Image from https://www.wallpaperup.com/37602/Dodge_Challenger_engine_hot_rod_muscle_cars.html

2304103: GEN PHYS I

Update:Nov 20, 2021

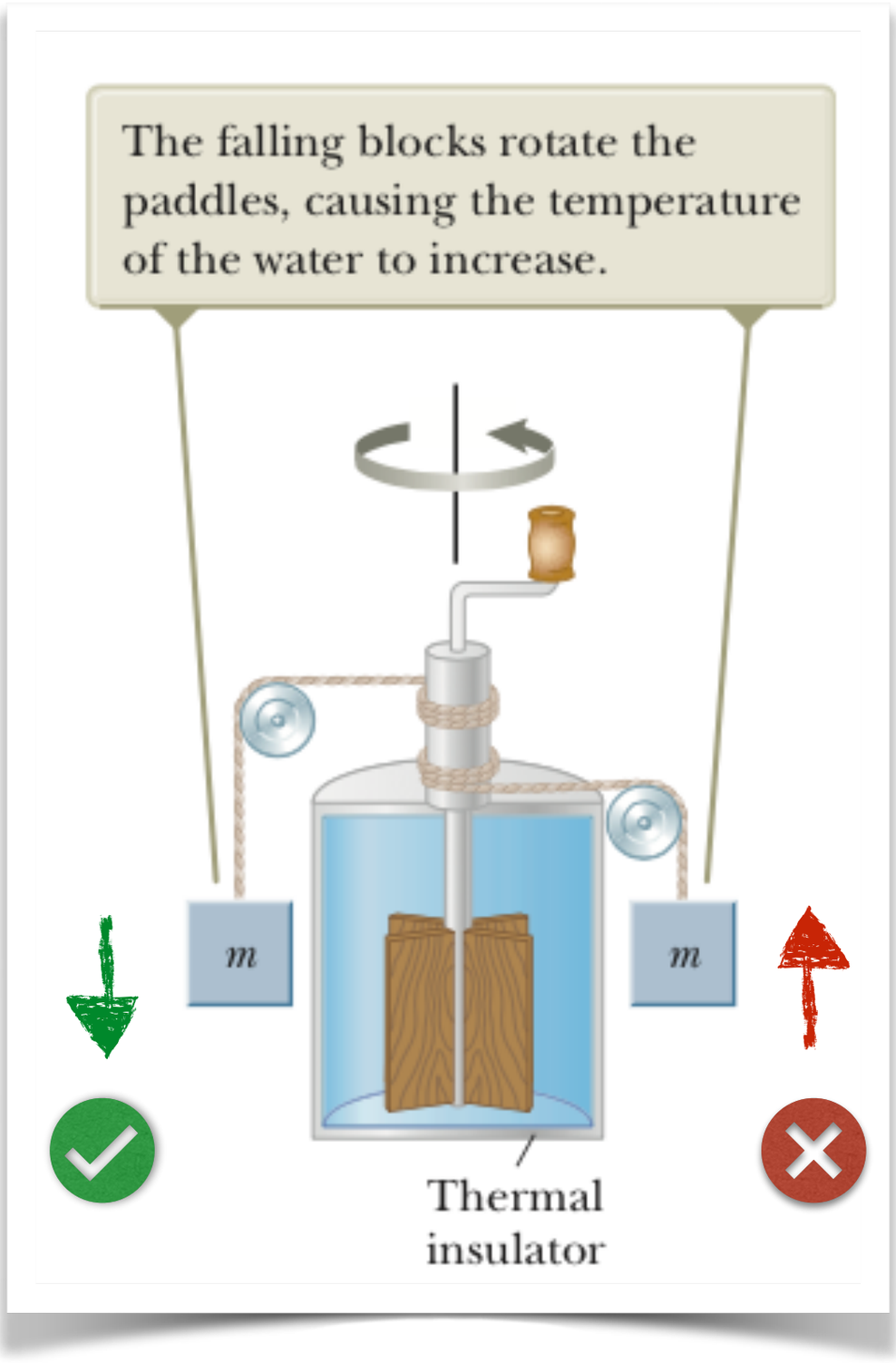
Heat engines, entropy, and the second law of thermodynamics

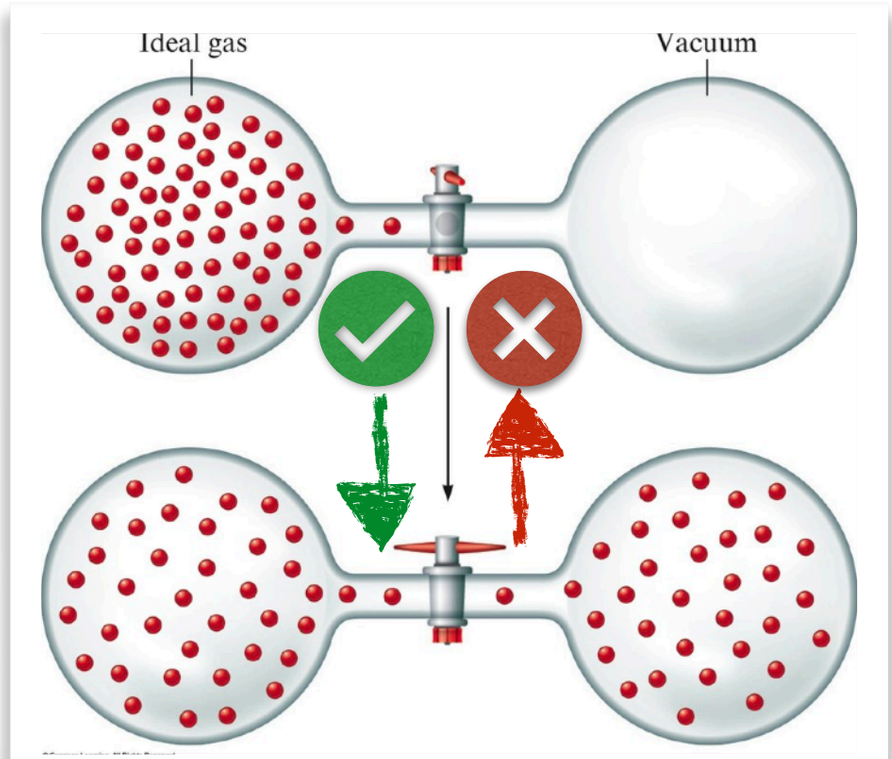
- Heat engines and the second law of thermodynamics
- Heat pumps and refrigerators
- Reversible and irreversible processes
- Carnot engine
- Entropy
- Changes in entropy for thermodynamic systems
- Entropy and the second law

N. Srimanobhas (Norraphat.Srimanobhas@cern.ch)

https://twiki.cern.ch/twiki/bin/view/Main/PhatSrimanobhasTeaching

ช่องโหว่ของ First Law of Thermodynamics





เครื่องจักรความร้อน (Heat Engine)

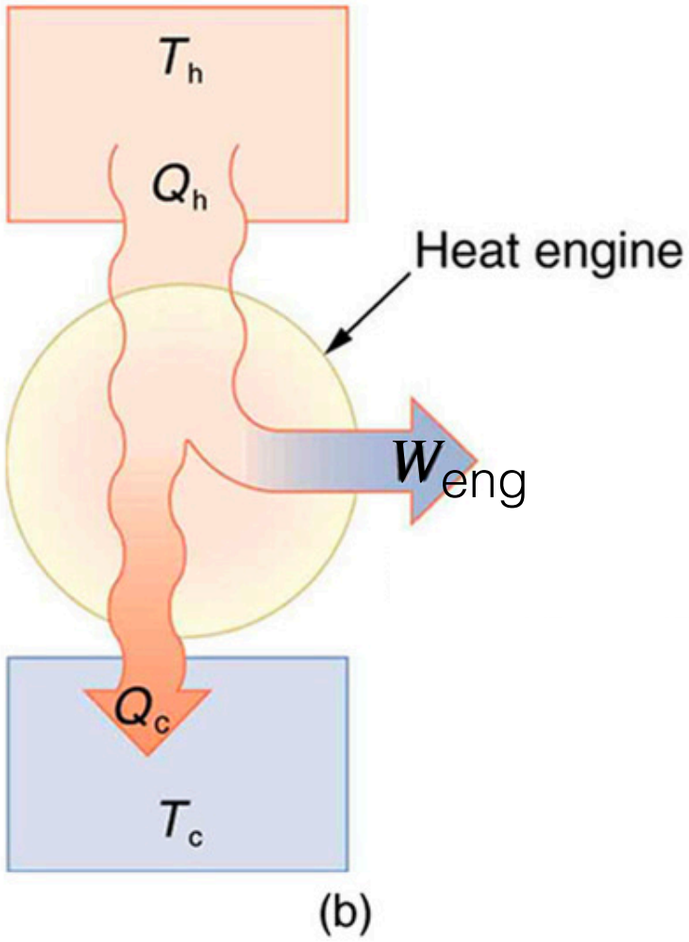
เครื่องจักรความร้อนเป็นอุปกรณ์ที่ได้รับพลังงานความร้อน และเปลี่ยนเป็นพลังงานกล (ทำงาน)

ในเครื่องจักรความร้อนหรือเครื่องยนต์ต่าง ๆ จะมีสารตัวหนึ่งเป็นตัวทำงาน เรียกว่า สารตัวทำงาน (working substance) เช่น เครื่องจักรไอน้ำก็จะมีไอน้ำเป็นตัวทำงาน โดยไอน้ำดูดซับความร้อนจากการเผาเชื้อเพลิง เกิดการขยายตัวและทำงานกับกระบอกสูบ

