

บทที่ 5

The Second Law of Thermodynamics

กฎข้อที่หนึ่งกล่าวถึงกฎของการสงวนพลังงานในกระบวนการ

กฎข้อที่สองจะกล่าวถึงข้อจำกัดหรือความเป็นไปได้ของการเกิดของกระบวนการ ก่อนกล่าวถึงกฎข้อที่สองจะกล่าวถึงคุณลักษณะของ Heat กับ work ก่อน คือ work จะเปลี่ยนเป็น Heat ได้โดยสมบูรณ์ แต่ Heat ไม่สามารถเปลี่ยนเป็น work ได้สมบูรณ์

5.1 กฎข้อที่สอง

ข้อความทั่วไปคือ

1. ไม่มีเครื่องมือใดที่ทำงานโดยเปลี่ยนความร้อนที่ดูดเข้า System ไปเป็น work ได้อย่างสมบูรณ์
2. ไม่มีกระบวนการ (Process) ใดที่มีการถ่ายเทเฉพาะของความร้อนจากอุณหภูมิต่ำไปที่อุณหภูมิระดับสูงกว่า

ข้อความ 1 อาจเขียนอธิบายเป็นแบบอื่น คือ

- 1a. เป็นไปไม่ได้ที่จะแปลงความร้อนที่ดูดโดยระบบไปเป็น work อย่างสมบูรณ์ โดย Cyclic process (Cyclic คือระบบที่มีการย้อนกลับไปภาวะเริ่มต้น)

5.2 Heat Engine

Heat engine คือเครื่องมือหรือ machine ที่ผลิตงานจากความร้อนใน Cyclic process เช่น ใน power plant จะประกอบด้วย steps ต่างๆ ต่อไปนี้

1. น้ำที่อุณหภูมิห้องจะถูกปั๊มไป boiler
2. ความร้อนจาก fuel ใน boiler จะถ่ายเทไปสู่ น้ำ ทำให้น้ำเป็น Steam ที่ T และ P สูง
3. Energy จาก Steam จะถ่ายเทเป็น shaft work ไป Surrounding โดยผ่านเครื่องมือ เช่น turbine
4. Exhaust steam (ไอที่ผ่าน turbine แล้ว) ที่ออกจาก turbine จะทำให้กลั่นตัวโดยให้ถ่ายเทความร้อนไปยังน้ำหล่อเย็น ก็จบวงจร

ในการทำงาน Working fluid ของ Heat engine จะดึงความร้อน $|Q_H|$ จาก hot reservoir ผลิตงาน W และกำจัด Heat $|Q_C|$ ไปที่ cold reservoir แล้วกลับไปสู่ภาวะแรก โดยกฎข้อที่หนึ่ง

$$W = Q = |Q_H| - |Q_C| \quad (5.1)$$

จะนิยาม Thermal efficiency ของ Engine ว่า

$$\begin{aligned}\eta &\equiv \frac{\text{net work output}}{\text{heat input}} \\ &\equiv \frac{W}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|} \\ \therefore \eta &= 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} \quad (5.2)\end{aligned}$$

$\eta = 1$ เมื่อ $|Q_C| = 0$ ซึ่งเป็นไปไม่ได้ ซึ่งเป็นพื้นฐานของข้อความที่ 1 ของกฎข้อที่สอง ค่า η จะขึ้นกับ degree ของ reversibility

Heat engine ที่เป็น Reversible อย่างสมบูรณ์ เป็น Ideal engine เรียกว่า Carnot cycle ซึ่งมีการทำงานดังนี้

4 steps ที่เกิด Carnot cycle จะดำเนินไปตามลำดับดังนี้

1. ระบบซึ่งอยู่ในสมดุลความร้อนกับ cold reservoir ที่อุณหภูมิ T_C จะดำเนินไปแบบ Reversible Adiabatic process ทำให้มีอุณหภูมิเพิ่มไปสู่อุณหภูมิของ hot reservoir ที่ T_H
2. ระบบที่ยังคงสัมผัสกับ hot reservoir ที่ T_H จะดำเนินไปแบบ Reversible isothermal process โดยที่ $|Q_H|$ ถูกดึงจาก hot reservoir
3. ระบบดำเนินไปแบบ Reversible adiabatic process ในทิศทางตรงข้ามกับขั้นที่ 1 ทำให้อุณหภูมิลบไปที่อุณหภูมิของ cold reservoir ที่ T_C
4. ระบบจะยังคงสัมผัสกับ cold reservoir ที่ T_C และดำเนินแบบ Reversible isothermal process ในทิศทางตรงข้ามกับขั้นที่ 2 นั่นคือกลับสู่สถานะแรกโดยปล่อย $|Q_C|$ ไปที่ cold reservoir

