บทที่ 5
อันตรกิริยาเชิงความร้อน
(Thermal Interaction)

ในบทนี้จะกล่าวถึงอันตรกิริยาเชิงความร้อนระหว่างระบบ โดยกำหนดให้พารามิเตอร์ภายนอกคงที่ เราจะพิจารณาถึงเงื่อนไขที่ทำให้ 2 ระบบซึ่งมีอันตรกิริยาเชิงความร้อนอยู่ในภาวะสมดุลการหาสมการความน่าจะเป็น ความเข้าใจเกี่ยวกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ พาราแมกเนติซึม(paramagnetism)พลังงานและความดันเฉลี่ยของแก๊สอุดมคติ

5.1 การแจกแจงพลังงานระหว่างระบบแมโครสโคปิก
(Distribution of energy between macroscopic systems)

พิจารณาระบบแมโครสโคปิก A และ A' ซึ่งมีพลังงาน E และ E' ตามลำดับโดยที่ระบบทั้งสองมีพารามิเตอร์ภายนอกคงที่ แต่สมมุติว่ามีอิสระที่จะแลกเปลี่ยนพลังงานต่อกันได้(ในรูปของความร้อน) แม้พลังงานของแต่ละระบบเมื่อคิดแยกจะไม่คงที่แต่ระบบรวม(combined system) A^* หรือ A + A' ซึ่งเป็นระบบอิสระมีค่าพลังงานทั้งหมด E คงที่ นั่นคือ

$$E + E' = E^* = \text{ค่าคงที่} \qquad ....(5.1)$$

เมื่อพลังงานของ A มีค่า E จะได้พลังงานของ A' มีค่า

$$E' = E^* - E \qquad ....(5.2)$$

ทีนี้พิจารณาสถานการณ์ที่ A และ A' อยู่ในภาวะสมดุลซึ่งกันและกันหมายถึงระบบรวม A^* สมดุลพลังงานของ A อาจสมมุติได้ว่ามีหลายค่าที่เป็นไปได้ อย่างไรก็ตามคำถามที่น่าสนใจก็คือจะหาค่าความน่าจะเป็น P(E) ที่พลังงานของ A มีค่า E (หมายถึงอยู่ในช่วง E และ E+oE)โดยที่ E มีค่าเฉพาะใด ๆ(กรณีพลังงานของ A' ก็เช่นกันมีค่า E ตามสมการ(5.2))คำตอบของคำถามนี้หาได้จากการพิจารณาระบบรวมอิสระ A^* ซึ่งจากสัจพจน์พื้นฐานตามสมการ(3.19)ที่กล่าวว่า "ถ้าระบบอิสระใด ๆ อยู่ในภาวะสมดุลแล้วจะพบว่ามีความน่าจะเป็นเท่า ๆ กันในแต่ละสถานะที่จะเป็นไปได้" จึงพิจารณาว่าใน Z_{total}^* หรือจำนวนสถานะทั้งหมดที่ประกอบเป็น A^* จะมีจำนวน $Z^*(E)$ สถานะของ A^*(ซึ่งมีระบบย่อย A

ที่มีพลังงาน E)อยู่จำนวนเท่าใด จากสมการ(3.20)จะได้ P(E)กำหนดเป็น

$$P(E) = Z^*(E)/Z_{total}^*$$
$$= C\,Z^*(E) \qquad ....(5.3)$$

โดยที่ $C=1/Z_{total}^*$ เป็นค่าคงที่ที่ไม่ขึ้นกับ E

จำนวน $Z^*(E)$สามารถทำให้อยู่ในพจน์ของจำนวนสถานะที่ประกอบกันเป็นระบบ A และ A'ตามลำดับได้ เมื่อ A มีพลังงาน E แล้ว A อาจอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งของจำนวน Z(E)สถานะที่เป็นไปได้ และระบบ A' จะมีพลังงาน E' กำหนดโดยสมการ(5.2)ตามกฎการอนุรักษ์พลังงานดังนั้น A' อาจจะอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งของจำนวน $Z'(E')=Z'(E^*-E)$สถานะซึ่งประกอบกันเป็น A' ภายใต้เงื่อนไขดังกล่าว เนื่องจากทุกสถานะที่เป็นไปได้ของ A สามารถที่จะรวมกับทุกสถานะที่เป็นไปได้ของ A' เพื่อเป็นสถานะที่เป็นไปได้ต่าง ๆ ของระบบทั้งหมด A^* ทำให้ได้จำนวนของสถานะที่แตกต่างกันซึ่งประกอบกันเป็น A^* เมื่อ A มีพลังงาน E หาได้จากผลคูณ

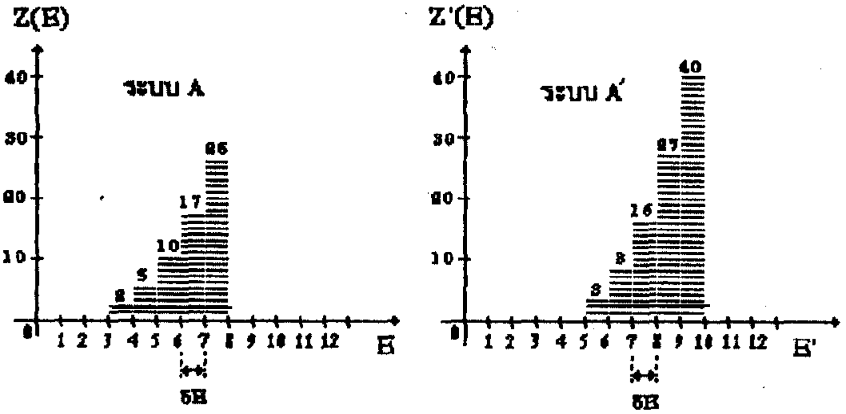
$$Z^*(E) = Z(E).Z'(E^*-E) \qquad ....(5.4)$$

ทำให้ได้ความน่าจะเป็นในสมการ(5.3)เป็น

$$P(E) = C\,Z(E).Z'(E^*-E) \qquad ....(5.5)$$

ตัวอย่าง

ต่อไปนี้เป็นตัวอย่างง่าย ๆ ซึ่งมีตัวเลขน้อย ๆ ที่ไม่อาจแทนระบบแมโครสโคปิกจริง ๆ ได้แต่ก็พอที่จะอธิบายแนวคิดในหัวข้อนี้ พิจารณา 2 ระบบพิเศษ A และ A'ซึ่งมี Z(E)และ Z'(E)ขึ้นอยู่กับพลังงาน E และ E'ตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 5.1 ในที่นี้พลังงาน E และ E' วัดในหน่วยใดหน่วยหนึ่งซึ่งถูกแบ่งออกเป็นส่วนย่อย ๆ เป็นช่วงของพลังงาน สมมุติว่าพลังงานรวม E^* ของระบบทั้งสองมีค่าเท่ากับ 12 หน่วย เมื่อมีสถานการณ์หนึ่งที่ E=3 จะสอดคล้องกับ E'=9 ในกรณีนี้ A อาจอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งใน 2 สถานะที่ตัวเองมีอยู่ และ A' อาจอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งในจำนวน 40 สถานะที่ตัวเองมีอยู่ ดังนั้นจึงมีจำนวนสถานะต่าง ๆทั้งหมด $Z^*=2x40=80$ สถานะที่ประกอบกันเป็นระบบรวม A^* ตารางที่ 5.1 แจกแจงจำนวนสถานะที่เป็นไปได้ต่าง ๆ ที่สอดคล้องกับพลังงานทั้งหมดที่กำหนดให้ E^* ให้สังเกตุว่าสถานะที่จะเป็นไปได้สูงสุดในกลุ่มระบบเชิงสถิติ(statistical ensemble)ของระบบรวม A^* นี้คือสถานะที่มี E=5 และ E=7 หน่วยซึ่งมีปริมาณที่จะเกิดสถานะนี้เป็น 2 เท่าของสถานะที่มี E=3 และE' =9 หน่วย

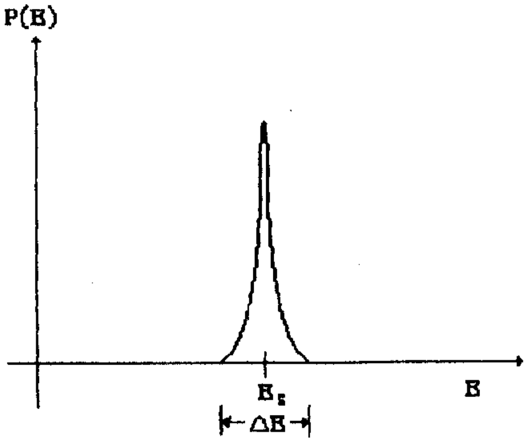


รูปที่ 5.1 กราฟแสดงกรณีพิเศษมี 2 ระบบเล็ก ๆ A และ A' จำนวนสถานะ Z(E) ที่ประกอบกันเป็น A และจำนวนสถานะ Z'(E')ที่ประกอบกันเป็น A' เป็นฟังก์ชันของพลังงาน E และ E' ตามลำดับ พลังงานที่วัดได้อยู่ในหน่วยใด ๆ และแสดงเพียงค่าน้อย ๆ ของ Z(E) และ Z'(E')

ตารางที่ 5.1 สถานะที่เป็นไปได้ต่าง ๆ ที่มีพลังงานทั้งหมดกำหนดให้เป็น $E^*=12$ หน่วย ของระบบรวมที่ประกอบด้วยระบบย่อย A และ A' ตามรูปที่ 5.1