โดยทั่วไปแล้วสารตัวทำงานจะทำงานเป็นรอบ ๆ หรืออธิบายได้ด้วยวัฏจักรทางเทอร์โมไดนามิกส์ เมื่อทำงานเป็นวัฏจักรหมายความว่าพลังงานภายในตอนเริ่มต้นและสิ้นสุดมีค่าเท่ากัน ดังนั้นจากกฎข้อที่ 1 ของเทอร์โมไดนามิกส์เราจะได้ว่า

$$\Delta E_{int} = Q + W_{\text{on engine}} = Q - W_{\text{by engine}} = 0$$

ประสิทธิภาพของเครื่องจักรความร้อน



(b)

https://courses.lumenlearning.com/boundless-physics/chapter/the-second-law-of-thermodynamics/

ให้ $W_{\text{by engine}} = W_{\text{eng}}$ เราจะได้ว่า

$$\Delta E_{int} = Q - W_{\text{eng}} = 0$$

และจาก Diagram เราจะได้ว่า

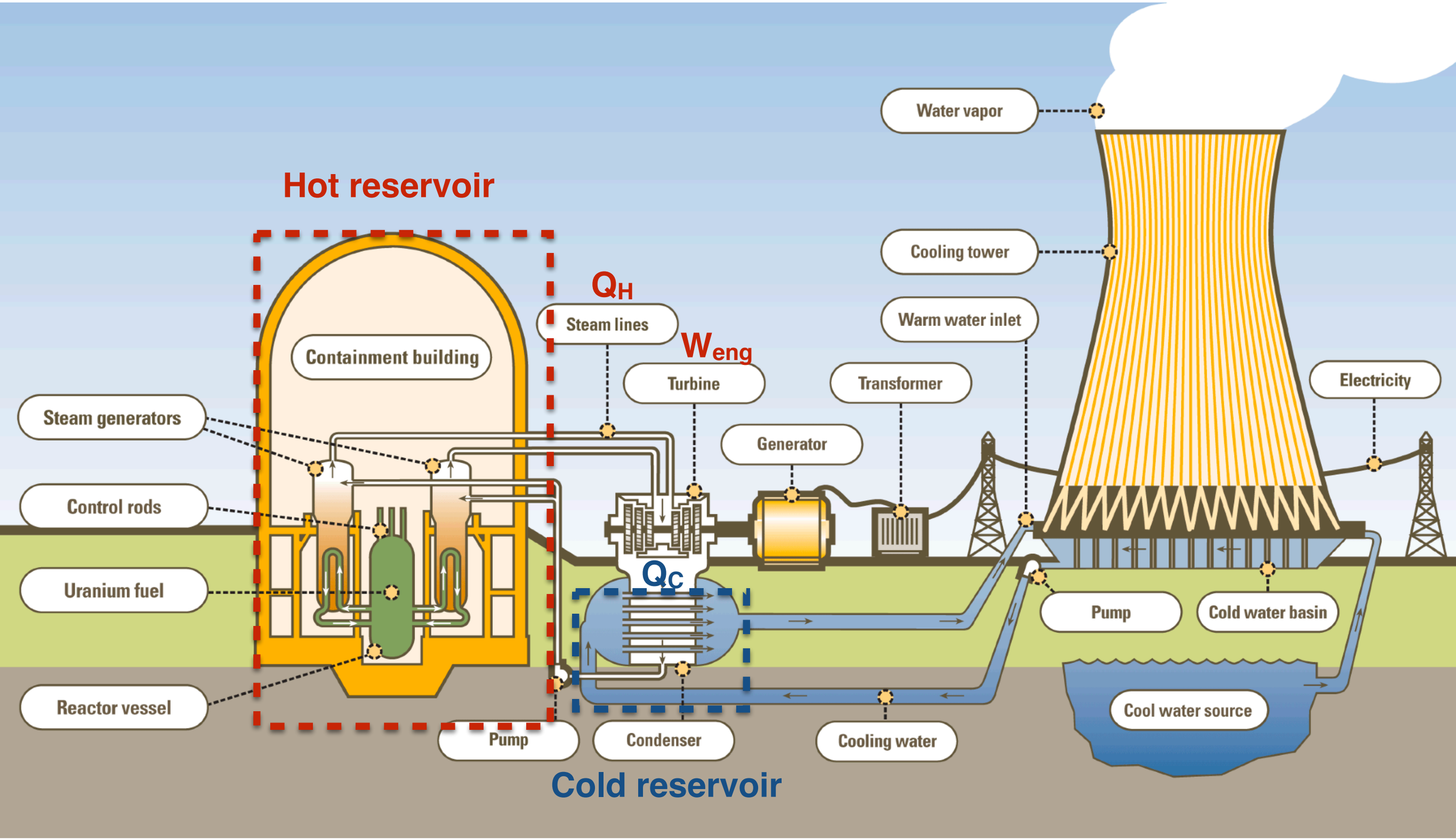
$$|Q_H| = |Q_C| + W$$

เรานิยามประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องจักรความร้อนว่า

$$e \equiv \frac{W_{\text{eng}}}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$$

Kelvin-Plank statement (considered to be the 2nd law of thermodynamics)
"It is impossible to devise a cyclically operating device, the sole effect of which is to absorb energy in the form of heat from a single thermal reservoir and to deliver an equivalent amount of work."

โรงไฟฟ้านิวเคลียร์



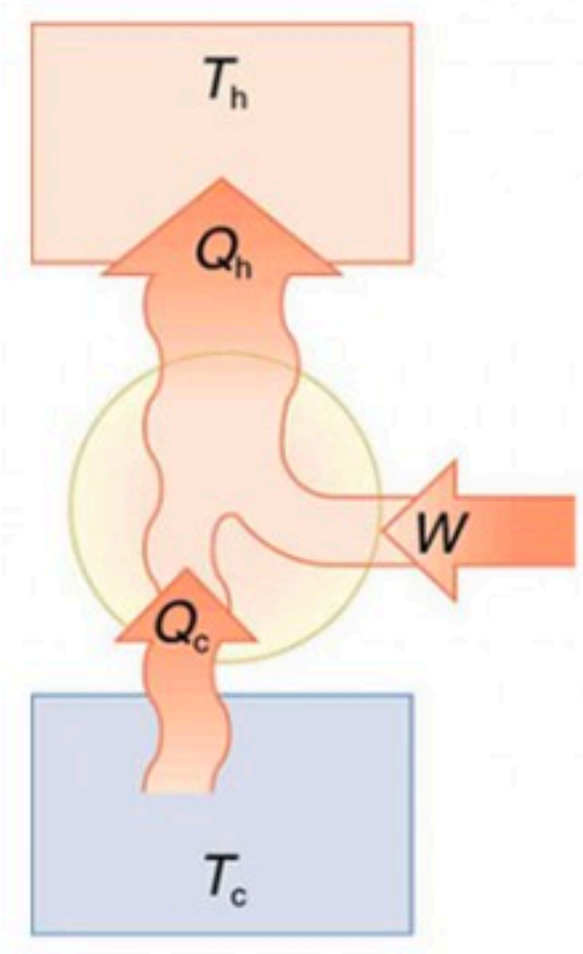
https://www.nuclear-power.net/nuclear-engineering/thermodynamics/

ตัวอย่าง

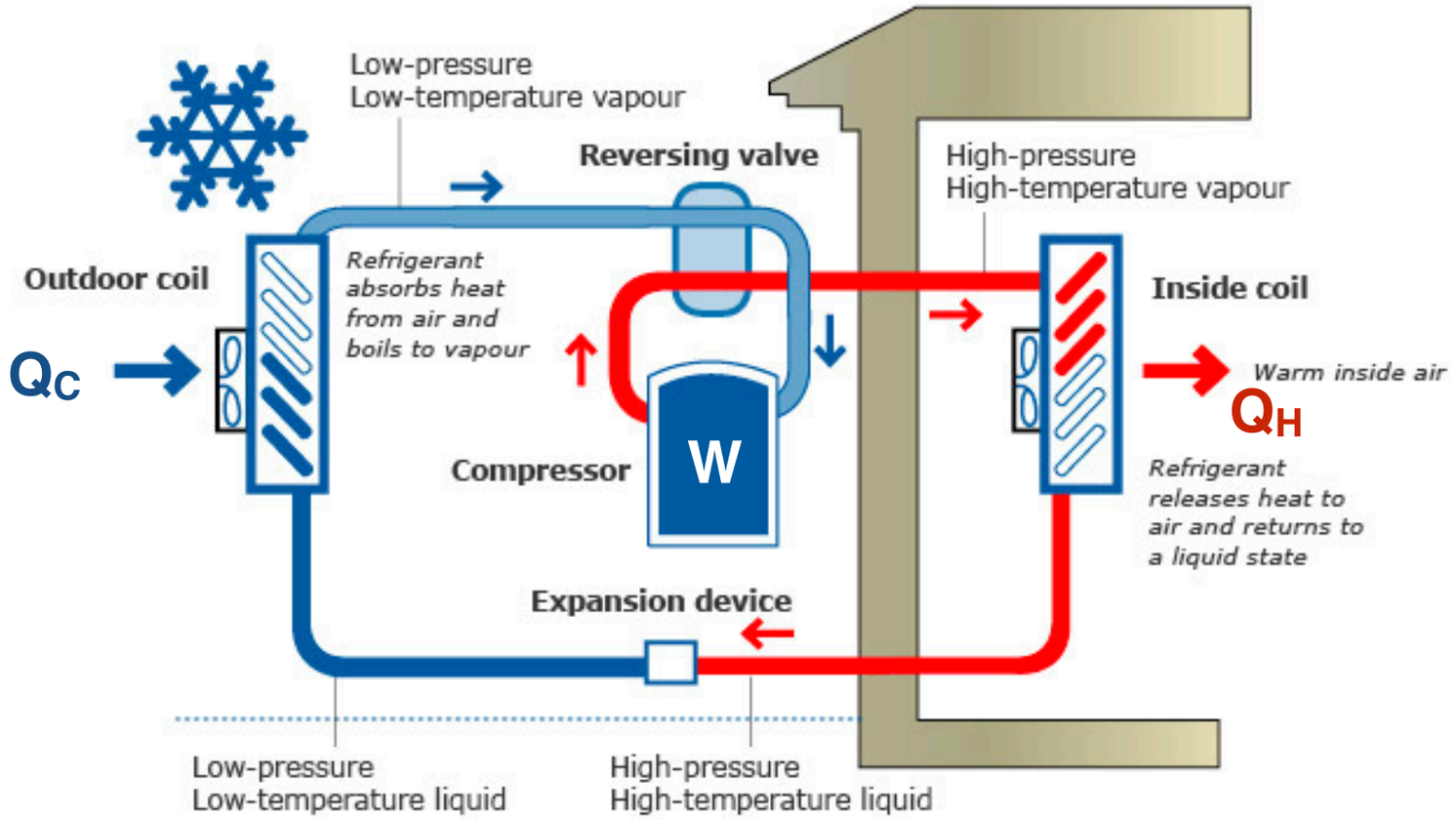
เครื่องยนต์ความร้อนเครื่องหนึ่งรับความร้อน 1,000 จูล จากแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เครื่องยนต์ทำงาน 500 จูลต่อรอบการทำงาน จงหาประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ความร้อนนี้

