะได้

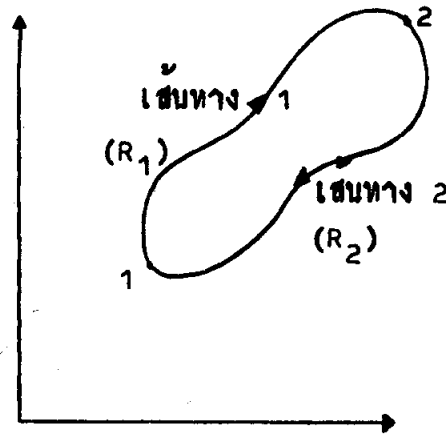
$$\left. \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \circ \\ \circ \end{array} \right. \frac{dQ_1}{T} \leq 0 \\ \frac{dQ_1}{T} \leq 0 \end{array} \right\} \dots\dots\dots (4.94)$$

- 4

ในสมการ (4.94) จะเห็นว่าระบบที่มีวัฏจักรแบบย้อนกลับได้ทั้ง 2 ค่า จะเป็นจริงได้ก็ต่อเมื่อใช้เครื่องหมายเท่ากับเท่านั้น ดังนั้นจึงเขียนได้ว่า

$$\left\{ \begin{array}{l} \circ \\ \circ \end{array} \right. \frac{dQ}{T} = 0 \quad \dots\dots\dots (4.95)$$

สมการ (4.95) สรุปได้ว่า "เมื่อระบบทำงานเป็นวัฏจักรแบบย้อนกลับได้ มีความร้อน dQ ไหลเข้าหรือออกจากจุดใด ๆ ของระบบ เมื่อหารด้วยอุณหภูมิที่จุดนั้น ผลบวกของผลลัพธ์ทั้งหมดจะเท่ากับศูนย์ (หรือผลบวกของ $\frac{dQ}{T}$ ทั้งหมดจะเท่ากับศูนย์)



รูปที่ 4.14 แสดงวัฏจักรแบบย้อนกลับได้

พิจารณาวัฏจักรแบบย้อนกลับได้ใด ๆ ตามรูป 4.14 เมื่อจุด 1 และจุด 2 เป็นจุดที่อยู่บนเส้นโค้ง ปิดการอินทิเกรตรอบเส้นโค้งปิด (ครบรอบ) สามารถเขียนได้เป็นผลบวกของอินทิเกรตใน 2 เส้นทางคือ เส้นทางที่หนึ่ง (จากจุด 1 ไปยังจุด 2) และเส้นทางที่สอง (จากจุด 2 ไปยังจุด 1) จากสมการ (4.95) จะได้

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

$$\text{หรือ} \quad R_1 \int_1^2 \frac{dQ}{T} + R_2 \int_2^1 \frac{dQ}{T} = 0$$

$$R_1 \int_1^2 \frac{dQ}{T} = -R_2 \int_2^1 \frac{dQ}{T}$$

$$\text{ดังนั้น} \quad R_1 \int_1^2 \frac{dQ}{T} = R_2 \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \dots\dots\dots (4.96)$$

$$\text{จากสมการ 4.96 จะเห็นว่า} \quad \int \frac{dQ}{T} \text{ ใด ๆ จะไม่ขึ้นกับเส้นทาง ที่เชื่อม}$$

ระหว่างจุด 1 และจุด 2 (แต่จะขึ้นอยู่กับตำแหน่งของสภาวะ) ดังนั้นอินทิเกรตจึงเป็นฟังก์ชันมีค่าเท่ากับผลต่างของความสัมพัทธ์ต่างๆ ณ ตำแหน่งของสภาวะ ฟังก์ชันนี้เรียกว่า เอนโทรปี (entropy) ใช้ตัวย่อ S ดังนั้น

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_1^2 dS = S_2 - S_1 \quad \dots\dots\dots (4.97)$$

$$\text{หรือ} \quad \frac{dQ}{T} = dS \quad \dots\dots\dots (4.98)$$

เอนโทรปีเป็นปริมาณที่สำคัญในทางอุณหพลศาสตร์ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีขึ้นอยู่กับสภาวะแรกและสภาวะสุดท้ายเท่านั้น หน่วยของเอนโทรปีคือ จูล์ต่อองศาเคลวิน