E	E'	Z(E)	Z'(E')	Z*(E)
3	9	2	40	80
4	8	5	27	135
5	7	10	16	160
6	6	17	6	136
5	7	26	3	78

ทีนี้เราจะพิจารณาดูว่า P(E) ขึ้นอยู่กับ E อย่างไร เมื่อ A และ A' เป็น 2 ระบบซึ่งต่างก็มีหลายระดับขั้นความเสรี จากข้อความ(3.37) ทำให้เราทราบว่า Z(E) และ Z'(E') มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วกับการเพิ่มขึ้นของ E และ E' ตามลำดับ พิจารณาสมการ(5.5) ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับค่า E จะเห็นว่าตัวประกอบ Z(E) มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อ E เพิ่ม ขณะที่ตัวประกอบ $Z'(E^*-E)$ มีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว ผลที่ตามมาก็คือทำให้ผลคูณของตัวประกอบทั้งสองซึ่งทำให้ความน่าจะเป็น P(E) มีค่าสูงสุดคมชัด(sharp maximum) ที่ค่าเฉพาะ $E_=$ ค่าหนึ่งของพลังงาน E นั่นคือฟังก์ชัน P(E) ซึ่งขึ้นกับ E นั้นจะแสดงให้เห็นดังรูปที่ 5.2 โดยความกว้าง ΔE ของบริเวณที่ P(E) มีขนาดดังกล่าวมีค่า $\Delta E <<< E_=$



รูปที่ 5.2 ความน่าจะเป็น P(E) เป็นฟังก์ชันขึ้นอยู่กับ E

ที่ว่ามานี้จะสะดวกขึ้นถ้าพิจารณาพฤติกรรมดังกล่าวในแง่ ln P(E) แทนที่จะพิจารณา P(E) เนื่องจากลักษณะของลอการิทึม(logarithm) จะทำให้ฟังก์ชันเปลี่ยนไปอย่างช้า ๆ ขึ้นกับ E นอกจากนี้จากสมการ(5.5) นั้นเมื่อพิจารณาในรูปลอการิทึมจะทำให้ผลคูณของจำนวน Z และ Z' อยู่ในรูปผลบวกแทน นั่นคือ

$$\ln P(E) = \ln C + \ln Z(E) + \ln Z'(E') \qquad ......(5.6)$$

โดยที่ $E'=E^*-E$ ค่าที่ $E=E_=$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าสูงสุดของ ln P(E) จึงหาได้จากเงื่อนไข

$$\partial(\ln P)/\partial E = (1/P)\partial P/\partial E = 0 \qquad ....(5.7)$$

[เราใช้อนุพันธ์ย่อย(partial derivative) เพื่อเน้นว่าพารามิเตอร์ภายนอก

ทุกตัวของระบบมีค่าคงที่]สมการนี้ยังสอดคล้องกับค่าสูงสุดของ P(E) ด้วย เมื่อใช้สมการ(5.2)และ(5.6)เงื่อนไขตามสมการ(5.7)จะกลายเป็น

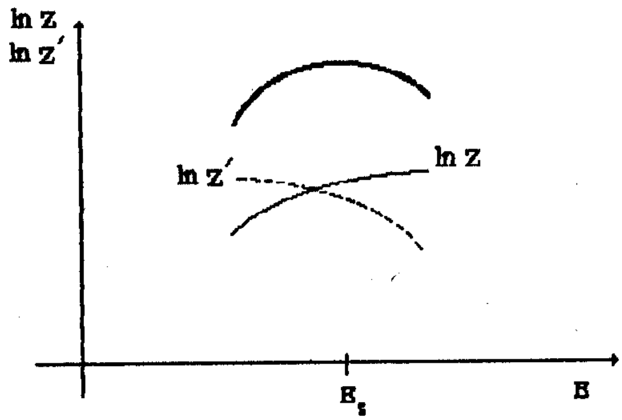
$$\partial[\ln Z(E)]/\partial E + \partial[\ln Z'(E')](-1)/\partial E' = 0$$

หรือ $$\beta(E) = \beta'(E') \quad ....(5.8)$$

โดยที่เราพิจารณาว่า

$$\beta(E) = \partial(\ln Z)/\partial E = (1/Z)\partial Z/\partial E \quad .....(5.9)$$

และนิยามของ $\beta'(E')$ ก็หาได้ในท่านองเดียวกัน ดังนั้นสมการ(5.8)จึงเป็นเงื่อนไขพื้นฐานที่จะหาค่าพลังงานค่าเฉพาะ E_m ของ A (สอดคล้องกับค่า E_m' $=E^*-E_m$ ของ A')ซึ่งจะเกิดขึ้นได้โดยมีความน่าจะเป็นสูงสุด P(E) รูปที่ 5.3 แสดงลักษณะฟังก์ชันของ ln Z(E) และ ln Z'(E')



รูปที่ 5.3 แสดงฟังก์ชันของ ln Z(E) และ ln Z'(E') $=\ln Z'(E^*-E)$ ขึ้นกับพลังงาน E ตามสมการ(3.38)จะประมาณได้ว่า $\ln Z(E) \sim f\ln(E-E_o)$+ค่าคงที่ เนื่องจากเป็นเส้นโค้งลงผลรวม(เส้นบนสุด)จะมีค่าสูงสุดที่ค่าเฉพาะค่าหนึ่งคือ E_m เน้นสูงสุดตามการเปลี่ยนค่า ln P(E)ตามสมการ(5.6)คล้องจองกับค่าสูงสุดที่คมชัดของ P(E) ด้วย

ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์และเอนโทรปี

(Boltzmann's constant and the entropy)

จากค่าอธิบายซึ่งกล่าวก่อนหน้านี้แสดงปริมาณ ln Z และ β ของระบบ A

(และปริมาณซึ่งสอดคล้อง A')โดยเป็นปริมาณที่มีบทบาทสำคัญมากในอันตรกิริยาเชิงความร้อน ดังนั้นจึงได้มีการแนะนำสัญญลักษณ์และชื่อขึ้นมาแทนปริมาณเหล่านี้

อย่างแรกคือพารามิเตอร์ β ตามนิยามในสมการ(5.9) มีขนาดในรูปส่วนกลับของพลังงาน(reciprocal energy) สามารถเขียนอยู่ในรูป

$$1/\beta = kT \qquad \text{.........(5.12)}$$

เราเรียกค่า k ว่า *ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์* โดยที่ปริมาณ T กำหนดให้มีหน่วยที่คูณกับ k แล้วมีค่าเป็นพลังงาน พารามิเตอร์ T นี้คืออุณหภูมิสัมบูรณ์(absolute temperature)ของระบบมีหน่วยเป็น(องศา)เคลวิล

จากนิยาม(5.9)จะได้นิยามของ T ในพจน์ของ ln Z ในรูป

$$1/T = \partial S/\partial E \qquad \text{...........(5.13)}$$

โดยที่นิยามปริมาณ S ว่า

$$S = k \ln Z \qquad \text{........(5.14)}$$

ปริมาณ S นี้มีชื่อว่า*เอนโทรปี(eentropy)*ของระบบภายใต้การพิจารณาขณะนั้นมีขนาดเป็นพลังงานต่อองศา จากนิยาม(5.14)จะเห็นว่าเอนโทรปีของระบบจะเป็นการวัดเชิงลอการิทึมของจำนวนสถานะที่ประกอบกันเป็นระบบ

ดังนั้นจากนิยามที่กล่าวมาแล้วนี้เงื่อนไขที่จะทำให้ความน่าจะเป็น P(E) มีค่าสูงสุดตามสมการ(5.3)ก็คือให้สมการเอนโทรปี $S^* = k \ln Z^*$ ของระบบทั้งหมดมีค่าสูงสุดเทียบกับพลังงาน E ของระบบย่อย A ดังนั้นเมื่อเราใช้สมการ(5.6)เงื่อนไขของความน่าจะเป็นสูงสุดจึงพิจารณาได้จากสมการ

$$S^* = S + S' = \text{ค่าสูงสุด} \qquad \text{..........(5.15)}$$

เงื่อนไขนี้จะสมบูรณ์ถ้าสอดคล้องกับสมการ(5.8)หรือถ้า

$$T = T' \qquad \text{..........(5.16)}$$

จากที่กล่าวมาแสดงให้เห็นว่าพลังงาน E ของ A ปรับตัวเองในทางที่ทำให้เอนโทรปีของระบบรวมอิสระ A^* โตเท่าที่จะโตได้ ดังนั้นระบบ A^* นี้จึงแจกแจงไปสู่จำนวนสถานะที่จะเป็นไปได้มากที่สุดหมายถึงว่าอยู่ในสถานะแมโคร(macro state)แบบสุ่มมากที่สุด

5.2 การเข้าสู่สมดุลเชิงความร้อน

ดังได้กล่าวมาแล้วว่าความน่าจะเป็น P(E) มีค่าสูงสุดคมชัดที่พลังงาน $E = \tilde{E}$ ดังนั้นในภาวะสมดุลเมื่อ A และ A′ สัมผัสกันเชิงความร้อนระบบ A จะมี