ปั้มความร้อน (Heat pump) และตู้เย็น (Refrigerators)

ปั้มความร้อน เครื่องปรับอากาศ หรือตู้เย็น ใช้ประโยชน์จากการถ่ายเทความร้อนจากเย็นไปร้อน (ย้อนทางกับเครื่องจักรความร้อน) เรา**ต้อง** ใส่งานจากภายนอกเข้าไป ถ้าเราไม่ ใส่งานจากภายนอกเข้าไป ระบบที่ถ่ายเทความร้อนจากที่อุณหภูมิต่ำกว่าไปอุณหภูมิสูงกว่าจะเกิดขึ้นไม่ได้ ... นับได้ว่าเป็นจุดเริ่มต้นของกฎข้อที่ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์ ในมุมมองของเครื่องยนต์



https://www.sciencelearn.org.nz/images/242-household-heat-pump-operation



Clausius statement (also considered to be the 2nd law of thermodynamics)
"Heat can never pass from a colder to a warmer body without some other change, connected therewith, occurring at the same time."

ปั้มความร้อน (Heat pump) และตู้เย็น (Refrigerators)

ประสิทธิภาพของปั้มความร้อน เครื่องปรับอากาศ หรือตู้เย็นนั้นเรียกว่า ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะ (Coefficient of performance, COP) โดยพื้นฐานคืออัตราส่วนของสิ่งที่เราได้รับ ต่อสิ่งที่เรา ให้เข้าไป

กรณีของเครื่องปรับอากาศ หรือตู้เย็น: สิ่งที่เราได้รับ คือพลังงานที่ส่งออกมาจากแหล่งกักเก็บความเย็น เพราะฉะนั้น

$$\text{COP (Cooling)} = \frac{|Q_C|}{W}$$

กรณีของปั้มความร้อน (ทำ ให้อาคารภาย ในร้อน เช่น ในเมืองหนาว): สิ่งที่เราได้รับคือความร้อนที่ถ่ายโอนไปยังแหล่งกักเก็บความร้อน

$$\text{COP (Heating)} = \frac{|Q_H|}{W}$$

ตัวอย่าง

ปั้มความร้อนมีค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะเป็น 3.80 และใช้พลังงาน 7.03×10^3 W

จงหา

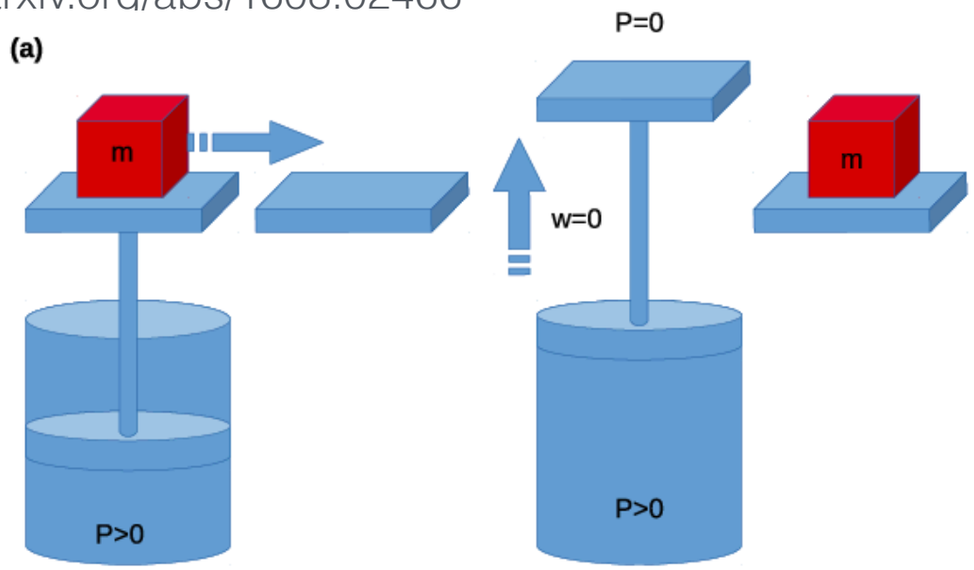
- พลังงานที่ส่งเข้าไปในบ้านในช่วงเวลา 8 ชั่วโมงของการทำงานต่อเนื่อง
- พลังงานที่ดึงมาจากอากาศภายนอก

กระบวนการที่ผันกลับได้ และผันกลับไม่ได้

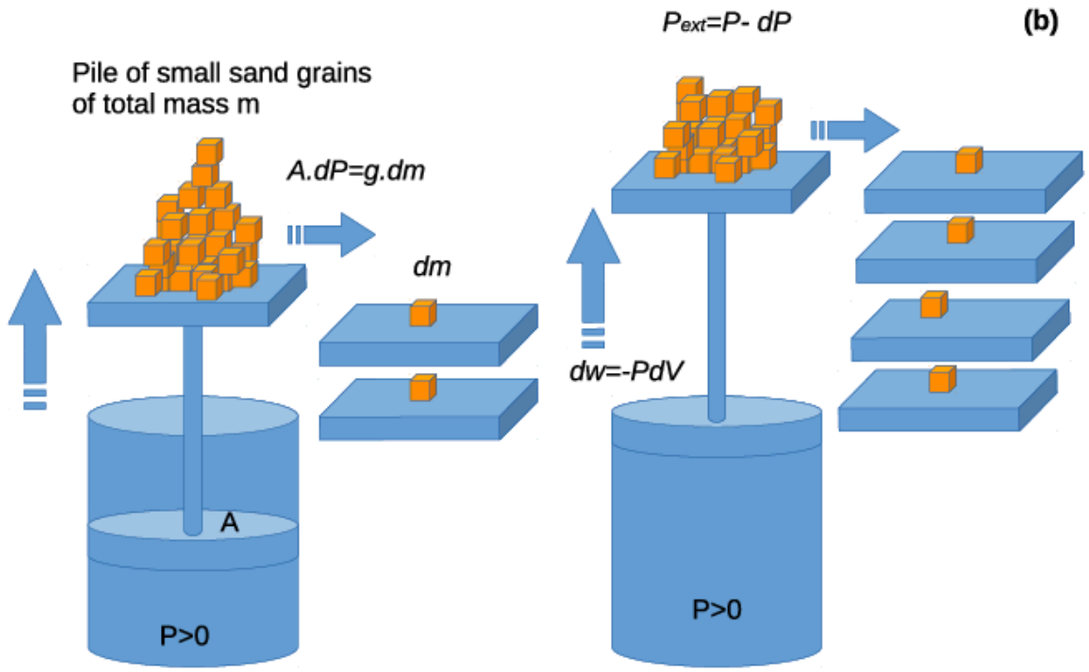
ในกระบวนการที่ผันกลับได้ (reversible process) ระบบจะดำเนินไป และสามารถกลับมาที่จุดเริ่มต้นได้โดยใช้เส้นทางเดิมใน PV Diagram และทุก ๆ จุดบนเส้นทางคือ equilibrium state ระบบที่ไม่เป็นไปตามคำกล่าวข้างต้นคือระบบที่ผันกลับไม่ได้ (irreversible process)