เนื่องจาก Carnot engine เป็น Reversible ฉะนั้นจะย้อนกลับในทิศทางตรงข้ามได้ กลายเป็นกระบวนการ Reversible refrigeration cycle

Carnot's theorem กล่าวว่าไว้ว่าสำหรับสอง Heat reservoirs ที่กำหนดให้จะไม่ Engine ใดสามารถมี Thermal efficiency มากกว่า Carnot engine

Thermal efficiency ของ Carnot engine จะขึ้นกับระดับอุณหภูมิ T_H และ T_C จะไม่ขึ้นกับ Working substance ของ Engine

5.3 Thermodynamic Temperature Scales

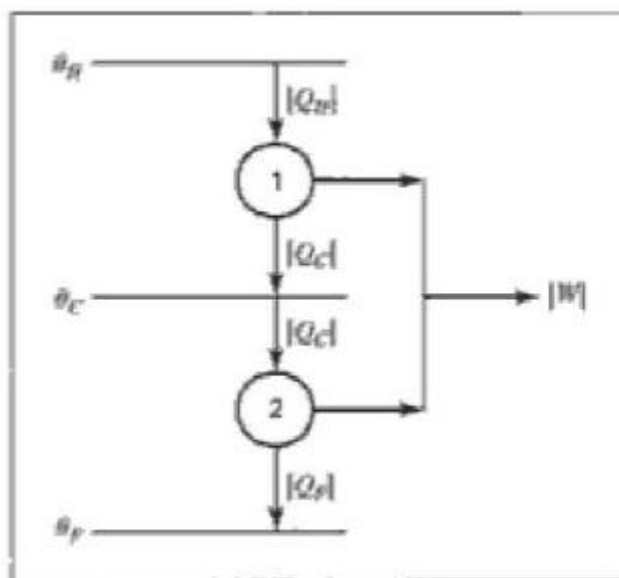
ที่แล้วมาเราใช้ T หน่วย Kelvin สมมติเราให้ θ เป็นอุณหภูมิต่อหน่วยใด ๆ แทน

พิจารณา 2 Carnot engines

Engine หนึ่งทำงานระหว่างอุณหภูมิ θ_H และ θ_C

อีก Engine หนึ่งทำงานระหว่างอุณหภูมิ θ_C และ θ_F

ทั้งสองจะประกอบเป็น Carnot engine ตัวที่สามทำงานระหว่าง θ_H และ θ_F



รูปที่ 5.2 Carnot engines 1 และ 2 รวมกันประกอบเป็น Engine ตัวที่สาม

Thermal efficiency ของ Engine แรกจะเป็นฟังก์ชันของ θ_H และ θ_C ฉะนั้น

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \phi(\theta_H, \theta_C)$$

จัดใหม่เป็น

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{1}{1 - \phi(\theta_H, \theta_C)} = f(\theta_H, \theta_C) \quad (5.3)$$

ถ้า ψ เป็นฟังก์ชันที่เราไม่รู้ จาก Engines ทั้งสามเราจะพิสูจน์ได้ว่า

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{\Psi(\theta_H)}{\Psi(\theta_C)} \quad (5.4)$$

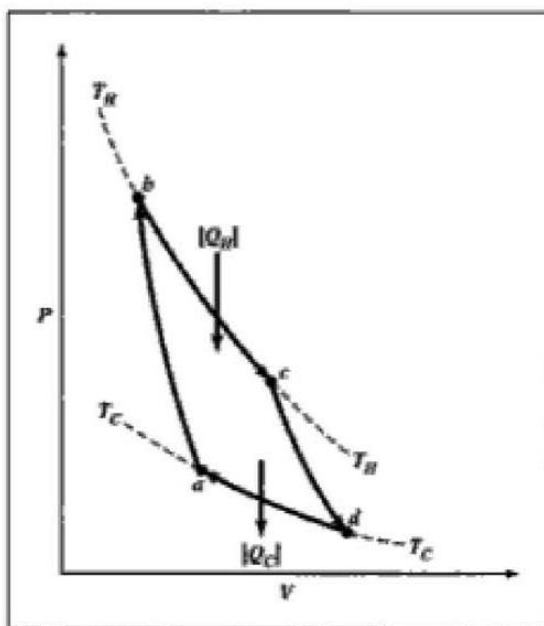
เราอาจนิยามด้านขวาเป็นอัตราส่วนของสอง thermodynamic temperature ซึ่งเป็นอิสระไม่ขึ้นกับคุณสมบัติของสารใดๆ ถ้า θ เลือกเป็นอุณหภูมิ Kelvin จะได้

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{\psi(T_H)}{\psi(T_C)} \quad (5.5)$$

5.4 Carnot Cycle for an Ideal Gas

(ใช้ Kelvin scale เป็น thermodynamic temperature scale)

