

ดังนั้น ในการสอบไล่ นักศึกษาจึงมีหน้าที่แสดงให้เห็นที่ประจักษ์ว่า นักศึกษามีความรู้และความเข้าใจในบทเรียนที่ได้ศึกษามาแล้วเป็นอย่างดี

การแสดงผลลัพธ์สุดท้ายในคำตอบโดยไม่แสดงวิธีทำหรือการแสดงการคำนวณโดยไม่อ้างสูตรหรือไม่แสดงวิธีแทนค่า อาจจะทำให้ผู้ตรวจข้อสอบเข้าใจว่าผู้ตอบไม่เข้าใจจริงในปัญหาข้อนั้น ซึ่งจะทำให้นักศึกษาเสียคะแนนไปทั้งหมดหรือบางส่วนได้

## หมายเหตุ

(1) ตามที่โจทย์กำหนดให้ใช้ตู้เย็นคาร์โนต์ทำงาน ในระหว่างอุณหภูมิคู่อึ่งที่ต้องการนั้น นับว่าได้ช่วยให้สามารถหาสัมประสิทธิ์ของสมรรถนะ เพื่อนำไปเทียบหาปริมาณพลังงานที่ไม่ทราบค่าได้ เนื่องจากเฉพาะวัฏจักรคาร์โนต์เท่านั้นที่ใช้สูตรนี้หาสัมประสิทธิ์ของสมรรถนะจากอุณหภูมิสัมบูรณ์ได้ โดยที่จะสามารถแสดงว่าอัตราส่วนระหว่างปริมาณความร้อนถ่ายเทเข้า-ออกที่อุณหภูมิคู่อึ่ง เทียบได้กับอัตราส่วนของอุณหภูมิตัมบูรณ์คู่อึ่ง ( $Q_2/Q_1 = T_2/T_1$ ) ดังนั้นแทนที่จะหาสัมประสิทธิ์ของสมรรถนะจากปริมาณความร้อนต่าง ๆ ก็จะได้จากอุณหภูมิตัมบูรณ์ ดังแสดงไว้ข้างต้น

ถ้าโจทย์กำหนดให้ใช้เครื่องยนต์ทั่ว ๆ ไปที่ไม่ใช่เครื่องยนต์คาร์โนต์ โจทย์อาจจะกำหนดสัมประสิทธิ์ของสมรรถนะหรือประสิทธิภาพของเครื่องยนต์นั้นมาให้ โดยที่ถ้าเป็นปัญหาเกี่ยวกับตู้เย็นหรือเครื่องสูบลมความร้อนจะพิจารณาจากสัมประสิทธิ์ของสมรรถนะ แต่ถ้าเป็นเครื่องยนต์ความร้อนจะพิจารณาประสิทธิภาพเชิงความร้อน หรือโจทย์อาจจะกำหนดค่าใดค่าหนึ่งนี้ของเครื่องยนต์โดยคิดเทียบจากค่าของวัฏจักรคาร์โนต์ เช่นโจทย์อาจจะกำหนดว่าตู้เย็นใบหนึ่งสามารถทำงานได้ถึงร้อยละ 65 ของตู้เย็นคาร์โนต์ที่ทำงานในระหว่างอุณหภูมิตัมบูรณ์เดียวกัน เป็นต้น

(2) การที่นำวัฏจักรคาร์โนต์มากล่าวอ้างอยู่เสมอ ๆ เนื่องจากวัฏจักรนี้มีลักษณะพิเศษหลายประการด้วยกัน ซึ่งนักศึกษาควรทราบเป็นอย่างดีว่าวัฏจักรนี้เป็นวัฏจักรที่ผันกลับได้ จึงมีได้ทั้งเครื่องยนต์ความร้อนคาร์โนต์ที่สามารถทำงานกลได้ เมื่อป้อนความร้อนเข้าไปจากแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิสูง ซึ่งยังคงมีความร้อนส่วนหนึ่งที่ไม่อาจกลายเป็นงานกลได้ และจะต้องสูญเสียไปที่แหล่งความร้อนอีกแหล่งหนึ่งที่อุณหภูมิต่ำ ตามหลักเอนโทรปีหรือกฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์ และจะมีตู้เย็นคาร์โนต์ที่เป็นวัฏจักรทวนคาร์โนต์ซึ่งสามารถลดความร้อนจากแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิต่ำ โดยอาศัยงานกระทำจากภายนอก เพื่อที่ความร้อนนั้นจะไหลไปยังแหล่งที่อุณหภูมิสูงกว่าได้ โดยไม่ขัดกับหลักเอนโทรปีหรือกฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์