กระบวนการในธรรมชาติเป็นกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ เช่น การขยายตัวอย่างอิสระของแก๊ส แต่ในบางกระบวนการเกือบจะเป็นกระบวนการที่ผันกลับได้ถ้ากระบวนการนั้นเกิดช้ามาก ๆ เช่นการลดการบีบอัดแก๊ส แต่พิจารณาว่าเราลดแรงบีบอัดทีละนิด เช่นค่อย ๆ เอาทรายออกทีละเม็ด แก๊สจะเข้าสู่สภาวะสมดุล (เราสามารถวัดค่า P, V, T ได้) ในแต่ละครั้งของการบีบอัด

https://arxiv.org/abs/1608.02466



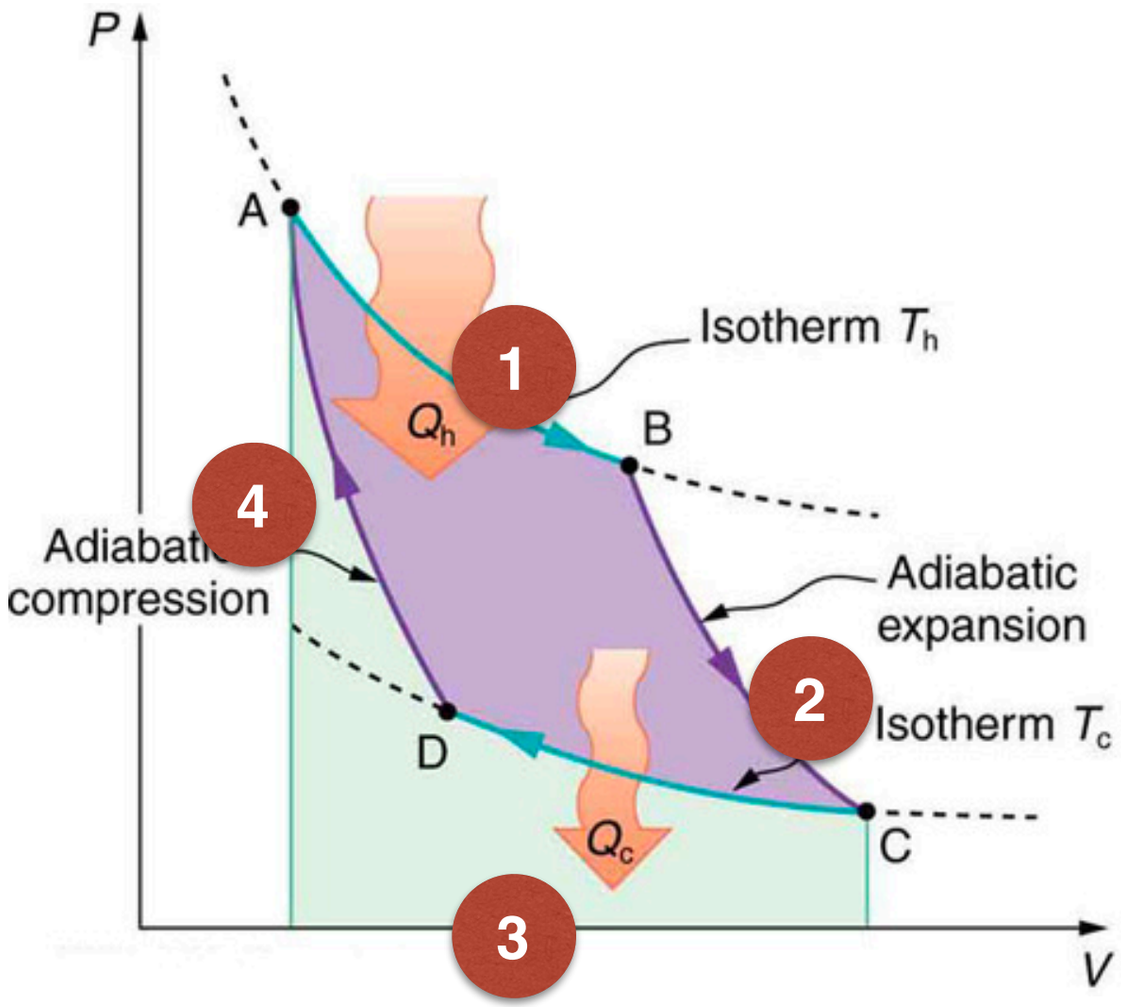
Non quasi-static expansion

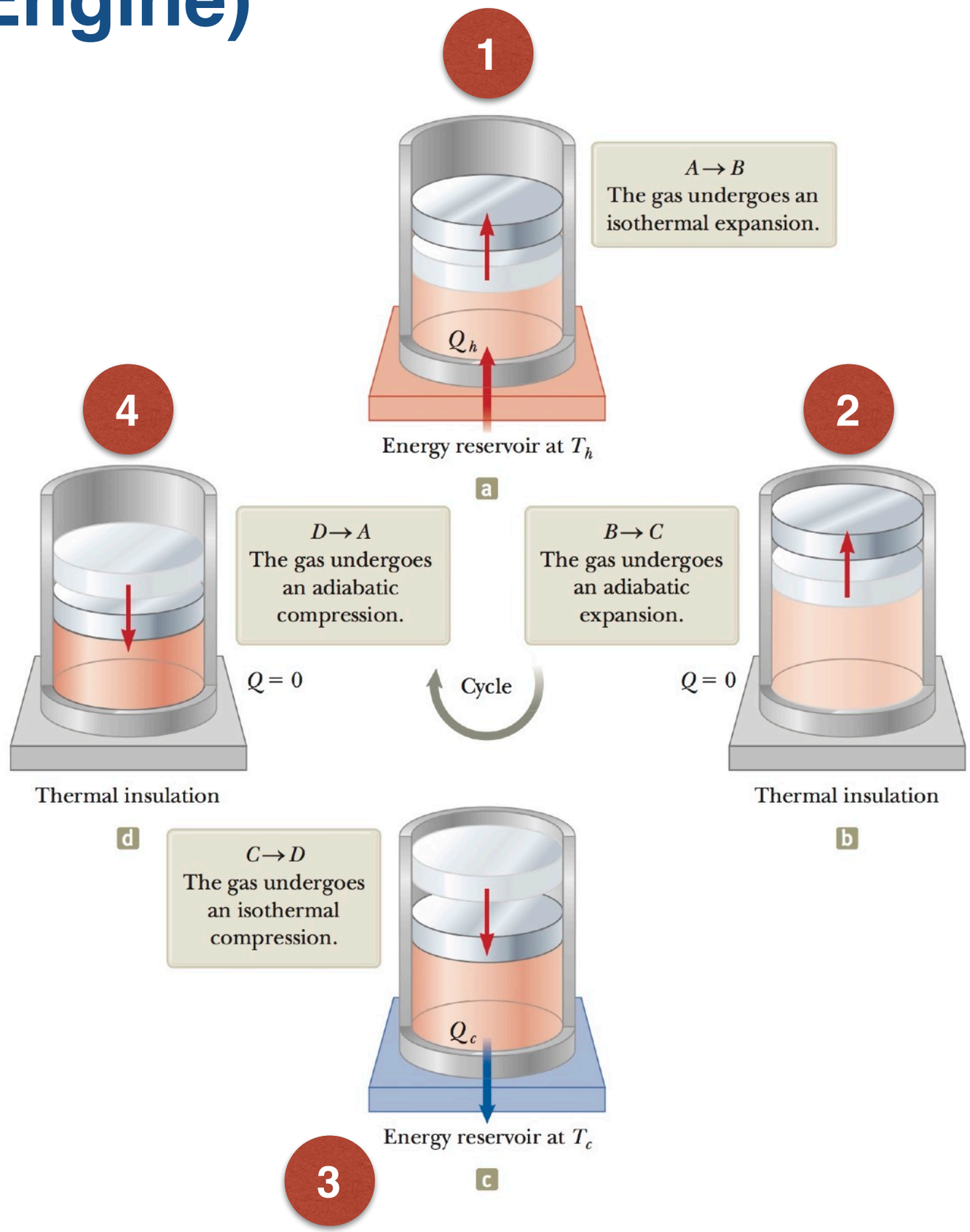


quasi-static expansion

เครื่องจักรคาร์โน (Carnot Engine)

พิจารณาเครื่องจักรที่มีวัฏจักรดังรูป





เครื่องจักรคาร์โนเป็นกระบวนการ reversible process

https://courses.lumenlearning.com/boundless-physics/chapter/the-second-law-of-thermodynamics/

เครื่องจักรคาร์โน (Carnot Engine)