เมื่อใช้ gas เป็น Working fluid, Carnot engine จะแสดงได้ดัง Fig 5.3



รูปที่ 5.3 PV diagram แสดง Carnot cycle สำหรับก๊าซอุดมคติ

จะประกอบด้วย Reversible 4 ขั้นตอน คือ

1. $a \rightarrow b$ อัดแบบ Adiabatic จนอุณหภูมิเพิ่มจาก T_C ไป T_H
2. $b \rightarrow c$ ขยายแบบ Isothermal ไปจุด c กับดึงดูด Heat $|Q_H|$
3. $c \rightarrow d$ ขยายแบบ Adiabatic จนอุณหภูมิลดลงเป็น T_C
4. $d \rightarrow a$ อัดแบบ Isothermal ไปที่ภาวะเริ่มแรกโดยปล่อย Heat ออก $|Q_C|$

โดยการรวมกันของ 2 Isothermals และ 2 Adiabatics จะได้สมการ

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C} \quad (5.7)$$

เปรียบเทียบกับสมการที่ (5.5) จะได้ $\psi(T) = T$ เราจึงสรุปได้ว่า Kelvin temperature scale ของก๊าซอุดมคติก็คือ thermodynamic scale นั้นเองเป็นอิสระจากคุณลักษณะของสารเฉพาะใด ๆ เมื่อแทน (5.7) ลงใน (5.5) จะได้

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (5.8)$$

สมการ (5.7) และ (5.8) เป็นที่รู้จักกันทั่วไปว่า Carnot's equations

สมการ (5.8) แสดงว่า Thermal efficiency ของ Carnot cycle จะเข้าใกล้ 1 ก็ต่อเมื่อ T_H เข้าใกล้ ∞ หรือ T_C ใกล้ศูนย์ แต่ในความเป็นจริงแล้วค่า $\eta < 1.0$

ตัวอย่างที่ 5.1 โรงงานไฟฟ้าส่วนกลางมีอัตรา 800,000 kW ผลิตไอน้ำที่ 585 K และปล่อยความร้อนทิ้งสู่แม่น้ำที่ 295K ถ้า Thermal efficiency ของโรงงานเท่ากับ 70% ของค่าสูงสุดที่เป็นไปได้ Heat ที่ทิ้งสู่แม่น้ำจะเท่ากับเท่าไร

วิธีทำ จาก สมการ (5.8)

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{295}{585} = 0.4957$$

$$\therefore \text{Thermal efficiency จริงๆ} = (0.7) (0.4957) = 0.3470$$

โดยนิยาม

$$\eta = \frac{W}{|Q_H|}$$

$$\text{แต่จาก สมการ (5.1)} \quad |Q_H| = W + |Q_C|$$

$$\eta = \frac{W}{|Q_H|}$$

$$\text{หรือ} \quad |Q_C| = \left(\frac{1-\eta}{\eta} \right) W = \left(\frac{1-0.347}{0.347} \right) (800,000)$$

$$= 1,505,500 \text{ kW} \quad \text{หรือ} \quad 1,505,500 \text{ kJ/s}$$

5.5 Entropy

จาก สมการ (5.7) ถ้าให้ Q_H เป็น + (รับเข้ามา) และ Q_C เป็น - (ปล่อยออก) จะได้

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$

นั่นคือสำหรับ complete cycle ของ Carnot engine ผลบวกของ Q/T จะเท่ากับศูนย์ เนื่องจาก Working fluid จะกลับไปสู่ภาวะเริ่มแรก ฉะนั้นคุณสมบัติต่างๆ เช่น T , P และ U จะกลับไปหาค่าเริ่มต้น คุณลักษณะหลักของ property คือ ผลบวกของการเปลี่ยนแปลงสำหรับ complete cycle จะเท่ากับ 0 สมการ (5.9) บอกว่ามี property ที่มีคุณสมบัตินี้อยู่ คือปริมาณ Q/T

ถ้าแบ่ง Reversible Cyclic process เป็นอนุกรมของ Reversible adiabatic และ Reversible isotherm จะได้

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 \quad (5.10)$$

เมื่อ $\oint$ หมายถึงตลอด complete cycle และ rev = Reversible cycle หรือปริมาณ dQ_{rev}/T รวมกันจะได้เท่ากับศูนย์ ซึ่งสรุปได้ว่ามีคุณสมบัติของระบบ ซึ่งการเปลี่ยนแปลง differential แสดงโดยปริมาณ Q/T นี้ คุณสมบัตินี้เราเรียกว่า Entropy S ซึ่งการเปลี่ยนแปลง differential คือ