พลังงานเข้าใกล้ค่า E_m เสมอ สอดคล้องกับขณะที่ระบบ A' จะมีพลังงาน E' เข้าใกล้ $E_m' = E^*-E_m$ ดังนั้นโดยการประมาณจะได้ว่าพลังงานเฉลี่ยของระบบทั้งสองจึงมีค่า

$$E_{ave} = E_m \quad \text{และ} \quad E_{ave}' = E_m' \qquad ....(5.17)$$

ทีนี้พิจารณาสถานะการณ์ที่ A และ A' เริ่มต้นต่างเป็นอิสระจากกันและกัน และต่างอยู่ในภาวะสมดุลโดยมีพลังงานเฉลี่ยเป็น $E_{i,ave}$ และ $E_{i,ave}'$ ตามลำดับ ต่อมานำระบบ A และ A' มาให้สัมผัสกันเชิงความร้อนและปล่อยให้เป็นอิสระในการแลกเปลี่ยนพลังงานต่อกัน ดังนั้นตามสัจพจน์ใน(3.18)ระบบทั้งสองจะแลกเปลี่ยนพลังงานต่อกันจนกระทั่งเข้าสู่สภาวะสมดุล พลังงานเฉลี่ยสุดท้าย $E_{f,ave}$ และ $E_{f,ave}'$ ของระบบทั้งสองเป็นไปตามสมการ(5.17)นั่นคือ

$$E_{f,ave} = E_m \text{ และ } E_{f,ave}' = E_m' \qquad ....(5.18)$$

นั่นคือความน่าจะเป็น P(E)มีค่าสูงสุด พารามิเตอร์ β ของระบบทั้งสองจึงมีค่าเท่ากัน นั่นคือ

$$\beta_f = \beta_f' \qquad ....(5.19)$$

โดยที่ $\beta_f = \beta(E_{f,ave})$ และ $\beta_f' = \beta(E_{f,ave}')$

สรุปได้ว่าระบบทั้งสองนี้จะแลกเปลี่ยนพลังงานต่อกันจนกระทั่งสู่สภาวะที่ได้ค่าความน่าจะเป็น P(E) มีค่าสูงสุด นั่นคือตามสมการ(5.6)และนิยาม(5.14) เปรียบเทียบได้กับข้อความที่ว่า"ระบบทั้งสองจะแลกเปลี่ยนพลังงานต่อกันจนกระทั่งเอนโทรปีทั้งหมดของระบบทั้งสองมีค่าสูงสุด" ดังนั้นความน่าจะเป็น(หรือเอนโทรปี)สุดท้ายจะมีค่าไม่น้อยกว่าค่าเริ่มต้น หรือ

$$S(E_{f,ave})+S'(E_{f,ave}') >= S(E_{i,ave})+S'(E_{i,ave}')$$

หรือ

$$\Delta S + \Delta S' >= 0 \qquad ....(5.20a)$$

โดยที่ $\Delta S = S(E_{f,ave}) - S(E_{i,ave})$

และ $\Delta S' = S'(E_{f,ave}') - S'(E_{i,ave}')$

แทนการเปลี่ยนเอนโทรปี(entropy change)ของ A และ A' ตามลำดับ

ในกระบวนการแลกเปลี่ยนพลังงาน พลังงานทั้งหมดของระบบเหล่านั้นมีค่าอนุรักษ์ตามกฎข้อที่ 1 ของเทอร์โมไดนามิกส์ในบทที่ 4 ซึ่งกรณีนี้พิจารณาตามสมการ(3.49)และ(3.50)จะได้ว่า

$$Q + Q' = 0 \qquad ....(5.20b)$$

โดยที่ Q และ Q' คือความร้อนที่ A และ A' ดูดกลืนตามลำดับ

สมการ(5.20a)และ(5.20b)จึงเป็นเงื่อนไขที่สมบูรณ์ซึ่งกระบวนการใดๆในอันตรกิริยาเชิงความร้อนต้องสอดคล้องด้วย

จากที่กล่าวมาจะมี 2 กรณีที่อาจเกิดขึ้นได้คือ

1.)พลังงานเริ่มต้นของระบบทั้งสองกรณีที่

$\beta_i = \beta_i'$ เมื่อ $\beta_i = \beta(E_{i,ave})$ และ $\beta_i' = \beta(E_{i,ave}')$

จะพบระบบทั้งสองต่างอยู่ในสถานะที่เป็นไปได้สูงสุดแล้ว หมายถึงเอนโทรปีทั้งหมดของระบบทั้งสองมีค่าสูงสุดแล้ว ดังนั้นระบบทั้งสองจึงยังคงสภาวะสมดุลและไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างกัน

2.)กรณีทั่วไปพลังงานเริ่มต้นของระบบทั้งสองเป็นแบบ β_i ไม่เท่ากับ β_i' ระบบทั้งสองนี้จะไม่อยู่ในสถานะที่เป็นไปได้สูงสุดซึ่งจะมีเอนโทรปีทั้งหมดมีค่าไม่สูงสุด ดังนั้นในสภาวะนี้จึงมีเปลี่ยนแปลงไปกับเวลาโดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานในรูปของความร้อนระหว่างระบบทั้งสองจนกว่าจะเข้าสู่ภาวะสมดุลสุดท้ายที่ทำให้เอนโทรปีทั้งหมดมีค่าสูงสุด และ $\beta_f = \beta_f'$

สมบัติของอุณหภูมิสัมบูรณ์

(Properties of the absolute temperature)

จากนิยาม(5.9)กำหนดให้อุณหภูมิสัมบูรณ์มีค่า

$$1/kT = \beta = \partial(\ln Z)/\partial E \qquad \text{..........(5.21)}$$

จากที่เราเคยได้จากข้อสรุป(3.37)ที่ว่า Z(E)ของระบบปรกติใด ๆจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นฟังก์ชันกับพลังงานของระบบ ดังนั้นสมการ(5.21)ชี้ให้เห็นว่าระบบปรกติใด ๆ จะมี

$$\beta > 0 \text{ หรือ } T > 0 \qquad \text{.............(5.22)}$$

หรือ

"*อุณหภูมิสัมบูรณ์ของระบบปรกติใด ๆจะมีค่าบวก* " ......(5.23)

เราสามารถประมาณขนาดของอุณหภูมิสัมบูรณ์ของระบบได้โดยพิจารณาฟังก์ชัน Z (E) ซึ่งกำหนดตามสมการ(3.38)

$$Z(E) \propto (E-E_o)^f \qquad \text{.........(5.24)}$$

โดยที่ f คือจำนวนระดับขั้นความเสรีของระบบและ E คือพลังงานของระบบซึ่งมีพลังงานสถานะพื้น(ground state energy)E_o ดังนั้นจะได้

$$\ln Z \sim f\ln(E-E_o) + \text{ค่าคงที่}$$

และจำได้

$$\beta = \partial(\ln Z)\partial E \sim f/(E-E_o) \qquad \text{.........(5.25)}$$

ขนาดของ T จึงสามารถประมาณได้โดยให้ $E = E_{ave}$ หรือพลังงานเฉลี่ยของระบบจึงสรุปได้ว่าสำหรับระบบปรกติ

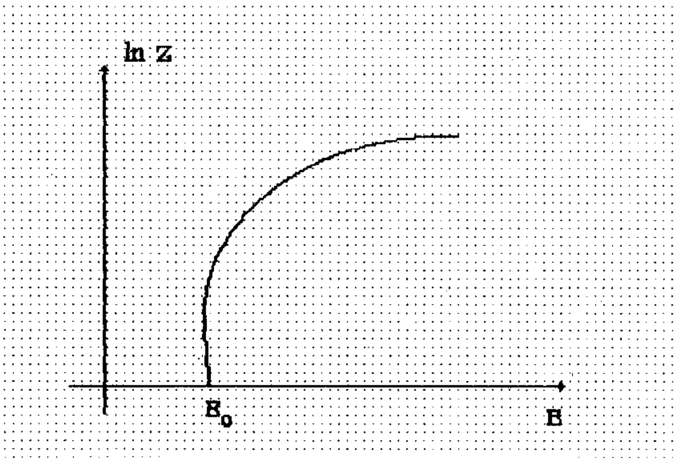
$$kT = 1/\beta \sim (E-E_o)/f \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(5.26)$$

หรือกล่าวได้ว่า

"สำหรับระบบปรกติใด ๆ ที่มีอุณหภูมิสัมบูรณ์ T ปริมาณ kT ประมาณได้ว่าคือพลังงานเฉลี่ย(เหนือระดับพื้น)ต่อระดับขั้นความเสรีของระบบนั้น" ...(5.27)

เงื่อนไขของการสมดุลตามสมการ(5.8)ระหว่างระบบสองระบบที่สัมผัสกันเชิงความร้อนก็คืออุณหภูมิของระบบทั้งสองต้องเท่ากัน ข้อสรุปใน(5.27)เราจะเห็นว่าเงื่อนไขนี้พอจะเทียบกับคำกล่าวที่ว่า *"พลังงานทั้งหมดของระบบทั้งสองที่มีอันตรกิริยาต่อกันจะถูกแบ่งปันระหว่างกันเพื่อให้พลังงานเฉลี่ยต่อระดับขั้นความเสรีเท่ากันทั้งสองระบบ"*

ทีนี้เราจะดูว่า พารามิเตอร์ β หรือ T เปลี่ยนแปรไปอย่างไรกับพลังงาน E ของระบบ ปริมาณ β คือความชันของเส้นโค้งที่เกิดจากความสัมพันธ์ระหว่าง ln Z กับ E ให้ดูรูปที่ 5.4 จะเห็นเส้นโค้งมีลักษณะโค้งลงซึ่งชี้ให้เห็นข้อจำกัดทางกายภาพที่แสดงว่ามีความน่าจะเป็นสูงสุดค่าเดียวที่เกิดขึ้นเมื่อมี 2 ระบบมามาสัมผัสกันเชิงความร้อน ดังนั้นที่ตามมาก็คือความชันของเส้นโค้งจะลดลงเมื่อ E เพิ่มขึ้น หมายถึงว่า



รูปที่ 5.4 การเปลี่ยนแปรของ ln Z ซึ่งเป็นฟังก์ชันขึ้นกับพลังงาน E ความชันของเส้นโค้งคือพารามิเตอร์อุณหภูมิสัมบูรณ์ β

สำหรับระบบใด ๆ $\partial\beta/\partial E < 0$ ....(5.28)

กรณีระบบปรกติผลซึ่งได้มานี้อาจพิจารณาจากฟังก์ชันโดยประมาณตามสมการ(5.24)เมื่อหาอนุพันธ์สมการ(5.25)จะได้

$$\partial\beta/\partial E \sim -f/(E-E_o)^2 < 0 \qquad ....(5.29)$$

จากที่ได้มาแสดงให้เห็นว่า β มีค่าลดลงเมื่อพลังงาน E มีค่าเพิ่มขึ้น และเนื่องจากนิยาม $T = k\beta^{-1}$ ซึ่งอุณหภูมิสัมบูรณ์ T มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ β มีค่าลดลง เราจึงสามารถสรุปจากสมการ(5.28)ได้ว่า