สำหรับสมการ (4.96) นั้นคลอเซียสได้กล่าวในเทอมของเอนโทรปีไว้ดังนี้

"สำหรับกรณีของวัฏจักรที่ย้อนกลับได้ ค่าเอนโทรปีตอนเริ่มต้นและเอนโทรปีตอนสุดท้ายจะมีค่าเท่ากันเสมอ" ซึ่งจะได้

$$R \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad \dots\dots\dots (4.99)$$

สมการ (4.99) นี้เรียกว่า "Clausius theorem"

4.5.3 การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในกระบวนการย้อนกลับได้

เมื่อกระบวนการย้อนกลับได้ใด ๆ ของระบบเปลี่ยนสภาวะจากสภาวะหนึ่งไปสู่อีกสภาวะหนึ่งค่าเอนโทรปีที่เปลี่ยนไปสามารถคำนวณได้จากสมการ (4.97) ดังนี้

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \dots\dots\dots (4.100)$$

เมื่อ $S_2 - S_1$ เป็นการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีจากสภาวะ 1 ไปสู่สภาวะ 2

4.5.3.1 สำหรับกระบวนการย้อนกลับเมื่อความร้อนคงที่

(adiabatic reversible process)

เมื่อความร้อนคงที่ ($dQ = 0$) ดังนั้นจากสมการ (4.100) จะได้

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 0 \quad \dots\dots\dots (4.101)$$

เรียกสมการ (4.101) ว่า "isentropic Transformation" หมายความว่า กระบวนการย้อนกลับได้เมื่อความร้อนคงที่จะมีค่าเอนโทรปีคงที่

4.5.3.2 สำหรับกระบวนการย้อนกลับเมื่ออุณหภูมิคงที่

(isothermal reversible process)

$$\text{จาก } \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

เมื่ออุณหภูมิคงที่ ($T = \text{คงที่}$) จะได้

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_T = \frac{Q_T}{T}$$

ในการเปลี่ยนสถานะ (อุณหภูมิคงที่) dQ_T ก็คือ ปริมาณความร้อนของการเปลี่ยนสถานะ (I) ดังนั้นจะได้

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{I}{T} \quad \dots\dots\dots (4.102)$$

4.5.3.3 สำหรับกระบวนการย้อนกลับเมื่อปริมาตรคงที่ (isometric reversible process)

$$\text{จาก } \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

เมื่อปริมาตรคงที่ $dQ_v = mC_v dT$ ดังนั้น

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} mC_v \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\text{หรือ} \quad \Delta S = S_2 - S_1 = mC_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \dots\dots\dots (4.103)$$

4.5.3.4 สำหรับกระบวนการย้อนกลับเมื่อความกดดันคงที่ (isobaric reversible process)

$$\text{จาก } \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

เมื่อความกดดันคงที่ $dQ_p = mC_p dT$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} mC_p \cdot \frac{dT}{T}$$

ดังนั้น
$$\Delta S = S_2 - S_1 = mC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \dots\dots\dots (4.104)$$

ตัวอย่าง น้ำแข็ง 1 กิโลกรัม ณ อุณหภูมิ 0°C กลายเป็นน้ำ ณ อุณหภูมิ 0°C จงหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (กำหนดความร้อนแฝงของการหลอมเหลวเป็น 80 cal/gm)

วิธีทำ เมื่ออุณหภูมิคงที่ (isothermal reversible process) สมการ (4.102) จะได้

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{I}{T}$$

เมื่อ $I = mL$ (เมื่อ L เป็นความร้อนแฝงของการหลอมเหลว)

ดังนั้น
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{mL}{T}$$

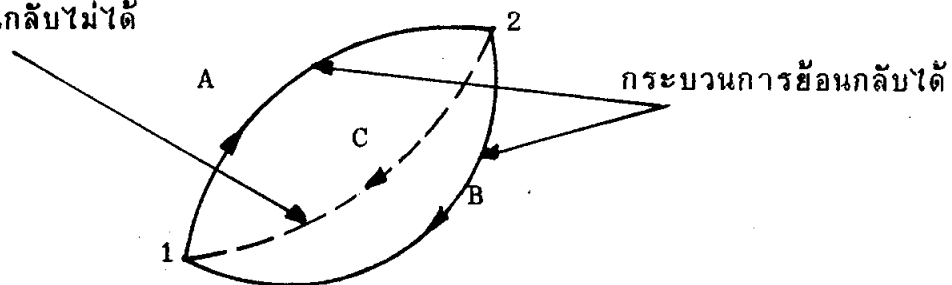
แทนค่า
$$S_2 - S_1 = \frac{1000 \cdot 80}{273}$$

$$S_2 - S_1 = 293 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$$

ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีเท่ากับ $293 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$