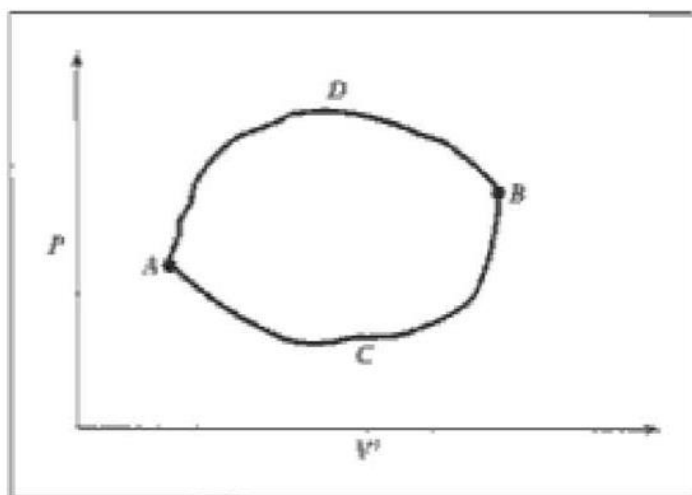
$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (5.11)$$

ดังนั้น

$$dQ_{rev} = TdS \quad (5.12)$$

เมื่อ S เป็น Total entropy ของระบบ

พิจารณาจุด A และ B บนแผนภาพ PV ของรูป 5.5 ซึ่งแทนสอง Equilibrium state ของของไหลเฉพาะชนิดหนึ่ง พิจารณาเส้นทาง ACB และ ADB จะได้



รูปที่ 5.5 Reversible 2 เส้นทางร่วมที่ภาวะสมดุล A และ B

$$\Delta S = \int_{ACB} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

และ

$$\Delta S = \int_{ADB} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

ค่า $\Delta S = S_B - S_A$ ต้องเท่ากันทั้งสองเส้นทาง แม้ว่าเมื่อ fluid จะเปลี่ยนจาก A ไป B โดย Irreversible process ค่า ΔS จะยังคงเป็น $\Delta S = S_B - S_A$ แต่จากการทดลองพบว่าค่า ΔS จะไม่เท่ากับ $\int dQ/T$ ซึ่งเป็นของ Reversible process ในการหาค่าสำหรับกระบวนการจริงไม่ย้อนกลับ (เพราะค่า T จะต่างกัน)

เมื่อ Process เป็น Reversible และ Adiabatic, $dQ_{\text{rev}} = 0$ ฉะนั้น $dS = 0$ นั่นคือ Entropy ของระบบจะคงที่ และขบวนการนี้เรียกว่า Isentropic process

สรุปเกี่ยวกับ Entropy คือ

1. ΔS ของระบบที่ดำเนินแบบ Reversible process หาได้จาก

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (A)$$

2. เมื่อระบบดำเนินแบบ Irreversible process ค่า ΔS ของระบบยังคงหาได้โดยสมการ (A) เนื่องจาก Entropy เป็น State function ฉะนั้น ΔS สำหรับ Irreversible และ Reversible processes จะเหมือนกัน
3. Entropy มีประโยชน์มากเนื่องจากเป็น State function หรือเป็น property ที่อยู่ในกฎข้อที่ 2

กรณีพิเศษของ Mechanically reversible process คือการเปลี่ยนแปลง Entropy ของระบบ ซึ่งคำนวณได้ถูกต้องจาก $\int dQ/T$ จะสามารถใช้ได้กับ Process จริงด้วยแม้ว่าการถ่ายเทความร้อนระหว่าง System กับ Surrounding จะเป็น Irreversible

5.6 Entropy Changes of An Ideal Gas

เพื่อจุดประสงค์ในการคำนวณ เรากำหนด Mean heat capacity สำหรับการคำนวณ Entropy ด้วย

$$\frac{C_{Pms}^{ig}}{R} = A + B T_{lm} + T_{am} T_{lm} \left[C + \frac{D}{(T_1 T_2)^2} \right] \quad (5.17)$$

เมื่อ “ms” หมายถึง ค่าเฉลี่ยเจาะจงสำหรับคำนวณ Entropy (Mean value specific to entropy calculation)

$$T_{lm} = \frac{T_2 - T_1}{\ln(T_2/T_1)} \quad \text{และ} \quad T_{am} = \frac{T_2 + T_1}{2}$$

และสมการคำนวณการเปลี่ยนแปลง Entropy สำหรับ Ideal gas คือ

$$\Delta S = C_{Pms}^{ig} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (5.18)$$

ตัวอย่างที่ 5.2 สำหรับ Ideal gas ซึ่ง Heat capacities มีค่าคงที่ดำเนินไปแบบ Reversible adiabatic (ซึ่งก็คือ Isentropic) Process เรพบจากที่เรียนไปแล้วว่า

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad (3.23)$$

ให้แสดงว่าสมการนี้จะหาได้จากการใช้สมการ (5.16) เมื่อ $\Delta S = 0$

วิธีทำ เนื่องจาก C_p^{ig} มีค่าคงที่, $C_{Pms}^{ig} = C_p^{ig}$ สมการ (5.18) เขียนได้เป็น

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_p^{ig}} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