"อุณหภูมิสัมบูรณ์ของระบบใด ๆมีค่าเพิ่มขึ้น
เป็นฟังก์ชันกับพลังงาน" ....(5.30)

พิจารณาในพจน์ของคณิตศาสตร์

$$\partial T/\partial E = \partial(1/k\beta)\partial E = -(1/k\beta^2)\partial\beta/\partial E$$

ดังนั้นสมการ(5.28)แสดงให้เห็นว่า

$$\partial T/\partial E > 0 \qquad ....(5.31)$$

สมการสุดท้ายนี้ทำให้เราสามารถหาความเกี่ยวข้องระหว่างอุณหภูมิสัมบูรณ์กับทิศทางการไหลของความร้อนได้ โดยพิจารณา 2 ระบบ A และ A' ซึ่งเริ่มต้นแยกกันอยู่ในภาวะสมดุลที่อุณหภูมิต่างกัน T_i และ T_i' แล้วนำมาสัมผัสกันเชิงความร้อน ระบบหนึ่งจะดูดกลืนความร้อน(absorbs heat) ส่วนอีกระบบจะให้ความร้อน(gives off heat)จนกระทั่งระบบทั้งสองนี้อยู่ในภาวะสมดุลสุดท้ายที่อุณหภูมิเดียวกัน T_f ถ้าสมมุติว่าระบบ A ดูดกลืนความร้อนจึงมีพลังงานเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาตามข้อสรุป(5.34)จะได้ $T_f > T_i$ สอดคล้องกับระบบ A' ซึ่งคายความร้อนจะสูญเสียพลังงานพิจารณาตามข้อสรุป(5.34)จะได้ $T_f < T_f'$ ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบอุณหหภูมิเริ่มต้นและสุดท้ายจะได้

$$T_i < T_f < T_i'$$

หมายถึงว่าระบบ A ซึ่งดูดกลืนความร้อนมีอุณหภูมิสัมบูรณ์เริ่มต้น T_i น้อยกว่าอุณหภูมิเริ่มต้น T_i' ของระบบ A' ซึ่งคายความร้อน สรุปได้ว่า

"เมื่อ 2 ระบบปรกติถูกนำมาสัมผัสกันเชิงความร้อน
ความร้อนจะไหลออกจากระบบที่มีอุณหภูมิสูงกว่า
และจะดูดกลืนโดยระบบที่มีอุณหภูมิสัมบูรณ์ต่ำกว่า" ....(5.32)

เนื่องจากนิยามว่าระบบที่ร้อนกว่าจะคายความร้อนให้แก่ระบบที่เย็นกว่าซึ่งจะดูดกลืนความร้อน ข้อความตาม(5.32)จึงเหมือนกับการกล่าวว่าระบบที่ร้อนกว่ามีอุณหภูมิสัมบูรณ์สูงกว่าระบบที่เย็นกว่า

5.3 การถ่ายเทความร้อนปริมาณน้อย ๆ
(Small heat transfer)

ที่ผ่านมาเป็นการกล่าวถึงอันตรกิริยาระหว่างระบบแมโครสโคปิก ในหัวข้อนี้จะพิจารณากรณีพิเศษซึ่งมีความสำคัญเหมือนกัน

สมมุติว่าระบบ A ถูกนำมาวางให้สัมผัสเชิงความร้อนกับระบบอื่นแล้วมีการดูดกลืนความร้อนปริมาณ Q ซึ่งมีค่าน้อย ๆ โดย

$$|Q| \ll E_{ave}-E_o \qquad \text{...........(5.33)}$$

ซึ่งเป็นผลให้ระบบ A มีพลังงานเฉลี่ยที่เปลี่ยนไป $\Delta E_{ave}=Q$ เป็นปริมาณซึ่งน้อยเมื่อเทียบกับพลังงานเฉลี่ย E_{ave} ของ A เหนือสถานะพื้น อุณหภูมิสัมบูรณ์ของระบบ A จึงเปลี่ยนไปน้อยมากซึ่งอาจละได้ จริง ๆ แล้วเมื่อให้ $E=E_{ave}$ สมการ(5.25)และ(5.29)จะมีค่าประมาณ

$$\Delta\beta = (\partial\beta/\partial E)Q \sim -fQ/(E_{ave} - E_o)^2 \sim -\beta Q/(E_{ave}-E_o)$$

$$|\Delta\beta/\beta| = |Q/(E_{ave}-E_o)|$$

จากสมการ(5.33)จึงได้ว่า

$$|\Delta\beta| = |(\partial\beta/\partial E)Q| \ll \beta \qquad \text{.........(5.34)}$$

เนื่องจาก $T=(k\beta)^{-1}$ หรือ $\ln T=-\ln\beta-\ln k$ จึงได้ค่าที่สอดคล้องที่ว่า$(\Delta T/T) =-(\Delta\beta/\beta)$ ดังนั้นสมการ(5.34)จึงมีค่าเทียบเท่าเป็น

$$|\Delta T| \ll T \qquad \text{...........(5.35)}$$

เราจึงอาจกล่าวได้ว่าสมการ(5.34)จะเป็นจริงเมื่อความร้อน Q ที่ถูกดูดกลืนมีค่าน้อย ๆ หมายถึงว่าตราบใดที่ Q เป็นปริมาณที่น้อยเพียงพอแล้วอุณหภูมิสัมบูรณ์ของระบบยังคงมีค่าไม่เปลี่ยนแปลง

สมมุติว่าระบบ A ดูดกลืนความร้อนปริมาณน้อย ๆ Q จะทำให้พลังงานเริ่มต้นและพลังงานสุดท้ายซึ่งมีความน่าจะเป็นไปได้สูงสุดมีค่าเท่ากับค่าเฉลี่ย E_{ave} และ $E_{ave}+Q$ ตามลำดับ กระบวนการดูดกลืนความร้อนนี้จำนวนสถานะ Z(E) ซึ่งประกอบกันเป็น A จะเปลี่ยนแปลงไปด้วย เมื่อใช้อนุกรมเทเลอร์(Taylor series)เราจะพบว่า

$$\ln Z(E_{ave}+Q)-\ln Z(E_{ave})=(\partial \ln Z / \partial E)Q+(\partial^2 \ln Z / \partial E^2)Q^2/2+\ldots.$$

$$= \beta Q + (\partial\beta/\partial E)Q^2/2 + \ldots\ldots..$$

แต่เนื่องจากมีการสมมุติว่าปริมาณความร้อนที่ถูกดูดกลืน Q มีค่าน้อยจึงทำให้อุณหภูมิสัมบูรณ์ของ A ไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้นพจน์ที่เกี่ยวข้องกับ $\partial\beta/\partial E$ จึงตัดทิ้งได้

ตามสมการ(5.34) ดังนั้นการเปลี่ยนแปรของปริมาณ ln Z จึงอยู่ในรูปง่าย ๆ เป็น

$$\Delta(\ln Z) = \partial \ln Z / \partial E \qquad ....(5.36)$$

ในกระบวนการดูดกลืนปริมาณความร้อน Q ทำให้เอนโทรปี S=klnZ ของระบบที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ $T=(k\beta)^{-1}$ เปลี่ยนไปเป็นปริมาณ ΔS ซึ่งมีค่า

ถ้า Q มีค่าน้อย ๆ $\quad \Delta S = Q/T \qquad ....(5.37)$

ขอเน้นว่าแม้ปริมาณความร้อน Q มีขนาดสัมบูรณ์ค่ามากแต่ต้องมีค่าน้อยตามสมการ(5.33)หรือ(5.35)จึงจะทำให้สมการ(5.37)เป็นจริง ถ้าปริมาณความร้อนที่ถูกดูดกลืนมีขนาดน้อย ๆ เราใช้สัญญลักษณ์ $d'Q$ แทนและจะได้การเปลี่ยนเอนโทรปี(entropy change)มีค่า

$$dS = d'Q / T \qquad ....(5.38)$$

ให้สังเกตว่าความร้อน $d'Q$เป็นปริมาณน้อย ๆ(infinitesimal quantity) อย่างไรก็ตามปริมาณ dS นี้เป็นค่าแตกต่างจริงของเอนโทรปีของ A ในสถานะแมโครสโคปิกเริ่มต้นและสุดท้าย

ความร้อน Q ซึ่งระบบ A ดูดกลืนจะต้องมีค่าน้อยมากตามความหมายในสมการ(5.33)หรือใน(5.35)เมื่อ A ถูกวางให้สัมผัสเชิงความร้อนกับระบบอื่น ๆ B ซึ่งเล็กกว่า A มากพอ จึงอาจกล่าวได้ว่าปริมาณความร้อน Q ที่ A ดูดกลืนมาได้จาก B มีขนาดเดียวกับพลังงานทั้งหมดของ B(เหนือระดับพื้น) ดังนั้นจึงมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงาน $\bar{E}_{ave}-E_0$ของ A จึงเรียกระบบ A ว่าแหล่งความร้อน(heat reservior หรือ heat bath)เมื่อเทียบกับระบบอื่น ๆ จึงถือได้ว่าระบบนี้ใหญ่พอที่จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิขณะที่มีการเกิดอันตรกิริยาเชิงความร้อนกับระบบอื่น ๆ สมการ(5.37)จึงถือว่าเป็นจริงเสมอขณะที่มีการเปลี่ยนเอนโทรปี ΔS ของแหล่งความร้อนเมื่อเกิดมีการดูดกลืนความร้อน Q เข้ามา

5.4 ระบบที่สัมผัสกับแหล่งความร้อน

เราจะพบเสมอในทางปฏิบัติว่าระบบส่วนใหญ่อยู่ไม่เป็นอิสระ จะมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากว่าระบบดังกล่าวมีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับสิ่งแวดล้อมจึงถือว่าเป็นระบบที่เล็กมากขณะสัมผัสเชิงความร้อนกับแหล่งความร้อนซึ่งประกอบด้วยระบบต่าง ๆ ประกอบกันเป็นสิ่งแวดล้อม(เช่นวัตถุชิ้นหนึ่งใน

ห้อง โต๊ะตัวหนึ่งสัมผัสเชิงความร้อนกับแหล่งความร้อนซึ่งประกอบด้วยตัวห้องซึ่งมีพื้นห้อง ผนัง เฟอร์นิเจอร์ต่าง ๆ และอากาศในห้อง) ดังนั้นในหัวข้อนี้เราจะพิจารณาระบบเล็ก ๆ A ซึ่งสัมผัสกับแหล่งความร้อน A' โดยศึกษารายละเอียดว่าภายใต้เงื่อนไขของสภาวะสมดุล มีความน่าจะเป็น P_r ที่จะพบระบบ A นี้ที่สถานะ r ที่มีพลังงาน E_r เป็นเท่าใด?