4.5.4 การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในกระบวนการย้อนกลับไม่ได้

กระบวนการย้อนกลับไม่ได้



รูปที่ 4.15 การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบ อุณหพลศาสตร์

พิจารณาระบบอุณหพลศาสตร์จากรูป 4.15 ซึ่งเป็นวัฏจักรแบบกระบวนการย้อนกลับได้ A และ B และวัฏจักรแบบกระบวนการย้อนกลับไม่ได้ A และ C จากการใช้สมการของคลอเซียสจะได้ว่า

สำหรับกระบวนการย้อนกลับได้ A และ B

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

สำหรับกระบวนการย้อนกลับไม่ได้ A และ C

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

ลบสมการแรกด้วยสมการหลัง

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

กระบวนการย้อนกลับได้ B จะได้

$$\int_{2B}^{1B} ds_B = \int_{2B}^{1B} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = \int_{2C}^{1C} ds_C$$

ดังนั้น เมื่อเขียนให้อยู่ในรูปทั่วไปจะได้

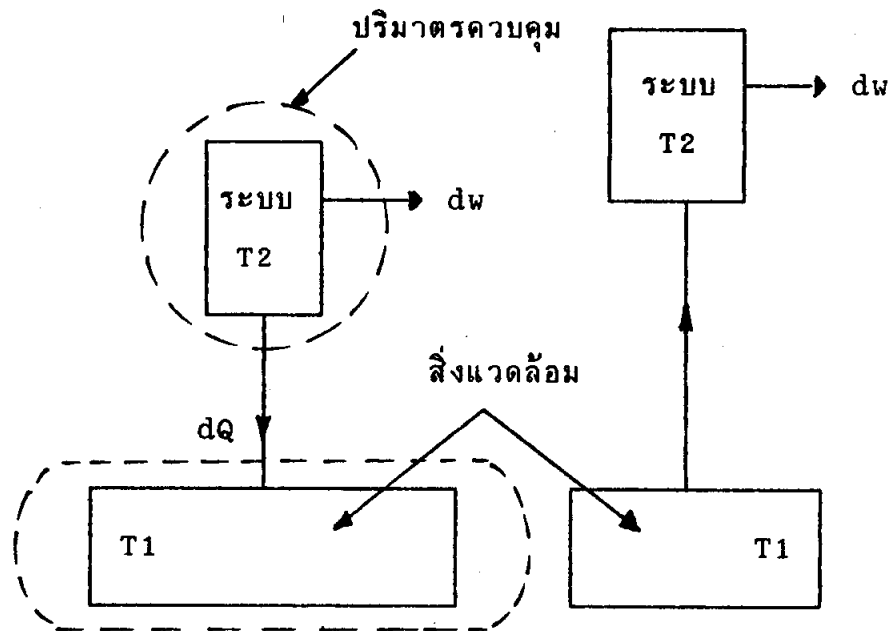
$$\int ds \geq \int \frac{dQ}{T}$$

$$\text{หรือ} \quad S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \dots\dots\dots (4.105)$$

4.5.5 กฎการเพิ่มเอนโทรปี

กระบวนการต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นหรือเกิดขึ้นในธรรมชาติเป็นกระบวนการย้อนกลับไม่ได้เป็นส่วนใหญ่ เราอาจพิสูจน์ตามกฎข้อที่สองที่ "เอนโทรปีของระบบโดดเดี่ยวจะเพิ่มขึ้นเสมอ"

เราเคยทราบมาแล้วว่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบอื่น ๆ (สิ่งแวดล้อมหรือจักรวาล) ในกระบวนการย้อนกลับไม่ได้ dS จะมีค่าเป็นบวก เมื่อระบบทางอุณหพลศาสตร์มีการเปลี่ยนแปลงสภาวะ เอนโทรปีของระบบอาจจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงก็ได้ แต่ถ้านำการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อมมารวมกันแล้วผลรวมของเอนโทรปีจะเพิ่มขึ้นเสมอ