โดยสรุปเครื่องจักรที่ประกอบไปด้วย 4 กระบวนการ

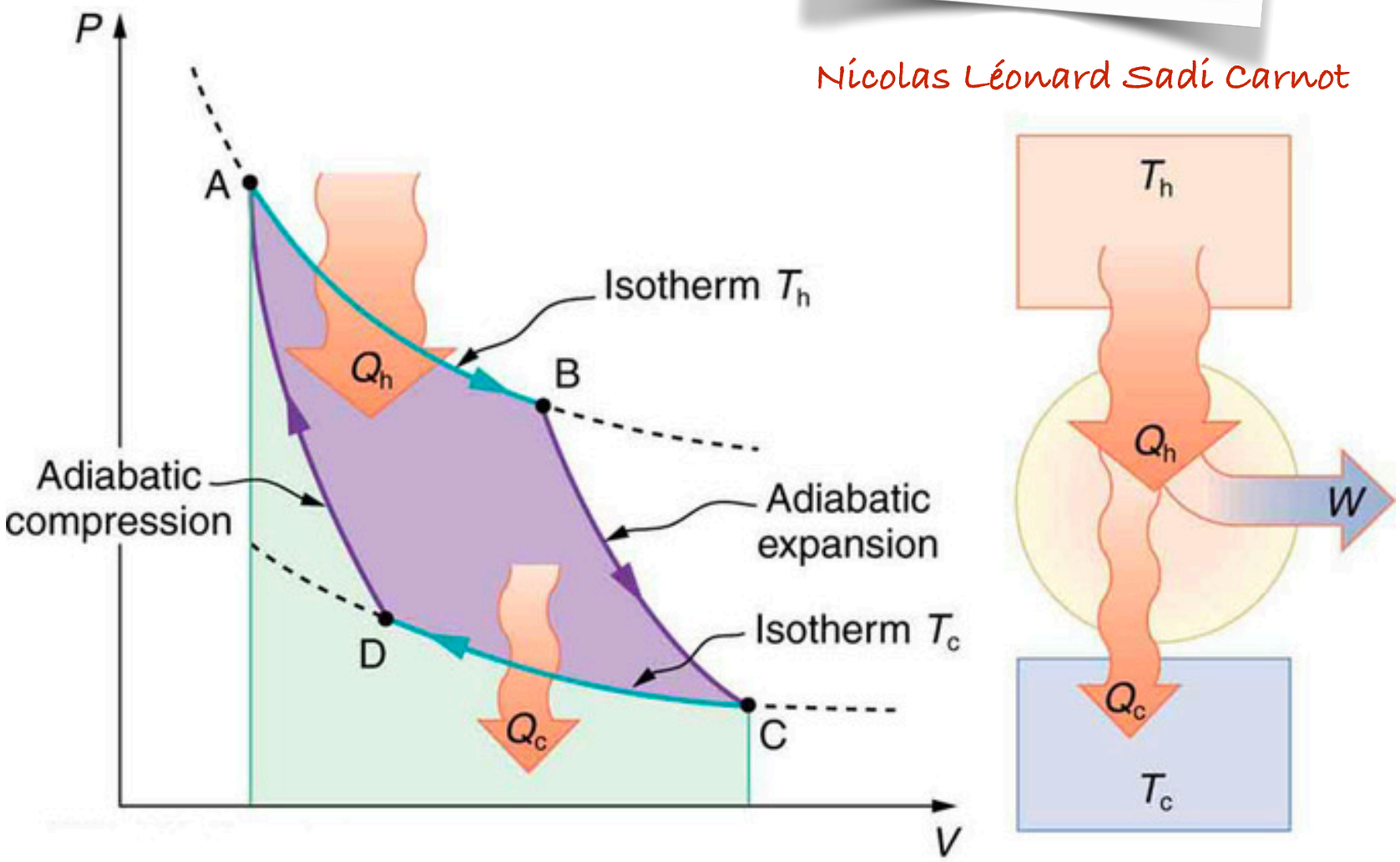
- A ==> B ขยายตัวด้วย Isothermal process มี Q_h เข้าสู่ระบบ
- B ==> C ขยายตัวด้วย Adiabatic process
- C ==> D หดตัวด้วย Isothermal process มี Q_c ออกจากระบบ
- D ==> A หดตัวด้วย Adiabatic process

งานที่เกิดขึ้นก็คือพื้นที่บริเวณสีม่วง ในรูป

ระบบทำงาน ให้กับสิ่งแวดล้อมเมื่อ

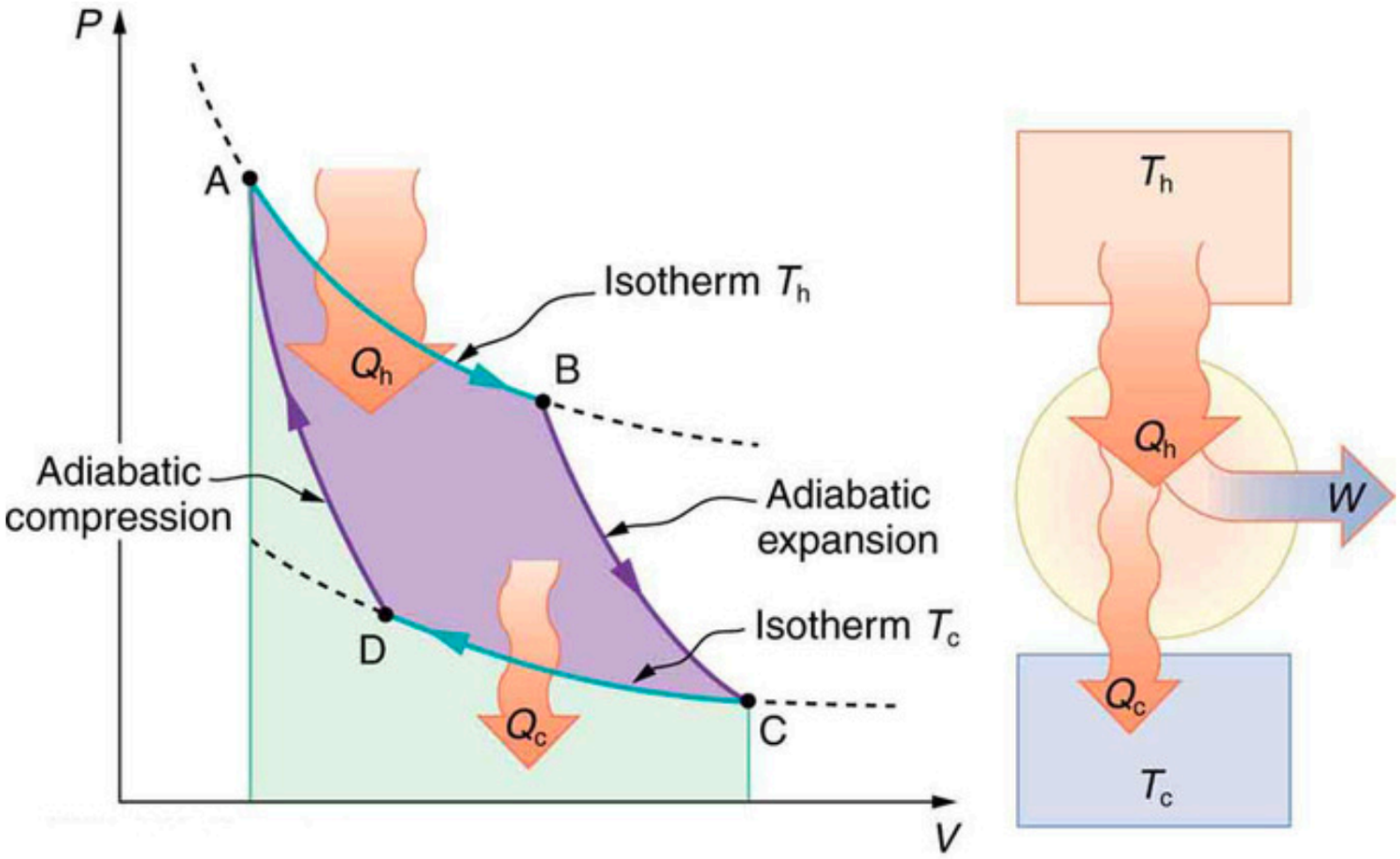
$W_{by\ gas} > 0$ (หรือ $W_{on\ gas} < 0$)

Nicolas Léonard Sadi Carnot



https://courses.lumenlearning.com/boundless-physics/chapter/the-second-law-of-thermodynamics/

เครื่องจักรคาร์โน (Carnot Engine)



จากประสิทธิภาพของเครื่องจักรความร้อน

$$e = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$$

เราจะสามารถหาประสิทธิภาพของเครื่องจักรคาร์โนได้ดังนี้

- **A => B:**
- **B => C:**
- **C => D:**
- **D => A:**

เครื่องจักรคาร์โน (Carnot Engine)

ถ้า $\frac{\ln(V_C/V_D)}{\ln(V_B/V_A)} = 1$ เราจะได้ว่าประสิทธิภาพของเครื่องจักรคาร์โนจะมีค่า

$$e = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

ผลลัพธ์นี้สามารถบ่งบอกว่าเครื่องจักรคาร์โนทั้งหมดที่มีการเดินเครื่องระหว่างอุณหภูมิสองอุณหภูมิที่เท่ากันจะมีค่าประสิทธิภาพเท่ากัน

เครื่องจักรคาร์โน (Carnot Engine)

ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะของเครื่องจักรคาร์โน (COP_C) ก็สามารถระบุได้จากอุณภูมิของแหล่งกักเก็บความร้อนเช่นกัน

$$\text{COP}_C \text{ (Heating)} = \frac{|Q_h|}{W} = \frac{T_h}{T_h - T_c}$$

$$\text{COP}_C \text{ (Cooling)} = \frac{|Q_c|}{W} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

ตัวอย่าง

เครื่องยนต์คาร์โนทำงานที่ระหว่างอุณหภูมิ 850 K กับ 300 K ถ้าเครื่องยนต์ทำงาน 1,200 J ต่อหนึ่งรอบ ซึ่ง ใช้เวลา 0.25 วินาที จงหา

A. ประสิทธิภาพของเครื่องยนต์นี้
B. กำลังเฉลี่ยของเครื่องยนต์นี้
C. ในหนึ่งรอบของเครื่องยนต์ พลังงานความร้อนที่เครื่องยนต์ดึงเข้ามาจากแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิสูงกว่ามีค่าเท่าไร
D. ในหนึ่งรอบของเครื่องยนต์ พลังงานความร้อนที่เครื่องยนต์คายออกสู่สิ่งแวดล้อมมีค่าเท่า ใด

เครื่องจักรคาร์โน (Carnot Engine)

จากประสิทธิภาพของเครื่องจักร์คาร์โนที่คำนวณได้ เราจะเห็นว่าประสิทธิภาพขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเท่านั้น คาร์โนได้เสนอ Carnot's principle [wiki] ไว้ว่า

Carnot's principle
"The efficiency of a quasi-static or reversible Carnot cycle depends only on the temperatures of the two heat reservoirs, and is the same, whatever the working substance. A Carnot engine operated in this way is the most efficient possible heat engine using those two temperatures."