ให้สังเกตว่าในการพิจารณานี้เราให้ระบบ A เป็นระบบใด ๆ ที่มีระดับขั้นความเสรีน้อยกว่าของแหล่งความร้อน A' มาก ดังนั้น A จึงเป็นระบบแมโครสโคปิกขนาดเล็ก ๆ (เช่น อาจเป็นชิ้นทองแดงที่จุ่มอยู่ในน้ำในทะเลสาบ โดยตัวหลังคือแหล่งความร้อน)แนวอื่น A อาจเป็นระบบขนาดไมโครสโคปิกซึ่งสามารถกำหนดได้(เช่น อาจเป็นอะตอมหนึ่งซึ่งอยู่ในแลตทิซหนึ่งในของแข็ง โดยแลตทิซดังกล่าวทำตัวเป็นแหล่งความร้อน)

ในการนับสถานะของแหล่งความร้อน A' เพื่อความสะดวกเราพิจารณาว่าให้สเกลพลังงานแบ่งออกเป็นช่วงคงที่เล็ก ๆ มีขนาด δE และให้ $Z'(E')$ เป็นจำนวนสถานะซึ่งประกอบกันเป็น A' ซึ่งมีพลังงานเท่ากับ E'(คือเมื่อมีพลังงานระหว่าง E' และ $E'+\delta E$)ในที่นี้เราสมมุติว่า δE มีค่าเล็กมากเมื่อเทียบกับช่วงของระดับพลังงานของ A แต่ก็โตพอที่จะมีสถานะที่เป็นไปได้ต่าง ๆ ของแหล่งความร้อน A' จึงเป็นการง่ายที่จะใช้เหตุผลคล้ายคลึงกับหัวข้อ 5.1เพื่อหาความน่าจะเป็น P_r ที่ระบบ A อยู่ในสถานะ r แม้ว่าแหล่งความร้อนนี้มีพลังงาน E' ใด ๆ จากกฎการอนุรักษ์พลังงานจะชี้ว่าระบบอิสระ A^* ซึ่งประกอบด้วย $A+A'$ จำเป็นต้องมีพลังงานคงที่ E^* เมื่อระบบ A ซึ่งอยู่ในสถานะ r มีพลังงาน E_r จะได้ว่าแหล่งความร้อน A' จะมีพลังงานเป็น

$$E' = E^* - E_r \qquad \text{...........(5.39)}$$

แต่เมื่อ A อยู่ในสถานะ r ที่แน่นอนสถานะหนึ่งแล้วจะได้ว่าระบบรวม A^* มีจำนวน $Z'(E^*-E_r)$สถานะที่ประกอบกันเป็น A' จากสัจพจน์เชิงสถิติพื้นฐานบอกเราว่าระบบอิสระ A^* ในภาวะสมดุลมีความน่าจะเป็นที่จะพบแต่ละสถานะที่ประกอบกันดังกล่าวเท่า ๆกัน ดังนั้นความน่าจะเป็นที่จะเกิดสถานะการณ์ที่ A อยู่ในสถานะ r จึงอาจอยู่ในรูปง่าย ๆ ว่าเป็นสัดส่วนกับจำนวนสถานะซึ่งประกอบกันเป็น A^* นั่นคือเมื่อ A อยู่ในสถานะ r จะได้

$$P_r \propto Z'(E^*-E_r) \qquad \text{..........(5.40)}$$

ที่กล่าวมาถึงตรงนี้เป็นกรณีทั่วไป ทีนี้เรามาพิจารณากรณีที่ A มีขนาดเล็กกว่าแหล่งความร้อน A' มาก ๆ ในกรณีพลังงาน E_r ที่เราสนใจสอดคล้องกับ

ความสัมพันธ์

$$E_r <<< E^* \qquad \text{...........(5.41)}$$

ดังนั้นเราสามารถหาค่าโดยประมาณของสมการ(5.40)ได้ โดยการกระจายลอการิทึมที่แปรเปลี่ยนของ $Z'(E')$ใกล้ ๆ ค่า $E'=E^*$ เหมือนกับสมการ(5.36) สำหรับแหล่งความร้อน A' เราจะได้

$$\ln Z'(E^*-E_r) = \ln Z'(E^*)-[\partial \ln Z'/\partial E']E_r$$

$$= \ln Z'(E^*)-\beta E_r \qquad \text{...........(5.42)}$$

ในที่นี้เราเขียน

$$\beta = [\partial \ln Z'/\partial E'] \qquad \text{..........(5.43)}$$

สำหรับค่าอนุพันธ์ที่พลังงานคงที่ $E' = E^*$ ดังนั้น $\beta=(kT)^{-1}$ เป็นพารามิเตอร์(อุณหภูมิ)ที่มีค่าคงที่ของแหล่งความร้อน A'(เพื่อความสะดวกตัว β นี้เราจะไม่ใส่เครื่องหมาย $'$) ดังนั้นจากสมการ(5.42)จะมีผลลัพธ์เป็น

$$Z'(E^*-E_r) = Z'(E^*)e^{-(\beta E_r)} \qquad \text{...........(5.44)}$$

เนื่องจาก $Z'(E^*)$เป็นค่าคงที่ไม่ขึ้นกับ r ดังนั้นสมการ(5.40)จึงอยู่ในรูป

$$P_r = C\, e^{-(\beta E_r)} \qquad \text{..........(5.45a)}$$

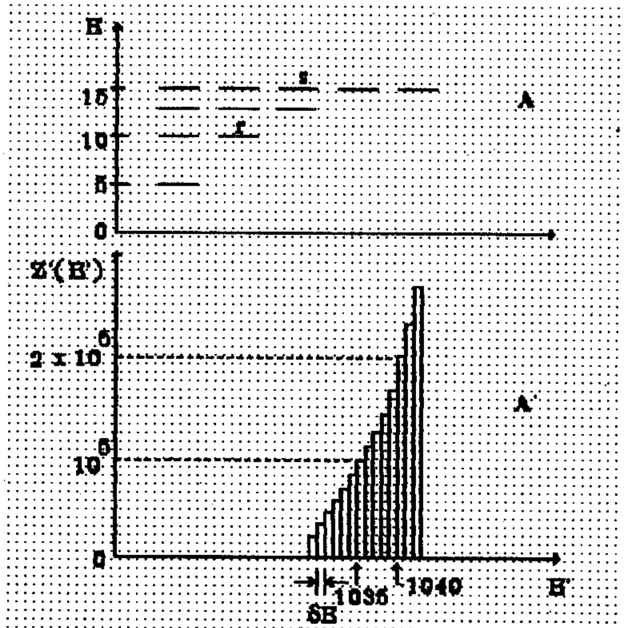
โดยที่ C คือค่าคงที่ที่ไม่เป็นสัดส่วนกับ r

เราลองมาตรวจดูค่าตอบที่ได้ตามสมการ(5.40)หรือ(5.45a)ว่ามีลักษณะอย่างไร ถ้าเรารู้ว่า A มีสถานะที่แน่นอน r แล้วแหล่งความร้อน A' อาจอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งในจำนวนของสถานะที่มีอยู่มากมายจำนวน $Z'(E^*-E_r)$ สถานะที่ประกอบกันเป็นแหล่งความร้อนภายใต้เงื่อนไขดังกล่าว แต่จำนวนสถานะ $Z'(E')$ซึ่งประกอบกันเป็นแหล่งความร้อนปรกติเป็นฟังก์ชันซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นกับพลังงาน E'[กล่าวคือ β ในสมการ(5.43)มีค่าเป็นบวก] สมมุติว่าเราเปรียบเทียบความน่าจะเป็นของระบบ A ในสองสถานะใด ๆ ซึ่งมีพลังงานแตกต่างกัน ถ้า A อยู่ในสถานะสูงขึ้นแล้วตามหลักการอนุรักษ์พลังงานสำหรับระบบทั้งหมดจะได้ว่าพลังงานของแหล่งความร้อนจึงต้องมีพลังงานต่ำลง ดังนั้นจำนวนสถานะที่ประกอบกันเป็นแหล่งความร้อนจึงมีจำนวนลดลง ความน่าจะเป็นที่สอดคล้องกับสถานการณ์เช่นนี้จึงมีค่าลดลงมากจะเห็นได้จากตัวชี้กำลังของ P_r ที่ขึ้นอยู่กับค่า E_r ในสมการ(5.45a)

ตัวอย่าง

พิจารณากรณีที่กล่าวมานี้ ให้ระบบ A มีพลังงานระดับต่าง ๆดังแสดงในรูปที่ 5.5(รูปบน)และระบบ A' ที่มีขนาดใหญ่กว่ามากโดยมีสเกลพลังงานแบ่งเป็น