รูปที่ 4.16 แสดงระบบอุณหพลศาสตร์และสิ่งแวดล้อม

เราสามารถพิจารณาได้ว่า เอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อมเพิ่มขึ้นเสมอ โดยการอาศัยรูปที่ 4.16 และแบ่งการพิจารณาออกเป็น 2 กรณีด้วยกัน

กรณีแรก (เมื่อระบบมีอุณหภูมิสูงกว่าสิ่งแวดล้อม)

จะเห็นว่าความร้อนไหลออกจากระบบเข้าสู่สิ่งแวดล้อม ($T_2 > T_1$) และเมื่อใส่ปริมาตรควบคุมรอบระบบ จะได้

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

ใส่ปริมาตรควบคุมสิ่งแวดล้อมจะได้

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

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

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

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

$$\text{นั่นคือ } dS_{\text{ระบบ}} + dS_{\text{สิ่งแวดล้อม}} \geq 0 \quad \dots\dots\dots (4.106)$$

กรณีที่สอง (เมื่อสิ่งแวดล้อมมีอุณหภูมิสูงกว่าระบบ)

จะเห็นว่าความร้อนจากสิ่งแวดล้อมไหลเข้าสู่ระบบ ($T_1 > T_2$) ใส่ปริมาตรควบคุมรอบระบบจะได้

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

ใส่ปริมาตรควบคุมสิ่งแวดล้อมจะได้

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

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

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

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

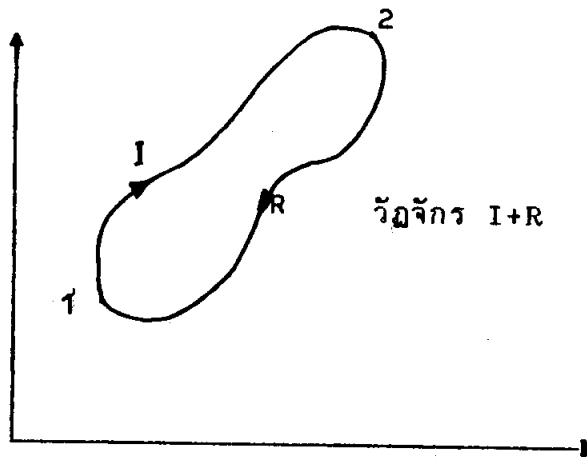
$$\text{นั่นคือ } dS_{\text{ระบบ}} + dS_{\text{สิ่งแวดล้อม}} \geq 0 \quad \dots\dots\dots (4.107)$$

จากสมการ (4.106) และ (4.107) จะเห็นว่า ผลรวมของเอนโทรปีของระบบและสิ่งแวดล้อมมีค่าเพิ่มขึ้นเสมอ ถึงแม้ว่าสมการ (4.106) และ (4.107) ถ้าเป็นกระบวนการย้อนกลับได้จะมีเครื่องหมายเท่ากับเหมือนกับสมการของคลอเซียสที่กล่าวมาแล้ว แต่ก็ไม่มีค่าเป็นลบซึ่งแสดงว่าลดลงเลย

จากสมการ (4.106) ซึ่งใช้ได้กับระบบโดดเดี่ยว ดังนั้น

$$dS_{\text{ระบบโดดเดี่ยว}} \geq 0$$

เมื่อ $dS_{\text{ระบบโดดเดี่ยว}}$ คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบโดดเดี่ยว



รูปที่ 4.17 แสดงวัฏจักรย้อนกลับไม่ได้

พิจารณาจากรูป 4.17 วัฏจักรประกอบด้วย 2 กระบวนการจากสภาวะ 1 และสภาวะ 2 ดังนี้ จากสภาวะ 1-→2 เป็นกระบวนการย้อนกลับไม่ได้ (คือ I) และจากสภาวะ 2-→1 เป็นกระบวนการย้อนกลับได้ (คือ R) ทั้งกระบวนการ I และ R เป็นวัฏจักร(ครบรอบ) ดังนั้นวัฏจักรจึงกลายเป็นกระบวนการย้อนกลับไม่ได้ เมื่อใช้สมการของคลอเซียส (4.94) จะได้ว่า

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

หรือเขียนเป็นบวกของสองกระบวนการ จะได้

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} I + \int_2^1 \frac{dQ}{T} R < 0$$