ดังนั้น

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_p^{ig}} \quad (A)$$

สำหรับ Ideal gas สมการ (3.17) จะให้ $C_p^{ig} = C_v^{ig} + R$

หารด้วย C_p^{ig}

$$1 = \frac{C_v^{\text{ig}}}{C_p^{\text{ig}}} + \frac{R}{C_p^{\text{ig}}} = \frac{1}{\gamma} + \frac{R}{C_p^{\text{ig}}}$$

เมื่อ $\gamma = C_p^{\text{ig}} / C_v^{\text{ig}}$ แก้หา R / C_p^{ig} จะได้

$$\frac{R}{C_p^{\text{ig}}} = \frac{\gamma - 1}{\gamma}$$

ซึ่งจะเปลี่ยนรูปสมการ (A) ไปเป็น สมการ (3.23) ตามที่ต้องการ

ตัวอย่างที่ 5.3 ก๊าซ methane ที่ 550 K และ 5 bar ขยายตัวแบบ Reversible adiabatic ไปเป็น 1 bar สมมติ methane เป็น Ideal gas ที่สภาวะนี้ อุณหภูมิสุดท้ายจะเป็นเท่าไร

วิธีทำ สำหรับ Process นี้ $\Delta S = 0$ สมการ (5.18) จะเป็น

$$\frac{C_{pms}^{\text{ig}}}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \frac{1}{5} = -1.6094$$

เนื่องจาก C_{pms}^{ig} ขึ้นกับ T_2 เราจัดสมการนี้สำหรับ Iteration เป็น

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{-1.6094}{C_{pms}^{\text{ig}} / R}$$

ดังนั้น

$$T_2 = T_1 \exp \left(\frac{-1.6094}{C_{pms}^{\text{ig}} / R} \right) \quad (\text{A})$$

เมื่อ C_{pms}^{ig} / R หาจาก สมการ (5.17) โดยค่าคงที่หาจากตาราง 4.1 นั่นคือ

$$\frac{C_{pms}^{\text{ig}}}{R} = 1.702 + 9.081 \times 10^{-3} T_{\text{lm}} - 2.164 \times 10^{-6} T_{\text{am}} T_{\text{ln}} \quad (\text{B})$$

เมื่อ $T_{\text{am}} = \frac{550 + T_2}{2}$

และ $T_{\text{ln}} = \frac{550 + T_2}{\ln (550 / T_2)}$

เริ่มโดยสมมติ $T_2 < 550$ แล้วหา C_{pms}^{ig}/R จากสมการ (B) แล้วแทนในสมการ (A) จะได้ค่า T_2 ใหม่ สำหรับสมการ (B) และคำนวณต่อไป ค่า T_2 จะลู่เข้าสู่ค่า 411.34 K

5.7 Principle of the Increase of Entropy; Mathematical Statement of the Second Law

สำหรับ Process ที่เป็น Irreversible heat transfer ค่า Total entropy change หรือ ΔS_{total} จะเป็นบวกเสมอ และจะเข้าใกล้ศูนย์เมื่อ Process กลายเป็น Reversible ฉะนั้นจะมีสมการทั่วไป คือ

$$\Delta S_{total} \geq 0 \quad (5.19)$$

นี่คือข้อความทางคณิตศาสตร์ของกฎข้อที่สอง ซึ่งยืนยันว่าทุก ๆ Process จะดำเนินไปในทิศทางที่ Total entropy change จะมีค่าเป็นบวก และจะถึงค่าเป็นศูนย์ในกรณีเฉพาะ Reversible process เท่านั้นจะไม่มี Process ที่เป็นไปได้ที่ Total entropy มีค่าลดลง

ตัวอย่างที่ 5.4 เหล็กหล่อ ($C_p = 0.5 \text{ kJ/(kg.K)}$)หนัก 40 kg และมีอุณหภูมิ 450°C ถูกทำให้เย็นใน 150 kg ของ oil ($C_p = 2.5 \text{ kJ/(kg.K)}$) ที่ 25°C ถ้าไม่มี Heat losses ค่า Entropy จะเปลี่ยนไปเท่าไร เมื่อพิจารณาของ (a) เหล็กหล่อ (b) oil และ (c) พิจารณาของทั้งสองร่วมกัน

วิธีทำ ค่าอุณหภูมิสุดท้ายของน้ำมันและเหล็กหล่อโดย energy balance

$$(40)(0.5)(t-450) + (150)(2.5)(t-25) = 0$$

$$\therefore t = 46.52^\circ\text{C}$$

(a) การเปลี่ยนแปลง Entropy ของเหล็กหล่อ เพื่อให้ง่าย สมมติเป็น Reversible process

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad A$$

$$\Delta S = (40)(0.5) \ln \frac{273.15 + 46.52}{273.15 + 450} = -16.33 \text{ kJ/K}$$