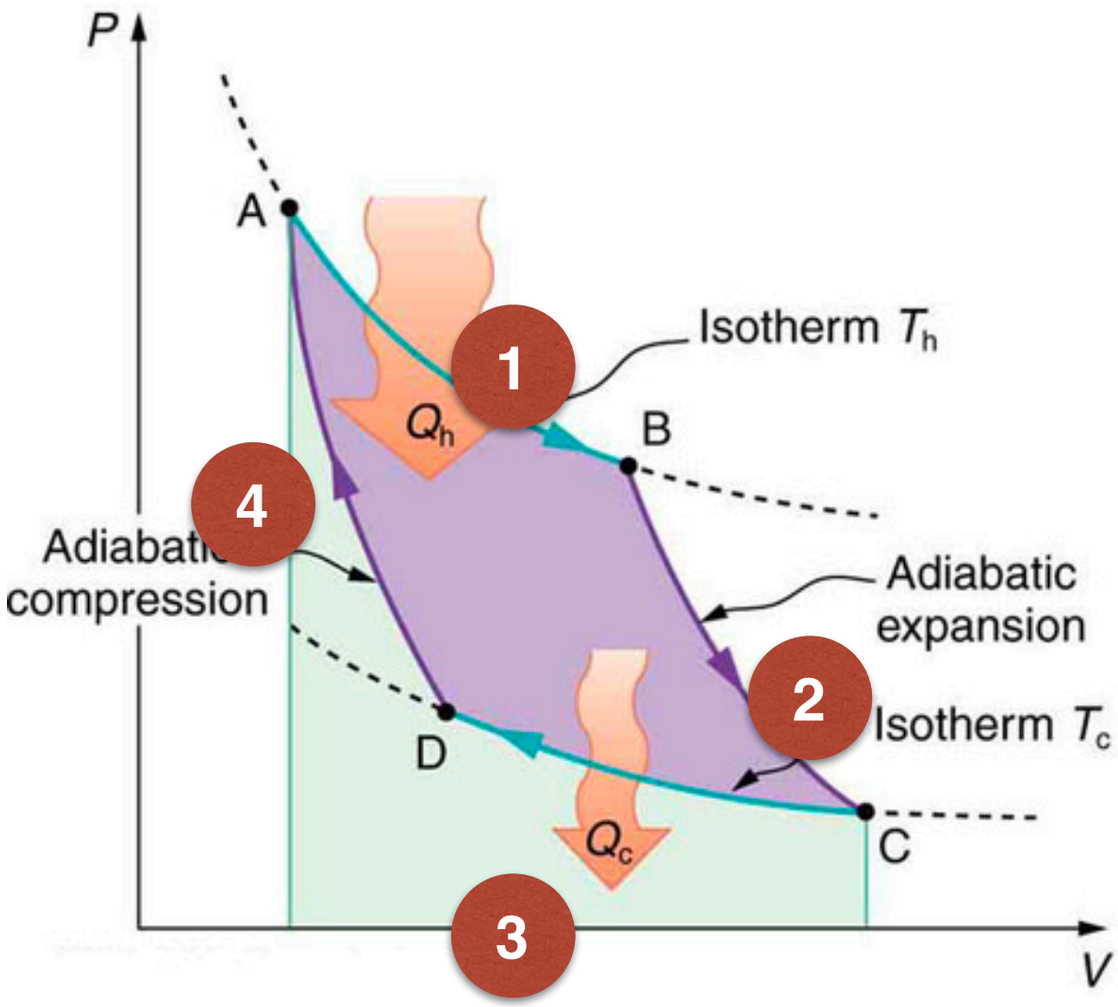
ข้อเสนอนี้ถือว่าเป็นจุดเริ่มต้นของกฎข้อที่ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์ แต่ก่อนที่เราจะไปถึงกฎข้อที่ 2 เราจะแสดงก่อนว่า Carnot's principle เป็นจริง ... **How?**

เครื่องจักรคาร์โนกับคอนเซปต์ของเอนโทรปี

ก่อนที่เราจะเริ่มพูดถึงคอนเซปต์ของเอนโทรปี เราจะเริ่มจากสิ่งที่เราได้พิสูจน์มาก่อนหน้านี้แล้วสำหรับเครื่องจักรคาร์โน

จาก $\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H}$ เราจะได้ว่า

และถ้าเราลองเขียน Q/T ของแต่ละขั้นตอนของเครื่องจักรคาร์โน เราจะได้ว่า

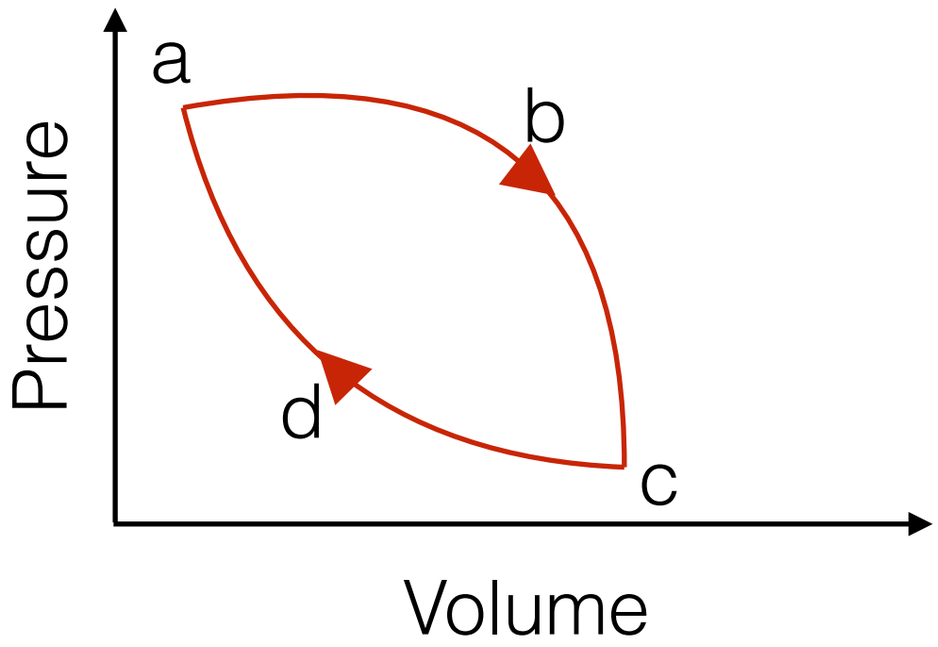


เกี่ยวกับ state variables ที่เราอาจจะเข้าใจผิด

เราเข้าใจหรือไม่กับคำพูดที่ว่า

- พลังงานภายใน (Internal energy) เป็น state variable
- ความร้อน (heat) ไม่ได้เป็น state variable เราต้องระวังเวลาที่เราพูดถึงความร้อนภายในระบบ

ให้ลองพิจารณาจาก cyclic process



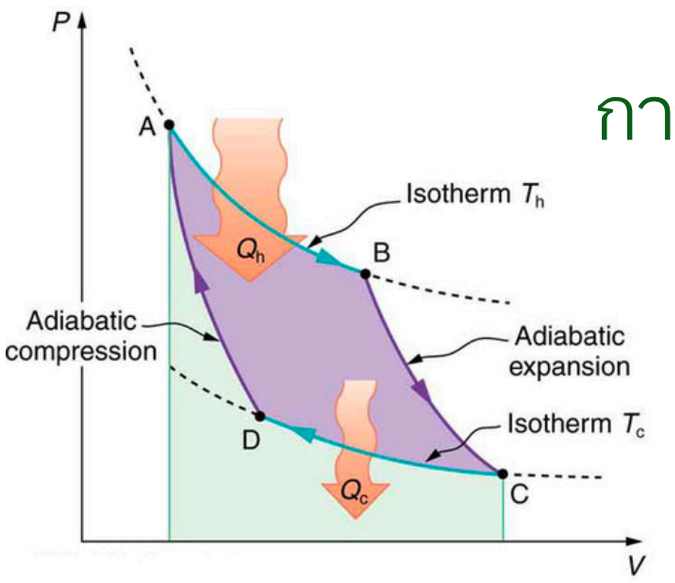
https://physics.stackexchange.com/questions/370468

เอนโทรปี (Entropy)

เราจะนิยาม state variable เพิ่มอีกหนึ่งตัว อย่าลืมว่าจากหน้าที่แล้ว เรารู้ว่าความร้อน Q ไม่มีค่าคงตัว ณ จุดใด ๆ บน PVT diagram เรานิยามเอนโทรปี (Entropy)

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

เป็น state variable (มีค่าคงตัวหนึ่ง ๆ ณ จุดใด ๆ บน PV diagram) และเมื่อเอนโทรปีเป็น state variable การเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีจึงขึ้นอยู่กับจุดสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลงเท่านั้น ไม่ได้ขึ้นอยู่กับเส้นทางของการเปลี่ยนแปลง และหากเรา<u>ต้องการหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบที่ผันกลับไม่ได้ เราสามารถหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบที่ผันกลับได้แทน</u>



การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของเครื่องจักรคาร์โนเท่ากับเท่าใด ?