เมื่ออินทิเกรตเฉพาะกระบวนการ R จะได้

$$\int_2^1 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_2$$

ดังนั้น

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + (S_1 - S_2) < 0$$

หรือ

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

โดยทั่วไป เราจะเขียนได้ว่า

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \dots\dots\dots (4.108)$$

สมการ (4.108) เรียกว่า กฎการเพิ่มเอนโทรปี (The principle of the increase of entropy)

และจากสมการ (4.108) ถ้าระบบเป็นกระบวนการเมื่อความร้อนคงที่ (adiabatic) $dQ = 0$ ดังนั้นจะได้

$$S_2 - S_1 \geq 0$$

และถ้ากระบวนการย้อนกลับไม่ได้และมีความร้อนคงที่ เอนโทรปีจะต้องเพิ่มขึ้น นั่นคือ

$$S_2 - S_1 > 0$$

หรือ

$$S_2 > S_1$$

4.6 กฎข้อที่สามทางอุณหพลศาสตร์ (The third law of Thermodynamics)

กฎข้อที่สามทางอุณหพลศาสตร์หรือบางที่เรียกว่า Nernst's theorem กล่าวไว้ว่า "เอนโทรปีของสารบริสุทธิ์ใด ๆ ที่มีความสมดุลทางอุณหพลศาสตร์จะมีค่าใกล้ศูนย์เมื่ออุณหภูมิสัมบูรณ์เข้าใกล้ศูนย์"

สมมุติให้อุณหภูมิ T ลดลงจนใกล้ T_0 ขณะเดียวกัน เอนโทรปี S ก็จะมีค่าใกล้ S_0 จากคำจำกัดความดังกล่าวจะนำไปสู่ขีดจำกัดของเอนโทรปีของระบบ ดังนั้นกฎข้อที่สามจึงเขียนเป็นดังนี้

$$\text{ขณะที่ } T \rightarrow T_0, \quad S \rightarrow S_0$$

$$T \xrightarrow{1.1m} 0^\circ K, \quad S = S_0$$

$$\text{หรือ } T \xrightarrow{1.1m} 0^\circ K, \quad \Delta S = 0$$

กฎข้อที่สามทางอุณหพลศาสตร์เป็นการศึกษาเอนโทรปีสัมบูรณ์ของระบบมีค่า
เข้าใกล้ศูนย์ หรืออาจกล่าวได้ว่า

"ถ้าระบบมีอุณหภูมิสัมบูรณ์เท่ากับศูนย์แล้ว เอนโทรปีของระบบจะเท่ากับ S_0 "

กฎข้อที่สามทางอุณหพลศาสตร์สามารถนำไปใช้ในการคำนวณหาเอนโทรปี
สัมบูรณ์ของสารใดๆ ซึ่งจะให้ประโยชน์ในการหาทิศทางของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถ
ที่จะทำนายสภาวะสมดุลของระบบของปฏิกิริยาเคมี

4.7 ความสัมพันธ์ที่สำคัญสองประการ

ความสัมพันธ์ที่สำคัญสองประการในอุณหพลศาสตร์สำหรับสารอัดตัวได้
เชิงเดี่ยวมีดังต่อไปนี้

ประการแรก

$$TdS = dU + pdv$$

ประการที่สอง

$$TdS = dH - vdp$$

สำหรับความสัมพันธ์ประการแรกได้จากการพิจารณาในสารอัดตัวได้
เชิงเดี่ยวโดยไม่คำนึงถึงผลความโน้มถ่วงหรือการเคลื่อนที่

จากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์สำหรับการเปลี่ยนแปลงของสภาวะ

$$dQ = dU + dw$$

สำหรับสารอัดตัวได้เชิงเดี่ยวที่ดำเนินกระบวนการย้อนกลับได้พบว่า

$$dQ = TdS \text{ และ } dw = pdv$$

เมื่อแทนค่าลงในกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ จะได้ว่า

$$TdS = dU + pdv \quad \dots\dots\dots (4.109)$$

สมการ TdS ในสมการ (4.109) ถึงแม้จะพิสูจน์มาจากกระบวนการย้อน
กลับได้ก็ตามในระหว่างสภาวะเริ่มต้นและสุดท้ายคู่หนึ่ง ๆ นั้น การเปลี่ยนแปลงของ
เอนโทรปีสำหรับระบบหนึ่ง ๆ ได้มาจากการอินทิเกรตสมการ (4.109) และใช้เป็น
การเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีสำหรับกระบวนการใด ๆ ของระบบนั้น ซึ่งอาจจะ