ช่วงย่อย ๆ ขนาด $\delta E=1$ หน่วยและมีจำนวนสถานะ $Z'(E')$ เป็นฟังก์ชันกับพลังงาน E' ของระบบดังแสดงในรูปที่ 5.5(รูปล่าง) รูปที่ 5.5 แสดงสถานะที่ประกอบกันเป็นระบบ A และแหล่งความร้อน(ที่ค่อนข้างเล็ก) A' รูปบนแสดงระดับพลังงานที่แตกต่างกันจำนวนหนึ่งของ A รูปล่างแสดงค่าของ E' จำนวนหนึ่ง จำนวนสถานะ $Z(E')$ ซึ่งประกอบกันเป็น A' เป็นฟังก์ชันขึ้นกับพลังงาน E' ของตัวเอง ให้พลังงานอยู่ในหน่วยใด ๆ ถ้าเราสมมุติว่าให้ A สมดุลเชิงความร้อนกับแหล่งความร้อน A' และพลังงานทั้งหมดของระบบรวม A^* มีค่า $E^*=1050$ หน่วย ถ้า A อยู่ในสถานะ r ซึ่งมีพลังงาน $E_r=10$ หน่วยแล้วพลังงานของแหล่งความร้อน A' จะมีพลังงาน $E'=1040$ หน่วยดังนั้นกรณีนี้ A' จะอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งใน 2×10^6 สถานะที่เป็นไปได้ ในกลุ่มของระบบที่ประกอบด้วยระบบอิสระจำนวนมากแต่ละระบบย่อย A^* ซึ่งประกอบด้วย A และ A' จะมีจำนวนที่จะพบว่า A อยู่ในสถานะ r เป็นสัดส่วนกับ 2×10^6 กรณีอื่นสมมุติว่า A อยู่ในสถานะ s ซึ่งมีระดับพลังงาน $E_s=15$ หน่วยจะได้ระดับพลังงานของแหล่งความร้อน A' มีค่า $E'=1035$ หน่วยก็จะพบว่า A' อยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งในจำนวน 10^6 สถานะที่เป็นไปได้ ในกลุ่มของระบบนี้จะมีจำนวนที่จะพบว่า A อยู่ในสถานะ s เป็นสัดส่วนกับ 10^6 ซึ่งจะมีค่าเพียงครึ่งหนึ่งของจำนวนที่เราจะพบว่า A อยู่ในสถานะ r ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่า



รูปที่ 5.5 สถานะที่ประกอบกันเป็น A และแหล่งความร้อน A'

ความน่าจะเป็นที่ได้ตามสมการ(5.45a)เป็นพื้นฐานสำคัญในกลศาสตร์เชิงสถิติ ตัวประกอบชี้กำลัง $e^{-(\beta E_r)}$ ซึ่งก็คือตัวประกอบโบลต์ซมันน์(Boltzmann factor)และการแจกแจงความน่าจะเป็นตามสมการ(5.45a)นี้คือการแจกแจงแบบบัญญัติ(canonical distribution)กลุ่มของระบบซึ่งสัมผัสกับแหล่งความร้อนอันหนึ่งที่มีอุณหภูมิ T(เมื่อทั้งหมดในกลุ่มมีการแจกแจงสถานะสอดคล้องกับสมการ 5.45a)เราเรียกว่ากลุ่มแบบบัญญัติ(canonical ensemble)

ค่าคงที่ของสัดส่วนหรือ C ในสมการ(5.45a)หาได้จากเงื่อนไขทั่วไปของระบบที่ว่า ความน่าจะเป็นรวมของระบบมีค่าเท่ากับ 1 นั่นคือ

$$\sum_r P_r = 1 \qquad \text{..............(5.46)}$$

โดยที่เป็นการรวมความน่าจะเป็นทุกสถานะที่เป็นไปได้ของ A โดยไม่คำนึงถึงพลังงาน เมื่อแทนค่าในสมการ(5.45a)ลงในเงื่อนไขนี้จะได้ค่า C โดย

$$C \sum_r e^{-(\beta E_r)} = 1$$

ดังนั้นสมการ(5.45a)เขียนใหม่ได้เป็น

$$P_r = e^{-(\beta E_r)} / \sum_r e^{-(\beta E_r)} \qquad \text{.......(5.47)}$$

การแจกแจงความน่าจะเป็นตาม(5.45a)ทำให้สามารถคำนวณหาค่าเฉลี่ยของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่แสดงลักษณะของระบบ A ซึ่งสัมผัสกับแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ $T=(k\beta)^{-1}$ ตัวอย่างเช่น ให้ y เป็นปริมาณใด ๆ สมมุติว่าค่า y_r อยู่ในสถานะ r ของระบบ A ดังนั้นค่าเฉลี่ยของ y หาได้จาก

$$y_{ave} = \sum_r P_r y_r = \sum_r e^{-(\beta E_r)} / \sum_r e^{-(\beta E_r)} \qquad \text{.......(5.48)}$$

โดยที่เป็นการรวมทุกสถานะ r ของระบบ A

ข้อสังเกต เมื่อ A เป็นระบบแมโครสโคปิก

จากสมการพื้นฐาน(5.45a)นั้นเราได้ความน่าจะเป็น P_r ที่จะพบว่า A ซึ่งอยู่ในสถานะใด ๆ r ซึ่งมีพลังงาน E_r ดังนั้นความน่าจะเป็น P(E)ที่ A มีพลังงานอยู่ในช่วงน้อย ๆ ระหว่าง E และ E+δE จึงหาได้จากการรวมความน่าจะเป็นทุกสถานะ r ซึ่งมีพลังงาน E_r อยู่ในช่วง $E<E_r<E+\delta E$ นั่นคือ

$$P(E) = \sum_r{}' P_r$$

โดยที่สัญลักษณ์ไพร์ม(prime ′)ที่อยู่บนเครื่องหมายรวมแสดงถึงการรวมความน่าจะเป็นของสถานะที่มีพลังงานใกล้เคียงกันในช่วงน้อย ๆ แต่ความน่าจะเป็น P_r ตามสมการ(5.45a)ของสถานะเหล่านี้มีค่าเท่ากันคือเป็นสัดส่วนกับ $e^{-\beta E}$ ดังนั้นความน่าจะเป็น P(E) ที่เราสนใจนี้จึงหาได้จากการคูณ(ความน่าจะเป็นที่จะพบ A ในสถานะหนึ่งในสถานะที่เรากล่าวถึงเหล่านี้)ด้วยจำนวน Z(E)สถานะที่อยู่ในช่วงพลังงานดังกล่าวนั่นคือ

$$P(E) = C\,Z(E)e^{-\beta E} \qquad ....(5.45b)$$

ทีนี้ขยายต่อไปว่าให้ A เป็นระบบที่ใหญ่ขึ้น(แม้ว่าเล็กกว่า A′ มาก) ค่า Z(E) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นฟังก์ชันกับ E เมื่อตัวประกอบ $e^{-\beta E}$ ใน(5.45b)มีค่าลดลงมากก็จะทำให้ $Z(E)e^{-\beta E}$ มีค่าเพิ่มสู่ค่าสูงสุด ค่าสูงสุดของ P(E)จะคมชัดขึ้นเมื่อ A โตขึ้นนั่นคือ Z(E)มีค่าเพิ่มขึ้นมากเมื่อ E มีค่าเพิ่มขึ้น

5.5 พาราแมกเนติซึม(Paramagnetism)

ในหัวข้อนี้เราจะนำเอาการแจกแจงแบบบัญญัติมาใช้เป็นตัวอย่างแรก เราจะประยุกต์ใช้กับสมบัติเชิงแม่เหล็กของสารที่มี N_o อะตอมเชิงแม่เหล็กต่อหน่วยปริมาตร โดยอะตอมเหล่านี้อยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอก B เราจะพิจารณากรณีง่าย ๆ คือให้แต่ละอะตอมเชิงแม่เหล็กมีสปิน 1/2 และมีโมเมนต์แม่เหล็ก μ_o ตามทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมโมเมนต์แม่เหล็กของแต่ละอะตอมอาจจะชี้ขึ้น "up" (ขนานสนามแม่เหล็ก) หรือ ชี้ลง"down"(ตรงข้ามทิศสนาม)อย่างใดอย่างหนึ่ง สารดังกล่าวนี้คือ*สารพาราแมกเนติก*(paramagnetic)เนื่องจากสมบัติเชิงแม่เหล็กของสารนี้ขึ้นอยู่กับการเรียงตัวของแต่ละโมเมนต์แม่เหล็ก สมมุติว่าสารนี้มีอุณหภูมิสัมบูรณ์ T เราจะหาค่า μ_{ave} หรือค่าโมเมนต์แม่เหล็กเฉลี่ยของอะตอมในแนวทิศของสนามแม่เหล็ก B

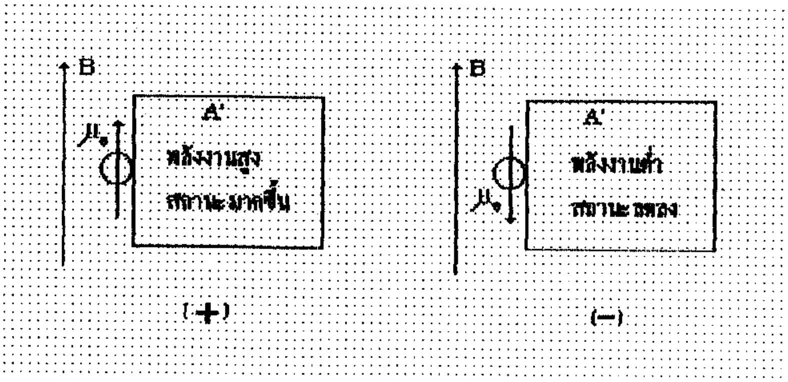
เราจะสมมุติว่าแต่ละอะตอมเชิงแม่เหล็กมีอันตรกิริยาต่อกันน้อยมากและไม่มีสนามแม่เหล็กรบกวนเนื่องจากอยู่ห่างกันมาก เราจึงพิจารณาว่าอะตอมเชิงแม่เหล็กอะตอมเดียวคือระบบเล็ก ๆ ที่เราจะพิจารณาส่วนอะตอมอื่น ๆ ของสารนี้จะประกอบกันเป็นแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิสัมบูรณ์ T