เอนโทรปี (Entropy) เป็น state variables

เราจะพิสูจน์ว่าเอนโทรปีเป็น state variable เริ่มต้นจากการพิจารณาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

เริ่มต้นจากกฎข้อที่ 1 ของเทอร์โมไดนามิกส์ $dE_{int} = dQ + dW$

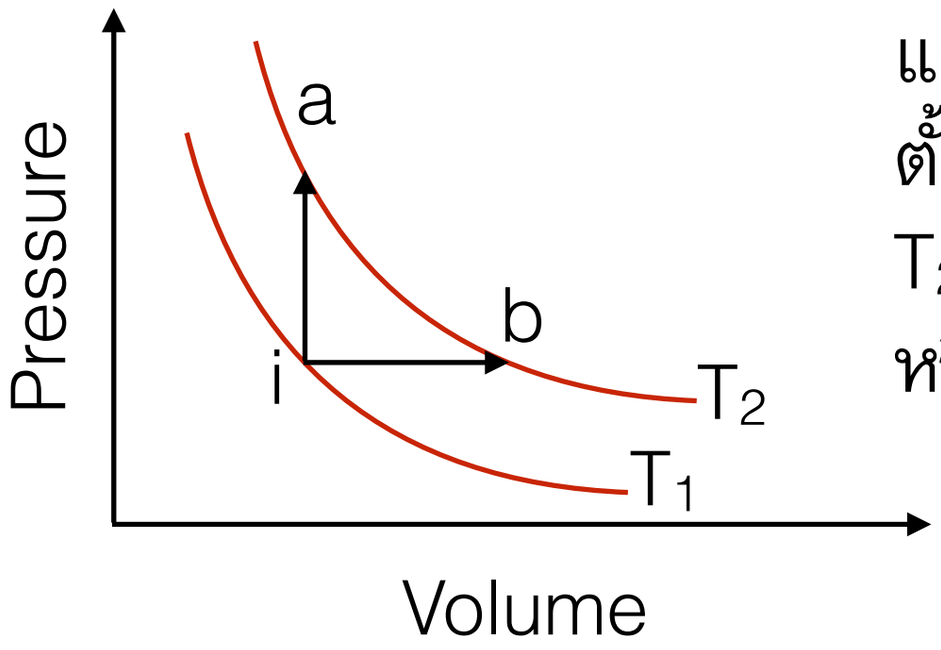
การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในกระบวนการอุณหภูมิคงที่

สำหรับกระบวนการอุณหภูมิคงที่ซึ่งเป็นกระบวนการที่ผันกลับได้ การเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีสามารถคำนวณได้จาก

ตัวอย่าง

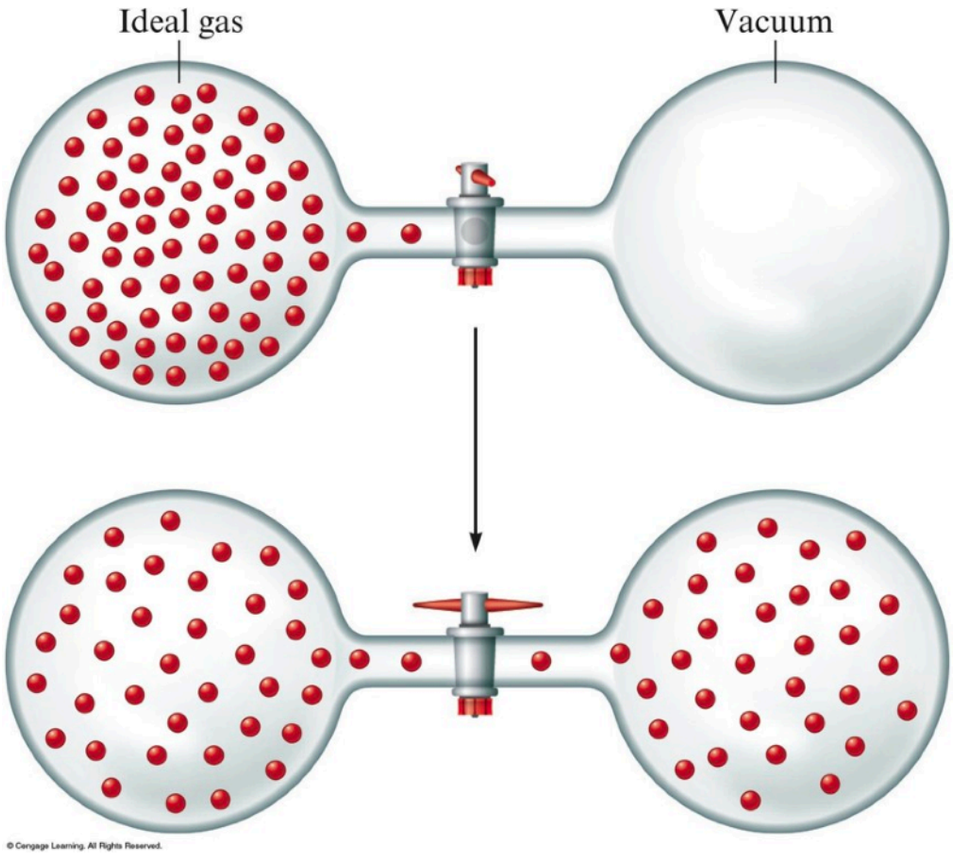
น้ำแข็งมวล 1 กิโลกรัมมีอุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสละลายเป็นน้ำที่อุณหภูมิเดียวกัน จะมีเอนโทรปีเปลี่ยนไปเท่าไหร่

ตัวอย่าง



แก๊สอุดมคติเปลี่ยนแปลงสถานะจาก i ซึ่งมีอุณหภูมิตั้งต้น T_1 ไปยังสถานะสุดท้ายที่มีอุณหภูมิ T_2 ถ้า $T_2 > T_1$ จงหาว่าการเปลี่ยนแปลงตามเส้นทาง ia หรือ ib จะมีการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีมากกว่า

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในกระบวนการ free expansion



© Cengage Learning. All Rights Reserved.

- กระบวนการ free expansion เป็น reversible หรือ irreversible
- เราคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีอย่างไร

ตัวอย่าง

แก๊สอุดมคติ 2.5 โมล อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส บรรจุอยู่ ในกระบอกสูบปริมาตร 2.0 ลิตร ซึ่งมีฉนวนโดยรอบ ทำ ให้ไม่มีการถ่ายเทความร้อนเข้าหรือออกจากระบบ เมื่ออัดแก๊ส ให้มีปริมาตรลดลงเหลือ 1.2 ลิตร จงหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบนี้

ตัวอย่าง

เกือกม้ามวล m_H ถูกนำออกจากเตาเผาที่อุณหภูมิ T_H จุ่มลงในน้ำมวล m_W ที่อุณหภูมิ T_W สมมติให้ไม่มีการสูญเสียความร้อนสู่สิ่งแวดล้อม จงหาการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีทั้งหมดของเกือกม้าและน้ำ

พิจารณาเอนโทรปีและกฎข้อที่ 2 ในระบบปิดใด ๆ

เมื่อพิจารณาระบบปิดใด ๆ ซึ่งอาจจะหมายถึงแก๊สและสิ่งแวดล้อม เช่นแหล่งความร้อน (heat reservoir) เอนโทรปีของระบบปิดจะมีค่า

- **เพิ่มขึ้น** ถ้าเป็นกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ (irreversible process)
- **คงที่** ถ้ากระบวนการนั้นเป็นกระบวนการที่ผันกลับได้