ย้อนกลับได้หรือย้อนกลับไม่ได้ ทั้งนี้เนื่องจากเอนโทรปีเป็นคุณสมบัติทั่วทั้งของระบบ การเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีระหว่างสภาวะคู่หนึ่งๆ จึงไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของกระบวนการระหว่างสภาวะคู่หนึ่ง

จากนิยามของเอนทาลปี (H) ตามความสัมพันธ์ของแมกซ์เวล

$$H = U + pv$$

ดังนั้นจะได้ $dH = dU + pdv + vdp$

หรือ $dH - vdp = dU + pdv$

$$dH - vdp = dQ$$

ในที่สุดจะได้

$$TdS = dH - vdp \quad \dots\dots\dots (4.110)$$

TdS ในสมการ (4.110) เป็นความสัมพันธ์ที่สำคัญประการที่สอง
เขียนความสัมพันธ์ที่สำคัญสองประการต่อหนึ่งหน่วยมวลสารจะได้

$$\left. \begin{aligned} TdS &= du + pdv \\ \text{และ} \quad TdS &= dh - vdp \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4.111)$$

หรือเขียนความสัมพันธ์ที่สำคัญสองประการต่อหนึ่งหน่วยโมล จะได้

$$\left. \begin{aligned} Tds &= du + pdv \\ \text{และ} \quad Tds &= dh - vdp \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4.112)$$

บทสรุปและคำจำกัดความที่ควรรู้

1. The first law of Thermodynamics กล่าวไว้ว่า "การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในเกิดจากงานที่ทำรวมกับความร้อนที่ถ่ายเท" เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$dU = dQ + dW$$

หรือ

$$dU = dQ - dW$$

2. Perpetual motion machine of the first kind (เครื่องกลจักรเคลื่อนที่ทำงานไม่มีหยุดชนิดที่ 1) กล่าวว่า "เราไม่สามารถสร้างเครื่องยนต์ที่ทำงานแบบครบรอบ ซึ่งแต่ละรอบสามารถทำงานให้ได้มากกว่าความร้อนที่ถ่ายเทเข้าไป"
3. Kinetic theory of matter (ทฤษฎีจลน์ของสสาร) กล่าวไว้ว่า "พลังงานภายในของสารทุกสถานะจะขึ้นตรงอยู่กับอุณหภูมิของสารนั้น ๆ "
4. Specific heat of gas (ความร้อนจำเพาะของก๊าซ) หมายถึง ปริมาณความร้อนที่ทำให้ก๊าซมวล 1 หน่วย มีอุณหภูมิเปลี่ยนไป 1 องศา ซึ่งความร้อนจำเพาะของก๊าซมี 2 ชนิด คือ

ความร้อนจำเพาะของก๊าซเมื่อปริมาตรคงที่ ใช้ตัวย่อ C_v

ความร้อนจำเพาะของก๊าซเมื่อความกดดันคงที่ ใช้ตัวย่อ C_p

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

และ

$$C_p - C_v = R$$

5. Clausius statement กล่าวไว้ว่า "ไม่มีระบบใด ๆ โดยเฉพาะเครื่องยนต์ที่จะดึงความร้อนจากแหล่งที่มีอุณหภูมิต่ำไปส่งถ่ายให้กับแหล่งที่มีอุณหภูมิสูงกว่าโดยไม่มีพลังงานภายนอกป้อนเข้าไปในระบบหรือเครื่องยนต์นั้นเลย"
6. Kelvin-planck statement กล่าวไว้ว่า "ไม่มีระบบใด ๆ เช่น เครื่องยนต์ โดยเฉพาะเครื่องยนต์ที่จะสามารถดึงความร้อนปริมาณหนึ่งจากแหล่งหนึ่งแล้วเปลี่ยนไปเป็นงานได้ทั้งหมด"