(b) การเปลี่ยนแปลง Entropy ของ oil

$$\Delta S = (150)(2.5) \ln \frac{273.15 + 46.52}{273.15 + 25} = 26.13 \text{ kJ/K}$$

(c) Total entropy change

$$\Delta S_{total} = -16.33 + 26.13 = 9.80 \text{ kJ/K}$$

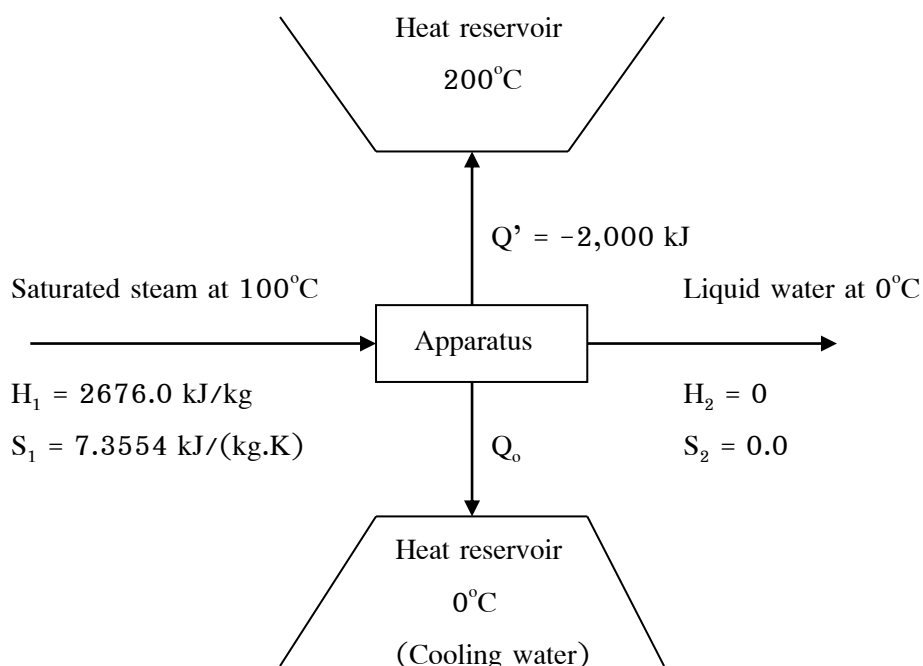
จะสังเกตว่า ΔS_{total} จะเป็น + แต่ ΔS ของเหล็กหล่อจะเป็นลบได้

ตัวอย่างที่ 5.5 นักประดิษฐ์อ้างว่าได้ออกแบบกระบวนการซึ่งมีเพียง Saturated steam เข้าที่ 100°C และโดยการเชื่อมต่อกันอย่างซับซ้อนของขั้นตอนทำให้ได้ความร้อนออกมาอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 200°C เขาอ้างต่อไปว่า ในแต่ละ 1 kg ของ Steam ที่เข้าสู่ Process จะสามารถทำให้ได้พลังงานความร้อน 2,000 kJ ให้แสดงว่ากระบวนการนี้เป็นไปได้หรือไม่ ที่สภาวะที่กำหนดให้ อย่างเหมาะสมที่สุด โดยสมมติว่าน้ำหล่อเย็นที่อุณหภูมิ 0°C มีปริมาณไม่จำกัดที่

Example 5.6

An inventor claims to have devised a process which takes in only saturated steam at 100°C and which by a complicated series of steps makes heat continuously available at a temperature level of 200°C , where 2,000 kJ of energy as heat is liberated for every kilogram of steam taken into the process. Show whether or not this process is possible. To give this process the most favorable conditions, assume cooling water available in unlimited quantity at a temperature of 0°C .

วิธีทำ



รูปที่ 5.7 กระบวนการที่อธิบาย ตัวอย่างที่ 5.5

เนื่องจากน้ำเย็นหาได้ที่ 0°C ฉะนั้นการใช้ประโยชน์สูงสุดจาก Steam โดยการทำให้เย็นที่อุณหภูมินี้ให้สามารถทำได้ เราสมมติว่า Steam (100°C) จะกลั่นตัวและถูกทำให้เย็นไปเป็น 0°C และจะปล่อยออกที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ Heat ทั้งหมดที่ปล่อยออกนี้จะเป็นไปไม่ได้ที่