แต่ละอะตอมมีสถานะที่จะเป็นไปได้ 2 สถานะโดยอาจเป็นสถานะ(+)เมื่อโมเมนต์แม่เหล็กชี้ขึ้นหรือสถานะ(-)เมื่อโมเมนต์แม่เหล็กชี้ลงดูรูปที่ 5.6

ในสถานะ(+)โมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมขนานกับสนามแม่เหล็กและมี μ

$=\mu_o$ พลังงานแม่เหล็กที่สอดคล้องของอะตอมนี้มีค่า $E_+=-\mu_o B$ จากการแจกแจงแบบบัญญัติ(5.45)นั้น จะได้ความน่าจะเป็น P_+ ที่จะพบอะตอมในสถานะนี้มีค่าเป็น

$$P_+ = C\ e^{-(\beta E_+)} = C\ e^{(\beta\mu.B)} \qquad ....(5.49)$$



รูปที่ 5.6 อะตอมที่มีสปิน 1/2 สัมผัสกับแหล่งความร้อน A´ เมื่อโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมชี้ขึ้นพลังงานจะน้อยกว่าเมื่อตอนชี้ลง $2\mu_o B$ สอดคล้องกับพลังงานของแหล่งความร้อนจะเพิ่มขึ้น $2\mu_o B$ ทำให้แหล่งความร้อนมีสถานะเพิ่มขึ้น ดังนั้นสถานะการณ์ตอนที่โมเมนต์ชี้ขึ้นจะมีความน่าจะเป็นที่จะเกิดมากกว่าตอนที่โมเมนต์ชี้ลง

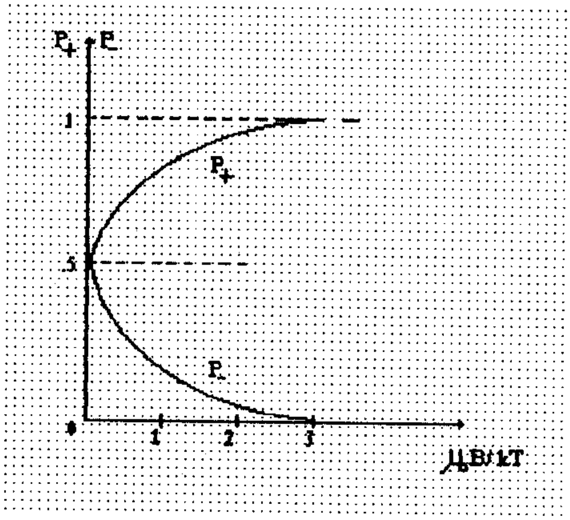
โดยที่ C คือค่าคงที่ของสัดส่วน และ $\beta=(kT)^{-1}$ ดังนั้นเมื่อสถานะมีพลังงานต่ำลงจะทำให้มีโอกาสพบสถานะนี้ของอะตอมเพิ่มขึ้น

ในสถานะ(−)โมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมชี้ตรงข้ามกับสนามแม่เหล็กโดยมี $\mu=\mu_o$ พลังงานแม่เหล็กที่สอดคล้องของอะตอมนี้มีค่า $E_-=+\mu_o B$ ความน่าจะเป็น P_- ที่จะพบอะตอมในสถานะนี้มีค่าเป็น

$$P_- = C\ e^{-(\beta E_-)} = C\ e^{(-\beta\mu.B)} \qquad ....(5.50)$$

นั่นคือเมื่อสถานะมีพลังงานเพิ่มขึ้นจะมีโอกาสพบอะตอมในสถานะนี้น้อยลง ดูรูปที่ 5.7

ค่าคงที่ C หาได้จากเงื่อนไขปรกติของความน่าจะเป็นที่จะพบอะตอม ณ ที่ใดที่หนึ่งก็ได้มีค่า 1 ดังนั้น



รูปที่ 5.7 ความน่าจะเป็น P_+ ที่โมเมนต์แม่เหล็ก μ_o ชี้ขนาน(และ P_- เมื่อชี้ตรงข้าม)กับสนามแม่เหล็ก B ที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T

$$P_+ + P_- = C[e^{(\beta\mu.B)} + e^{(-\beta\mu.B)}] = 1$$

หรือ

$$C = 1/[e^{(\beta\mu.B)} + e^{(-\beta\mu.B)}] \qquad \text{.........(5.51)}$$

ดังนั้นจะพบอะตอมอยู่ในสถานะ(+)มากกว่าซึ่งสถานะนี้โมเมนต์แม่เหล็กจะชี้ขนานกับสนามแม่เหล็ก B ดังนั้นค่าโมเมนต์แม่เหล็กเฉลี่ย μ_{ave} จึงชี้ในทิศเดียวกับสนามแม่เหล็ก B จากสมการ(5.49)และ(5.50)จะมีพารามิเตอร์ซึ่งแสดงลักษณะของการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กคือปริมาณ

$$w = \beta\mu_o B = \mu_o B/kT \qquad \text{..........(5.52)}$$

ซึ่งวัดอัตราส่วนของพลังงานแม่เหล็ก $\mu_o B$ กับพลังงานความร้อน kT ถ้า T มีค่ามาก(หมายถึง $w<<1$)ความน่าจะเป็นที่โมเมนต์แม่เหล็กจะขนานกับสนามแทบจะเท่ากับกรณีชี้ตรงข้ามซึ่งในกรณีนี้โมเมนต์แม่เหล็กจะมีโอกาสชี้ขึ้นหรือลงพอ ๆ กัน นั่นคือ $\mu_{ave}=0$ ในทางตรงข้ามถ้า T มีค่าน้อย(หมายถึงถ้า $w>>1$)ความน่าจะเป็นที่โมเมนต์แม่เหล็กจะชี้ขนานกับสนามแม่เหล็กจะมากกว่าชี้ตรงข้าม ในกรณีนี้ $\mu_{ave}=\mu_o$

จากที่กล่าวสรุปมานี้เราสามารถคำนวณหาค่าเฉลี่ย μ_{ave} ได้ดังนี้

$$\mu_{ave} = P_+(\mu_o) + P_-(-\mu_o)$$

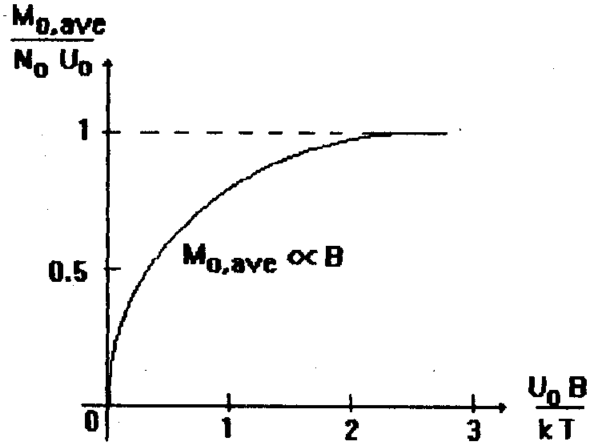
$$\mu_{ave} = \mu_o[e^{(\mu_o B)}-e^{(-\mu_o B)}]/[e^{(\mu_o B)}+e^{(-\mu_o B)}] \quad ..(5.53)$$
หรืออาจเขียนในรูป
$$\mu_{ave} = \mu_o \tanh (\mu_o B/kT) \quad ....(5.54)$$
โดยที่เราใช้นิยามของไฮเพอร์โบลิกแทนเจนต์(hyperbolic tangent)
$$\tanh w = (e^w - e^{-w})/(e^w + e^{-w}) \quad ....(5.55)$$
ดังนั้นโมเมนต์แม่เหล็กเฉลี่ยต่อปริมาตรของสารหรือการทำให้เป็นแม่เหล็ก(mag -netization)ในทิศสนามแม่เหล็กมีขนาด $M_{o,ave}$ จึงหาได้จาก
$$M_{o,ave} = N_o \mu_{ave} \quad ....(5.56)$$
เมื่อมี N_o อะตอมเชิงแม่เหล็กต่อปริมาตร

เราสามารถพิสูจน์ได้ง่าย ๆว่า μ_{ave} มีลักษณะตามที่เรากล่าวมาแล้วคือ ถ้า $w<<1$ จะได้
$$e^w = 1 + w + ... \quad \text{และ } e^{-w} = 1 - w + ...$$
ดังนั้น กรณี $w<<1$ จะได้
$$\tanh w = (1 + w + ...)-(1 - w + ...)/2 = w$$
ในทางตรงข้ามกรณี $w>>1$ จะได้ $e^w>>e^{-w}$ ดังนั้นกรณี $w>>1$ จะได้
$$\tanh w = 1$$
สมการ(5.54)จึงอธิบายว่า

กรณี $\mu_o B<<kT$, $\mu_{ave} = \mu_o(\mu_o B/kT)$ ....(5.57)

กรณี $\mu_o B>>kT$, $\mu_{ave} = \mu_o$ ....(5.58)

เมื่อ $\mu_o B<<kT$ ค่าของ μ_{ave} มีค่าค่อนข้างน้อย ดังนั้นตามสมการ(5.57) μ_{ave} จึงมีค่าน้อยกว่าค่าที่เป็นไปได้สูงสุด μ_o ด้วยอัตราส่วน $\mu_o B/kT$ ให้สังเกตุว่า μ_{ave} ในข้อจำกัดนี้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามแม่เหล็ก B และเป็นสัดส่วนผกผันกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ T เมื่อใช้สมการ(5.56)และ(5.57)จะได้ค่าของการทำให้เป็นแม่เหล็ก กรณี $\mu_o B<<kT$
$$M_{o,ave} = N_o \mu_{ave} = N_o\mu_o^2 B/(kT) = S_m B \quad ....(5.59)$$
เมื่อ S_m คือค่าคงที่ของสัดส่วนซึ่งไม่ขึ้นกับ B พารามิเตอร์ S_m นี้มีชื่อว่า*สภาพรับไว้ได้เชิงแม่เหล็ก*(magnetic susceptibility)ของสารนี้ สมการ(5.59)จึงให้ค่า S_m ในพจน์ของปริมาณเชิงไมโครสโคปิกเป็น
$$S_m = N_o\mu_o^2/(kT) \quad ....(5.60)$$
จะพบว่า S_m เป็นสัดส่วนผกผันกับอุณหภูมิสัมบูรณ์และนักวิทยาศาสตร์เรียกสมการนี้ว่า *กฎของคูรี*(Curie's law)