7. Perpetual motion machine of the second kind หมายถึง เครื่องยนต์หรือเครื่องกลจักรที่ทำงานเป็นวัฏจักรโดยรับความร้อนจากแหล่งอุณหภูมิเดียวแล้วเปลี่ยนไปเป็นงานทั้งหมด
8. Reversible engine (เครื่องกลจักรที่สามารถย้อนกลับได้) หมายถึง เครื่องกลจักรที่ทำงานโดยเปลี่ยนแปลงจากสภาวะหนึ่งไปสู่อีกสภาวะหนึ่งและสามารถกลับคืนสู่สภาวะเดิมได้อีก
9. Coefficient of heat engine หมายถึง อัตราส่วนระหว่างงานที่ระบบทำได้กับปริมาณความร้อนที่เข้ามาในระบบ เขียนเป็นสมการเพื่อคำนวณได้ดังนี้

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \text{ หรือ } = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

10. Coefficient of refrigerator (ประสิทธิภาพของเครื่องทำความเย็น) หมายถึง อัตราส่วนระหว่างความร้อนที่ดึงมาจากแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิต่ำ (Q_2) ต่องานภายนอก (W) ที่ป้อนเข้าไปในตู้เย็น

$$\text{cop หรือ } E = \frac{Q_2}{W}$$

11. Inequality of Clausius อสมการของคลอเซียส มีว่า $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

และสามารถแยกเป็น 2 กรณี ดังนี้

$$\text{สำหรับวัฏจักรย้อนกลับได้ } \Sigma \frac{Q}{T} < 0$$

$$\text{หรือ } \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

สำหรับวัฏจักรย้อนกลับไม่ได้ $\Sigma \frac{dQ}{T} < 0$

หรือ $\int \frac{dQ}{T} < 0$

12. Clausius theorem กล่าวไว้ว่า "สำหรับวัฏจักรที่สามารถย้อนกลับได้ ค่าเอนโทรปีตอนเริ่มต้นและเอนโทรปีตอนสุดท้ายจะเท่ากันเสมอ" ซึ่งจะได้

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = 0$$

13. Isentropic transformation หมายถึง กระบวนการย้อนกลับได้เมื่อมีความร้อนคงที่แล้วค่าเอนโทรปีจะคงที่
14. The change of entropy (การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี) มี 2 กรณี ดังนี้

สำหรับกระบวนการย้อนกลับได้ จะได้ $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$

สำหรับกระบวนการย้อนกลับไม่ได้ จะได้ $S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$

15. The principle of the increase of entropy (กฎการเพิ่มเอนโทรปี) จะเขียนได้ดังนี้

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

16. The third law of Thermodynamics (กฎข้อที่สามทางอุณหพลศาสตร์)

กล่าวไว้ว่า "เอนโทรปีของสารบริสุทธิ์ใดๆ ที่มีค่าความสมดุทธ์ทางอุณหพลศาสตร์ จะมีค่าใกล้ศูนย์เมื่ออุณหภูมิสัมบูรณ์เข้าใกล้ศูนย์"

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

แบบฝึกหัดบทที่ 4

1. ถึงเหล็กกล้าบรรจุอากาศหนัก 10 ปอนด์ที่อุณหภูมิ 120 F ขณะนั้นมีพลังงานภายใน 98.8 BTU/lb ต่อมาเติมความร้อนให้แก่อากาศจนกระทั่งพลังงานภายในเพิ่มขึ้นเป็น 125.6 BTU/lb จงหาจำนวนความร้อนที่เติมให้แก่อากาศ
2. เมื่อเติมพลังงานความร้อน 15 BTU ให้แก่ระบบ ปรากฏว่าได้งาน 8,500 ft-lb จงหาการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน
3. พลังงานภายในของระบบอันหนึ่งลดลง 100 BTU ขณะที่ได้งานจากระบบ 150 BTU จงหาว่าความร้อนที่เกิดขึ้นเป็นการเพิ่มหรือลดจากระบบ
4. ระบบปิดอันหนึ่งมีการเปลี่ยนแปลงตามวัฏจักร ปรากฏว่ารับความร้อนจากภายนอก 530 แคลอรี/นาที่ และเสียความร้อนออกไป 580 แคลอรี/นาที่ ถ้าตลอดวัฏจักร พลังงานภายในของระบบไม่เปลี่ยนแปลงมีแต่งานเท่านั้นที่เปลี่ยนแปลง จงหางานที่ให้แก่ระบบ
5. ถ้าระบบปิดอันหนึ่งเมื่อทำงานปรากฏว่ารับความร้อนเข้า 570,000 แคลอรี และสามารถทำงานได้ 810,000 แคลอรี จงหาการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน
6. ระบบอันหนึ่งรับความร้อน 150 BTU ขณะเดียวกันได้งาน 100 BTU จงหาอัตราการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน
7. เครื่องยนต์ดีเซลใช้น้ำมัน 0.79 lb/hp-hr จงหาประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ ถ้าค่าความร้อนของน้ำมันเท่ากับ 18,700 BTU/lb
8. ขณะที่ไอน้ำไหลผ่านใบพัดของกังหันเกิดการเปลี่ยนแปลงความเร็วจาก 1,500 ฟุต/วินาที เป็น 750 ฟุต/วินาที จงหางานที่กระทำโดยไอน้ำหนัก 1 ปอนด์
9. ในระบบปิดอันหนึ่ง ความสัมพันธ์ระหว่างความกดดันและปริมาณดังนี้