จะถ่ายเทหมดไปที่อุณหภูมิ 200°C เนื่องจากจะฝ่าฝืนกฎข้อที่ 2 ฉะนั้นเราต้องสมมติให้มี Heat transfer ไปที่ Cooling water ที่ 0°C ด้วย นอกจากนั้น Process ต้องเป็นไปตามกฎข้อที่ 1 ดังนั้น จาก สมการ (2.11)

$$\Delta H = Q - W_s$$

เมื่อ ΔH คือการเปลี่ยนแปลง enthalpy ของ Steam ที่ไหลผ่านเครื่องมือ

Q คือ Total heat ที่ถ่ายเทระหว่างเครื่องมือกับ Surroundings

กรณีนี้ $W_s = 0$

Surroundings จะประกอบด้วย Cooling water ที่ทำหน้าที่เป็น Heat reservoir ที่อุณหภูมิ 0°C คงที่ และมี Heat reservoir ที่ 200°C ที่มี 2000 kJ ของ Heat ถ่ายเทมาในระบบ Apparatus

ค่า H และ S สำหรับไอน้ำอิ่มตัวที่ 100°C หาจาก Steam table

$$Q = Q' + Q_o$$

$$\therefore Q = -2000 + Q_o$$

เพื่อพิจารณา 1 kg ของ Steam เข้าไป จากกฎข้อที่หนึ่ง

$$Q = -2,000 + Q_o = \Delta H = 0.0 - 2676.0 = -2676.0 \text{ kJ}$$

ดังนั้น

$$Q_o = -67.0 \text{ kJ}$$

หา ΔS_{total} ซึ่งประกอบด้วย

สำหรับ 1 kg ของ Steam

$$\Delta S = 0.000 - 7.3554 = -7.3554 \text{ kJ/K}$$

สำหรับ Heat reservoir ที่ 200°C

$$\Delta S = \frac{2000}{200 + 273.15} = 4.2270 \text{ kJ/kg}$$

สำหรับ Heat reservoir ที่ 0°C

$$\Delta S = \frac{676.0}{0 + 273.15} = 2.4748 \text{ kJ/kg}$$

$$\text{ดังนั้น } \Delta S_{\text{total}} = -7.3554 + 4.2270 + 2.4748 = -0.6536 \text{ kJ/K}$$

เนื่องจากมีค่าเป็นลบ เราสรุปได้ว่ากระบวนการที่อธิบายมานี้เป็นไปได้

ถามต่อไปว่า ถ้าจะให้เป็นไปได้ ให้หา

a) Minimum steam quantity ที่ใช้

b) Q_o

จากกฎข้อที่ 1 $n\Delta H = Q_{200} + Q_o$ (1)

กฎข้อที่ 2 $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + n(S_o - S_I) - \frac{Q_{200}}{T_{20p}} - \frac{Q_o}{T_o}$ (2)

แก้หา Q_o และ n ได้

5.9 The Third Law of Thermodynamics

ในแง่ของ Microscopic viewpoint หรือมองในแง่โมเลกุล Entropy จะเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มความไม่เป็นระเบียบ (Randomness) หรือการลดลงของความเป็นระเบียบในระดับโมเลกุล

กฎข้อที่สามของเทอร์โมไดนามิกส์กล่าวว่า “Absolute entropy สำหรับสารที่เป็น Perfect crystalline จะเท่ากับศูนย์ที่อุณหภูมิ Absolute zero temperature

แบบฝึกหัดบทที่ 5

5.1 Carnot engine ได้รับความร้อน 150 kJ/s จาก Heat-source reservoir ที่ 425°C และปล่อยความร้อนทิ้งไปที่ Heat-sink reservoir ที่ 30°C ให้หา power ที่ได้ออกมาและความร้อนที่ปล่อยทิ้ง

5.2 Heat Engine ต่อไปนี้ผลิต power $80,000 \text{ kW}$ ในแต่ละกรณีนี้ให้หาอัตราที่ความร้อนถูกดึงจาก hot reservoir และความร้อนที่ปล่อยทิ้งไป cold reservoir

ตัดจาก Smith ข้อ 5.3 มา

5.3. The following heat engines produce power of $95,000 \text{ kW}$. Determine in each case the rates at which heat is absorbed from the hot reservoir and discarded to the cold reservoir.

(a) A Carnot engine operates between heat reservoirs at 750 K and 300 K .

(b) A practical engine operates between the same heat reservoirs but with a thermal efficiency $\eta = 0.35$.

5.3 Power plant ทำงานโดยมี Heat-source reservoir ที่ 300° และ Heat-sink reservoir ที่ 25°C และมี Thermal efficiency เท่ากับ 60% ของ Carnot-engine thermal efficiency ที่อุณหภูมิเท่ากัน

(a) Thermal efficiency ของ plant เท่ากับเท่าไร

(b) จะต้องเพิ่มอุณหภูมิของ Heat-source reservoir เป็นเท่าใด เพื่อให้ Thermal efficiency ของ plant เพิ่ม 40% และค่า η นี้ยังคงเท่ากับ 60% ของ Carnot engine