ถ้าให้

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{res}}$$

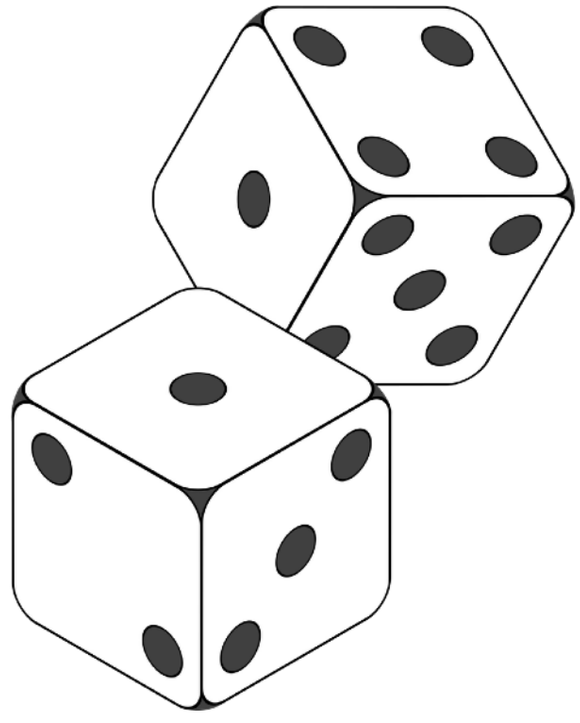
จะได้ว่า

$$\Delta S \geq 0$$

ซึ่งเรียกกว่ากฎข้อที่ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์

เอนโทรปี และกฎข้อที่ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์

Microstate: องค์ประกอบที่เจาะจงของแต่ละระบบ
Macrostate: คำอธิบายระบบโดยภาพรวม

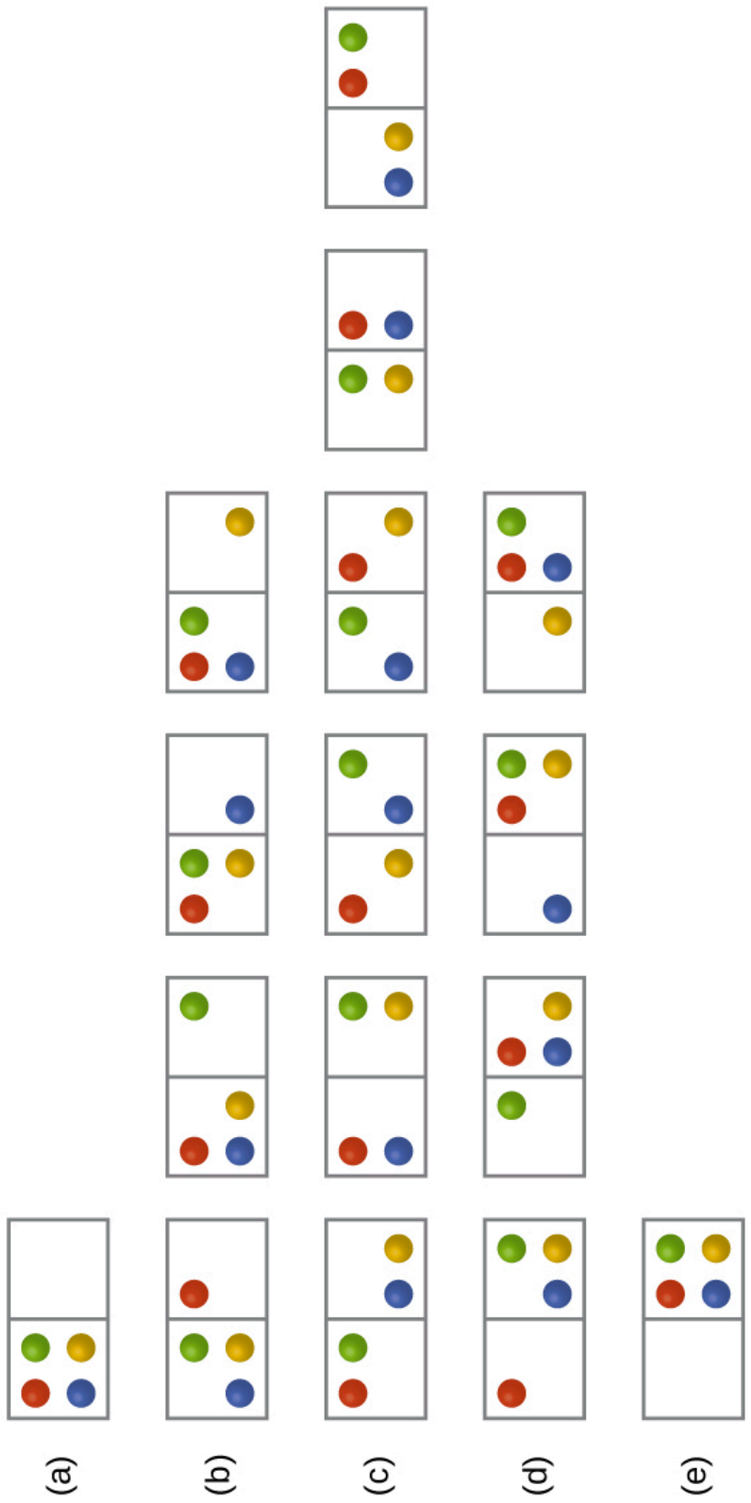


ในกรณีลูกเต๋า 2 ลูก เราเทียบหน้าของลูกเต๋าแต่ละลูก
หลังจากการโยนเป็น Microstate และผลรวมเป็น Marcostate
ผลรวม = 4: 1-3, (2x) 2+2, 3-1
ผลรวม = 2: (2x) 1+1

เราสามารถเปรียบเทียบ Macrostate ได้โดย
Uncertainty เช่นกรณีผลรวมเท่ากับ *4* มีความไม่แน่นอนว่าเกิดจาก *Microstate* แบบใด
Choice เช่นตัวเลือกของ Macrostate ของ 4 มีค่ามากกว่า *2*
Probability เช่นความน่าจะเป็นของสถานะมหภาคของ *4* นั้นสูงกว่า *2* เพราะมีจำนวน *Microstate* ที่เป็นไปได้มากกว่า
Missing information Macrostate ที่มีความน่าจะเป็นสูงที่มี Microstate จำนวนมาก มี missing information ที่สูง

ในเทอร์โมไดนามิกส์ เอนโทรปีถูกใช้แทนระดับของ Uncertainty, Choice, Probability หรือ Missing information

เอนโทรปี และกฎข้อที่ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์



ตัวอย่างของคอนเซ็ปต์ของเอนโทรปี ในระบบอนุภาค N ตัว ในกล่อง n กล่อง เช่น มีอนุภาค 4 ตัว ในกล่อง 2 กล่อง (พิจารณาว่าเราสามารถแยกแยะอนุภาคแต่ละตัวได้)

- รูปแบบของระบบที่มีเอนโทรปีสูงสุดคือแบบ (c) จากความน่าจะเป็นที่มากที่สุด
- รูปแบบของระบบที่มีเอนโทรปีต่ำสุดคือแบบ (a) หรือ (e) จากความน่าจะเป็นที่น้อยที่สุด

ในบางครั้งเอนโทรปีจะถูก ใช้บรรยายถึงความไม่เป็นระเบียบ เช่น ในตัวอย่างนี้ เอนโทรปีที่ต่ำที่สุด (แบบ a หรือ e) มีความเป็นระเบียบสูง อนุภาคทุกตัวจะถูกวาง ในกล่องเดียวกัน

ในปี 1870 Boltzmann ได้เสนอถึงวิธีการคำนวณเอนโทรปีว่า

$$S = k_B \ln W$$

โดย W แทนจำนวนหนทางเพื่อที่จะได้ Macrostate หนึ่ง ๆ

https://openstax.org/books/chemistry-2e/pages/16-2-entropy

https://www.atlasobscura.com/places/boltzmanns-grave

เอนโทรปี และกฎข้อที่ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์

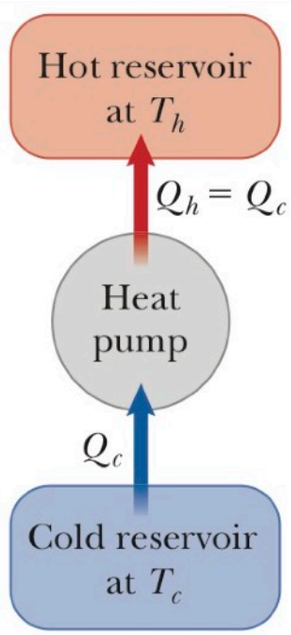
จากที่ได้เรียนมา เรามี 2 statements สำหรับกฎข้อที่ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์

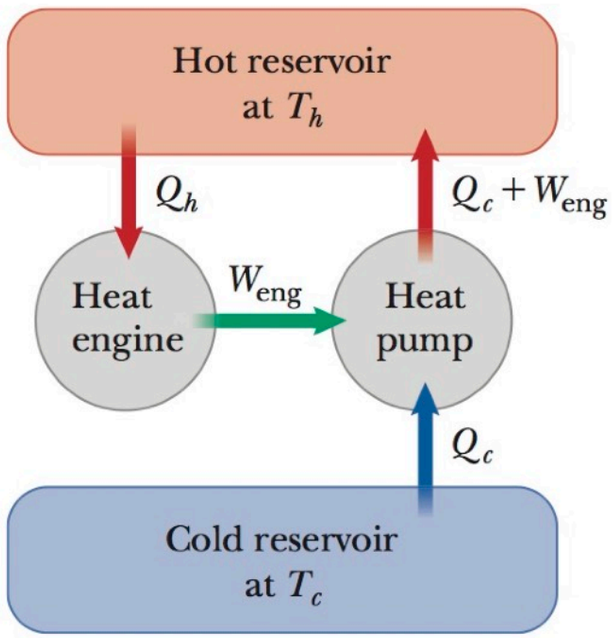
Kelvin-Plank statement (considered to be the 2nd law of thermodynamics)
"It is impossible to devise a cyclically operating device, the sole effect of which is to absorb energy in the form of heat from a single thermal reservoir and to deliver an equivalent amount of work."

Clausius statement (also considered to be the 2nd law of thermodynamics)
"Heat can never pass from a colder to a warmer body without some other change, connected therewith, occurring at the same time."

ถ้าเราพิจารณาระบบและให้สิ่งแวดล้อมคือจักรวาล (entire Universe) จักรวาลจะมีวิวัฒนาการไปในทิศทางที่มี higher-probability microstate เสมอ จากการกระจายตัวของพลังงาน เราสามารถพูดได้ว่า

"The entropy of the Universe increases in all real processes"





ระบบที่เป็นไปไม่ได้ตามกฎข้อที่ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์

เอนโทรปี และลูกศรของเวลา

เอนโทรปีต่างกับพลังงานคือมันไม่เป็นไปตามกฎการอนุรักษ์ เอนโทรปีของระบบปิดจะไม่มีทางลดลง (ลองคิดว่าจักรวาลคือระบบปิดที่ใหญ่ที่สุด)

- เอนโทรปีจะเพิ่มขึ้นสำหรับ irreversible process
- เอนโทรปีจะเท่าเดิมสำหรับ reversible process
- เอนโทรปีอาจจะลดลงในระบบหนึ่ง ๆ เช่น ในสิ่งมีชีวิต (เช่นประกอบด้วยเซลล์ที่มีนิวเคลียสในนิวเคลียสมีการเรียงตัวของสารบางอย่าง) แต่เอนโทรปีของสิ่งแวดล้อมจะเพิ่มขึ้น ทำให้เอนโทรปีรวมของระบบเท่าเดิมหรือเพิ่มขึ้น
- เราอาจสรุปได้ว่าเอนโทรปีของระบบใด ๆ อาจลดลง แต่เอนโทรปีรวมของจักรวาลจะไม่มีวันลดลง

https://www.khaosod.co.th/around-the-world-news/news_2286860

เราอาจพูดได้ว่าเอนโทรปีเป็นตัวบ่งชี้ทิศทางของเวลา เนื่องจากเอนโทรปีของจักรวาลเพิ่มขึ้นตามเวลา

แก้วที่แตกจะไม่สะสมเอาพลังงานจากสิ่งแวดล้อมแล้วย้อนกลับไปเป็นสภาพเดิมก่อนแตก (ซึ่งไม่ขัดกับหลักการอนุรักษ์พลังงาน)