$$P = V^2 + \frac{8}{V} \quad (\text{หน่วย kg/cm}^2)$$

เมื่อ V มีหน่วยเป็น ลบ.ซม. จงหางานเมื่อก๊าซเกิดการเปลี่ยนแปลงจาก 5 เป็น 10 ลิตร

10. ถ้าพลังงานของก๊าซสามารถเขียนได้ในลักษณะสมการจากการทดลองดังนี้

$$U = aT - bp$$

เมื่อ a และ b เป็นค่าคงที่ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวตาม바าศ์และการอัดตัว

คือ $\frac{1}{T}$ และ $\frac{1}{P}$ ตามลำดับ จงหาค่า C_v ในเทอมของ a, b, p และ T

11. มีความประสงค์ที่จะสร้างเครื่องกลจักรความร้อนตัวหนึ่งให้ทำงานเป็นวัฏจักรในมหาสมุทรแห่งหนึ่ง ซึ่งมีอุณหภูมิของน้ำทะเลใกล้ผิวน้ำเป็น 20°C และที่ระดับความลึกลงไปมหาสมุทรแห่งนั้นมีอุณหภูมิของน้ำทะเลเท่ากับ 5°C จงหาประสิทธิภาพทางความร้อนของเครื่องกลจักรความร้อนนี้
12. มีความประสงค์ที่จะให้ความร้อนภายในบ้านโดยอาศัยการทำงานของปั๊มความร้อน โดยควบคุมอุณหภูมิภายในบ้านไว้ที่ 22°C ซึ่งขณะนั้นอุณหภูมิอากาศภายนอกบ้านมีค่าเท่ากับ -10°C และกำหนดให้ความร้อนถ่ายเทสู่ภายในบ้านในอัตรา 15 KW จงหาว่ากำลังใช้ขับเคลื่อนปั๊มความร้อนนี้มีค่าต่ำสุดเท่าใด
13. เครื่องยนต์แบบคาร์โนต์เครื่องหนึ่ง ดูดกลืนความร้อนจากแหล่งความร้อนอุณหภูมิ 400°K ได้ 200 แคลอรี และถ่ายเทความร้อนให้กับแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำไป 150 แคลอรี จงคำนวณหาอุณหภูมิของแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำและหาประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ด้วย
14. ระบบทำความเย็นตามแบบของคาร์โนต์อันหนึ่งทำงานอยู่ระหว่างแหล่งความร้อนอุณหภูมิ 260°K และ 300°K ดูดกลืนความร้อนจากแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิต่ำไป 500 แคลอรี จงคำนวณหาว่าระบบทำความเย็นนี้จะส่งถ่ายความร้อนให้กับแหล่งความร้อนอุณหภูมิต่ำเท่าไร และจงคำนวณว่าในแต่ละรอบจะต้องมีงานภายนอกป้อนเข้าไปในระบบทำความเย็นเท่าไร

เฉลยคำตอบแบบฝึกหัดบทที่ 4

1. 268 BTU
 2. 4.08 BTU
 3. 50 BTU, ให้แก่ระบบ (เพราะความร้อน Q มีเครื่องหมาย +)
 4. 50 แคลอรี/นาทีก
 5. 240,000 แคลอรี
 6. 50 BTU
 7. 17.25%
 8. 26,200 ฟุต-ปอนด์
 9. 2.92×10^5 kg-m
 10. $C_v = a - (bp/T)$
 11. 5.1%
 12. 1.63 kw
 13. 300°K , 25%
 14. 576.92 แคลอรี, 323.08 จูล์
-