รูปที่ 5.8 ค่าของการทำให้เป็นแม่เหล็ก $M_{o,ave}$ ที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิสัมบูรณ์ T และสนามแม่เหล็ก B ของอะตอมเชิงแม่เหล็กที่มีสปิน 1/2 และโมเมนต์แม่เหล็ก μ_o โดยอันตรกิริยาระหว่างอะตอมมีน้อยมาก

เมื่อ $\mu_o B >> kT$ โมเมนต์แม่เหล็กเฉลี่ย μ_{ave} จะกลายเป็นค่าสูงสุดที่จะเป็นไปได้ μ_o โดยมีค่าของการทำให้เป็นแม่เหล็กที่คล้องจองคือ

กรณี $\mu_o B >> kT$, $M_{o,ave} = N_o \mu_o$ ....(5.61)

นี่คือค่าที่เป็นไปได้สูงสุด(การอิ่มตัว)และจะเห็นว่าไม่ขึ้นกับ B หรือ T ค่าของการทำให้เป็นแม่เหล็ก $M_{o,ave}$ ที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิสัมบูรณ์ T และสนามแม่เหล็ก B แสดงไว้ในรูป 5.8

สรุปท้ายบท

มีนิยามและสมการสำคัญที่ควรจำดังนี้

อุณหภูมิสัมบูรณ์ T *ของระบบแมโครสโคปิก* [หรือ พารามิเตอร์ $\beta = (kT)^{-1}$] นิยามว่า

$$(kT)^{-1} = \beta = \partial(\ln Z)/\partial E$$

โดยที่ Z(E) คือจำนวนสถานะที่ประกอบกันเป็นระบบในช่วงของพลังงานน้อย ๆ ระหว่าง E และ E+δE และ k คือค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์

เอนโทรปี S ของระบบใด ๆนิยามอยู่ในพจน์ของจำนวน Z สถานะที่ประกอบกันเป็นระบบนั้นตามความสัมพันธ์

$$S = k \ln Z$$

ดังนั้นเอนโทรปีจะบอกถึง การวัดลอการิทึมของจำนวนสถานะ หรือระดับการสุ่มของระบบนั้น

เอนโทรปีของระบบที่มีอุณหภูมิ T จะเพิ่มขึ้นเมื่อ ระบบนั้นดูดกลืนความร้อนปริมาณน้อย ๆ $d'Q$ หรือ

$$dS = d'Q / T$$

แหล่งควมร้อน หมายถึงระบบแมโครสโคปิกซึ่งมีขนาดใหญ่มากเมื่อเทียบกับระบบอื่น ๆ ที่มาเกี่ยวข้องจึงทำให้มีอุณหภูมิคงที่ไม่เปลี่ยนแม้เกิดอันตรกิริยาเชิงความร้อนกับระบบเหล่านั้น

ตัวประกอบโบลต์ซมันน์ คือตัวประกอบ $e^{-\beta E}$ ซึ่งมีพารามิเตอร์อุณหภูมิสัมบูรณ์ $\beta = (kT)^{-1}$ และ E คือพลังงาน

การแจกแจงแบบบัญญัติ(canonical distribution)คือการแจกแจงความน่าจะเป็น P_r ที่จะพบว่าระบบอยู่ในสถานะ r ซึ่งมีพลังงาน E_r ตามความสัมพันธ์

$$P_r \propto e^{-(\beta E_r)}$$

โดยมีพารามิเตอร์อุณหภูมิสัมบูรณ์ β ของแหล่งความร้อนกับระบบ ซึ่งอยู่ในภาวะสมดุลแล้ว

แบบฝึกหัด

1. แก๊สใด ๆ จำนวน 1 โมลที่อุณหภูมิห้อง และความดันบรรยากาศ 1.013×10^{5} N/m^{2} จากการทดลองพบว่าแก๊สจำนวนนี้มีปริมาตรประมาณ 24 ลิตร (หรือ 24×10^{3} cm^{3}) ให้ประมาณค่า kT ที่อุณหภูมิห้อง ให้คำตอบอยู่ในหน่วยจูล(J)และอิเล็กตรอนโวลต์(1eV = $1.60\times10^{[illegible]}$J)
2. พิจารณาระบบแมโครสโคปิกใด ๆ ที่อุณหภูมิห้อง
   2.1 ให้ใช้นิยามของอุณหภูมิสัมบูรณ์หาเปอร์เซ็นต์ที่เพิ่มขึ้นของจำนวนสถานะที่ประกอบกันเป็นระบบเมื่อระบบนี้มีพลังงานเพิ่มขึ้น 10^{-3} eV
   2.2 สมมุติว่าระบบดังกล่าวดูดกลืนโฟตอนตัวหนึ่งที่อยู่ในช่วงแสงตามองเห็น (ความยาวคลื่นประมาณ5×10^{-5} cm) ให้หาตัวประกอบที่ทำให้จำนวนสถานะของระบบมีค่าเพิ่มขึ้น
3. พิจารณาสารชนิดหนึ่งซึ่งบรรจุอะตอมเชิงแม่เหล็ก(magnetic atoms)ซึ่งมีสปิน 1/2 และมีโมเมนต์แม่เหล็กμ_{o}โดยที่โมเมนต์ดังกล่าวนี้เกิดจากอิเล็กตรอนที่เกินมาหรือขาดคู่ที่มีขนาดของโบร์แมกเนตรอน(Bohr magnetron) $\mu_{o} = 9.27 \times 10^{-24}$ J m^{2} / Wb ในการทดลองเกี่ยวกับการกระเจิง(scattering)จากอะตอมซึ่งมีสปินเป็นแบบโพลาไรส์(polarized)ในทิศทางที่กำหนดต้องผ่านสนามแม่เหล็ก B ที่มีค่าสูงและต้องลดอุณหภูมิของสารนี้ให้ต่ำลงเพื่อให้มีการเกิดขั้วหรือโพลาไรเซชัน(polarization)

   สนามแม่เหล็กที่มีค่าสูงซึ่งสามารถผลิตได้ในห้องปฏิบัติการมีค่าประมาณ 5 Wb / m^{2} ให้หาอุณหภูมิสัมบูรณ์ T ซึ่งต้องใช้เพื่อให้มีจำนวนโมเมนต์ของอะตอมชี้ขนานกับทิศของสนามมีค่าเป็น 3 เท่าของจำนวนโมเมนต์ที่ชี้ตรงกันข้ามกับทิศของสนาม ให้คำตอบอยู่ในพจน์ของอัตราส่วนของ T/T_{r} เมื่อ T_{r} คืออุณหภูมิห้อง
4. ในห้องวิจัยอนุภาคพื้นฐานและนิวเคลียร์ฟิสิกส์มักจะมีการทดลองเกี่ยวกับการกระเจิงในเป้าที่ประกอบด้วยโปรตอนซึ่งมักมีโพราไรซ์ในทิศทางที่กำหนดให้แต่ละโปรตอนมีสปิน 1/2 และ มีโมเมนต์แม่เหล็ก $\mu_{o} = 1.4 \times 10^{-26}$ J m^{2}/Wb สมมุติว่านักวิทยาศาสตร์พยายามที่จะใช้วิธีตามโจทย์ข้อที่แล้วโดยใช้ชิ้นพาราฟิน(paraffin)เป็นเป้า(ซึ่งมีโปรตอนอยู่จำนวนมาก)โดยผ่านสนามแม่เหล็กขนาด 5 Wb และทำให้เป้าเย็นลงสู่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T ให้หาว่าต้องให้อุณหภูมิสัมบูรณ์ T เป็นเท่าใดเมื่ออยู่ในภาวะสมดุลแล้วจะมีจำนวณ

โมเมนต์โปรตอนที่ชี้ขนานกับสนามแม่เหล็กมีค่าโตเป็น 3 เท่าของจำนวนโมเมนต์โปรตอนที่ชี้ตรงข้าม ให้หาคำตอบในพจน์ของอัตราส่วน T/T_r เมื่อ T_r คืออุณหภูมิห้อง

5. เมื่อระบบ A และ A′ สัมผัสกันเชิงความร้อน เอนโทรปีทั้งหมดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามสมการ(5.20a)หรือ $\Delta S+\Delta S' >=0$ ในภาวะสมดุลสุดท้ายจะเกิดขึ้นเมื่อระบบ A ดูดกลืนความร้อนบางส่วน $Q=\Delta E_{ave}$ ซึ่งสอดคล้องกับขณะที่มีเอนโทรปีทั้งหมด $S+S'$ ของระบบรวมมีค่าสูงสุด

สมมุติว่าระบบ A มีขนาดเล็กกว่า A′ ดังนั้น A′ จึงเป็นเหมือนแหล่งความร้อนซึ่งมีอุณหภูมิคงที่ T' ค่าหนึ่ง เอนโทรปีที่เปลี่ยนไป $\Delta S'$ ของ A′ จึงสามารถเขียนอยู่ในพจน์ของ ΔE_{ave} และ T' ให้แสดงว่าสมการ(5.20a) เมื่อนำมาใช้กับกรณีนี้จะได้ปริมาณ $E_{ave}-T'S$ (หรือ F)มีค่าลดลงและมีค่าต่ำสุดในภาวะสมดุล(ฟังก์ชัน F นี้เราเรียกว่า*"พลังงานอิสระเฮลมโฮลทซ์"* หรือ Helmholtz free energy ของระบบ A ที่อุณหภูมิคงที่ T')