5.4 Ideal gas ซึ่งมี $C_p = (7/2)R$ มีปริมาตร 70 m^3 ที่ 20°C และ 1 bar ถูกทำให้ร้อนที่ความดันคงที่ไปที่ 25°C โดยความร้อนถ่ายเทจาก Heat reservoir ที่ 40°C ให้คำนวณหาปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทมายังก๊าซ, Entropy change ของ Heat reservoir, Entropy change ของก๊าซ, และ ΔS_{total}

5.5 ภาชนะแข็งขนาด 0.05 m^3 บรรจุ Ideal gas ซึ่งมี $C_v = (5/2)R$ มีอุณหภูมิ 500 K และ 1 bar

(a) ถ้ามี Heat $12,000 \text{ J}$ ถ่ายเทไปที่ก๊าซให้หา Entropy change

(b) ถ้าภาชนะติดตั้งตัวกวน (stirrer) ซึ่งหมุนโดยผ่านแกนหมุนทำให้มีงาน $12,000 \text{ J}$ กระทำต่อก๊าซ ให้หา Entropy change ของก๊าซ ถ้ากระบวนการเป็นแบบ Adiabatic และหา ΔS_{total}

5.6 Ideal gas มี $C_p = (7/2)R$ ถูกทำให้ร้อนใน steady-flow heat exchanger จาก 20°C ไปเป็น 100°C โดย Ideal gas อีกตัวหนึ่งซึ่งเข้าที่ 180°C อัตราการไหลของ Ideal gas ทั้งสองเท่ากัน และไม่มีการสูญเสียความร้อนออกจาก Heat exchange

(a) ให้คำนวณหา molar Entropy changes ของก๊าซทั้งสอง กรณีไหลแบบ parallel และ counter flow ใน Heat exchanger

(b) ΔS_{total} ในแต่ละกรณีเป็นเท่าไร

5.7 Ideal gas มี $C_p = (7/2)R$ และ $C_v = (5/2)R$ ดำเนินครบวงจร (cycle) โดยประกอบด้วยขั้นตอนต่อไปนี้

(a) อัดแบบ Adiabatic จาก P_1, V_1, T_1 ไปเป็น P_2, V_2, T_2

(b) ขยายตัวแบบความดันคงที่จาก P_2, V_2, T_2 ไปเป็น $P_3 = P_2, V_3, T_3$

(c) ขยายตัวแบบ Adiabatic จาก P_3, V_3, T_3 ไปเป็น P_4, V_4, T_4

(d) กระบวนการแบบปริมาตรคงที่จาก P_4, V_4, T_4 ไปเป็น $P_1, V_1 = V_4, T_1$ ให้สเก็ทวงจรในกราฟ PV และหา Thermal efficiency ถ้า $T_1 = 500 \text{ K}$, $T_2 = 800 \text{ K}$, $T_3 = 2,000 \text{ K}$ และ $T_4 = 1,000 \text{ K}$

5.8 หนึ่งโมลของ Ideal gas ซึ่งมี $C_p = (7/2)R$ และ $C_v = (5/2)R$ ถูกอัดแบบ Adiabatic ในกระบอกลูก/ลูกสูบ จาก 1 bar และ 40°C ไปเป็น 4 bar กระบวนการนี้เป็น Irreversible และต้องการงานมากกว่าแบบ Reversible 30% ให้หา Entropy change ของก๊าซ

5.9 ถ้า 12 mole ของ 1-butene ถูกทำให้ร้อนจาก 250°C ไปเป็น 1200°C ใน steady-flow process ที่ความดันประมาณหนึ่งบรรยากาศ

5.10 ถ้าปริมาณความร้อน 1100 kJ ถ่ายเทไปที่ ammonia vapor 30 mole ที่มีอุณหภูมิเริ่มแรกที่ 250°C ใน steady-flow process ที่ความดันประมาณหนึ่งบรรยากาศ ให้หา Entropy change

5.11 นักประดิษฐ์ได้ปรับปรุง non-flow process ที่ซับซ้อนที่มี 1 mole ของอากาศเป็น Working fluid และผลของกระบวนการเป็นดังนี้

(a) อากาศมีการเปลี่ยนแปลงสภาวะจาก 500 K และ 2 bar ไปเป็น 350 K และ 1 bar

(b) ได้งาน 2,000 J ออกมา

(c) มีปริมาณความร้อนที่ไม่ยอมเปิดเผย ถ่ายเทไปที่ Heat reservoir ที่ 300 K

ให้หาว่าการทำงานของกระบวนการที่อ้างนี้เป็นไปตามกฎข้อที่สองหรือไม่ สมมติว่าอากาศเป็น Ideal gas มี $C_p = (7/2)R$

โจทย์	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6				5.7	5.8	5.9	5.10	5.11	
Smith	5.2	5.3	5.4	5.10	5.9	5.10	5.12	5.13	5.16	5.19	5.21	5.27	5.28	5.30	5.44
Thai	5.1		5.2				5.3	5.4	5.5	5.6		5.7			5.8