การที่วัฏจักรคาร์โนต์เป็นวัฏจักรที่ผันกลับได้เช่นนี้ จะสามารถแสดงได้ว่ามีประสิทธิภาพสูงกว่าวัฏจักรทั่วไปด้วย

อีกประการหนึ่ง โดยที่อาจหาประสิทธิภาพและสัมประสิทธิ์ของสมรรถนะสำหรับวัฏจักรคาร์โนต์ได้ จากความสัมพันธ์ของอุณหภูมิสัมบูรณ์ของแหล่งความร้อนคู่ที่วัฏจักรนี้ทำงาน จึงทำให้วัฏจักรนี้ไม่ขึ้นกับชนิดของสารทำงาน นั่นคือ ไม่ว่าจะใช้สารใดจะได้ผลไม่เปลี่ยนแปลงถ้าเปรียบเทียบการทำงานในระหว่างอุณหภูมิคู่เดียวกัน

**ข้อสอบ 5** น้ำ 10 กก. ที่  $20^{\circ}\text{C}$ . ผสมกับน้ำแข็งที่  $-5^{\circ}\text{C}$ . มวล 2 กก. ภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศจนกระทั่งน้ำและน้ำแข็งสมดุลซึ่งกันและกัน จงหาเอนโทรปีที่เปลี่ยนไปทั้งหมด กำหนด - ความร้อนจำเพาะของน้ำเท่ากับ  $4.18 \times 10^3$  จูล/กก.-องศา, ความร้อนจำเพาะของน้ำแข็งเท่ากับ  $2.09 \times 10^3$  จูล/กก.-องศา, และความร้อนของการหลอมเหลว เท่ากับ  $3.34 \times 10^5$  จูล/กก. (10 คะแนน)

**แนะแนว 5** กระบวนการในปัญหาข้อนี้นับว่าเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ ซึ่งเป็นกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ เนื่องจากความร้อนจะไหลจากแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิสูงไปยังแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าเสมอ ซึ่งนักศึกษาทราบเป็นอย่างดีแล้วว่า จะมีความร้อนไหลถ่ายเทต่อเมื่อมีระดับอุณหภูมิแตกต่างกัน โดยในกรณีนี้ น้ำ 10 กก.ที่  $20^{\circ}\text{C}$ . จะคายความร้อนไปให้กับน้ำแข็ง 2 กก.ที่  $-5^{\circ}\text{C}$ . เมื่อนำมาผสมกันจึงทำให้เกิดการไหลของความร้อนขึ้นได้ จนในที่สุดถึงจุดสมดุลจึงจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้นอีกต่อไป นั่นคือ วัตถุทั้งสองมีระดับอุณหภูมิเท่ากัน และการสมดุลนี้เรียกว่าเป็นการสมดุลเชิงความร้อน

ก่อนอื่นนักศึกษาควรพิจารณาว่า เมื่อถึงจุดสมดุลแล้วนั้น น้ำทั้งสองปริมาณนี้จะมีอุณหภูมิเท่าใด เพราะการคำนวณหาเอนโทรปีทีเปลี่ยนไปจะต้องใช้ความสัมพันธ์  $dS = d'Q/T$  ซึ่งจะต้องหาว่ามีความร้อนถ่ายเทเข้า-ออกเป็นปริมาณเท่าใดที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ

โดยการเปรียบเทียบปริมาณความร้อนที่น้ำ 10 กก.ที่  $20^{\circ}\text{C}$ . คายออกให้กับน้ำแข็ง 2 กก.ที่  $-5^{\circ}\text{C}$ . จะต้องเท่ากับปริมาณความร้อนที่น้ำแข็งรับไปด้วย ซึ่งปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทจะหาได้จากความสัมพันธ์  $d'Q = mc dT$  ดังนี้

ความร้อนลด = ความร้อนเพิ่ม

$$- m_1 c_1 (T_m - T_1) = m_2 c_2 (T_0 - T_2) + m_2 \ell_{12} + m_2 c_1 (T_m - T_0)$$

โดยที่

$m_1$  = มวลของน้ำ 10 กก.,  $c_1$  = ความร้อนจำเพาะของน้ำ,  $T_1$  = อุณหภูมิของน้ำ

$m_2$  = มวลน้ำแข็ง 2 กก.,  $c_2$  = ความร้อนจำเพาะน้ำแข็ง,  $T_2$  = อุณหภูมิของน้ำแข็ง

และ  $T_m$  = อุณหภูมิผสมสุดท้ายที่สภาวะสมดุล,  $T_0$  = อุณหภูมิของน้ำแข็งที่  $0^\circ\text{C}$ . (273 เคลวิน)

ทั้งนี้ นักศึกษาจะต้องคำนึงถึงการถ่ายเทความร้อน ตามขั้นตอนของการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิต่าง ๆ ให้ครบถ้วน และจะต้องใช้เครื่องหมายให้ถูกต้อง สำหรับความร้อนลด (คายออก) จะต้อง มีเครื่องหมายลบ แต่สำหรับความร้อนเพิ่ม (ได้รับ) จะมีเครื่องหมายบวก

ทางด้านความร้อนลดจากน้ำ 10 กก. ที่  $20^\circ\text{C}$ . จะมีเพียงพจน์เดียวซึ่งเท่ากับมวลคูณด้วยความร้อนจำเพาะ และอุณหภูมิต่างที่เปลี่ยนไป โดยให้อุณหภูมิสุดท้ายตั้งและลบออกเสียด้วยอุณหภูมิมเริ่มต้น

ส่วนทางด้านความร้อนเพิ่มของน้ำแข็ง 2 กก. ที่  $-5^\circ\text{C}$ . จะกลายเป็นน้ำที่มีอุณหภูมิสูงขึ้นถึงอุณหภูมิผสมสุดท้าย โดยพิจารณาจากปริมาณน้ำที่นำมาผสมกับน้ำแข็งจะเห็นว่า น้ำนั้นมีมวลมากกว่าหลายเท่าและมีอุณหภูมิสูงกว่าของน้ำแข็งมาก ดังนั้น จะทำให้น้ำแข็งละลายกลายเป็นน้ำได้ในที่สุด จากน้ำแข็งที่  $-5^\circ\text{C}$ . กลายเป็นน้ำแข็งที่  $0^\circ\text{C}$ . และเปลี่ยนสถานะโดยความร้อนปริมาณหนึ่งจนกลายเป็นน้ำที่  $0^\circ\text{C}$ . จากนั้นจะมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงอุณหภูมิสุดท้ายคือ อุณหภูมิผสม จึงมีความร้อนที่รับมา 3 ปริมาณด้วยกัน ดังนี้

ปริมาณความร้อนที่จะทำให้ น้ำแข็ง 2 กก. ที่  $-5^\circ\text{C}$ . กลายเป็นน้ำแข็งที่  $0^\circ\text{C}$ . เท่ากับมวลคูณด้วยความร้อนจำเพาะของน้ำแข็งและอุณหภูมิต่างที่เปลี่ยนไป

ความร้อนอีกปริมาณหนึ่งที่น้ำแข็งจาก  $0^\circ\text{C}$ . กลายเป็นน้ำที่  $0^\circ\text{C}$ . จะเท่ากับความร้อนของการเปลี่ยนสถานะต่อมวลคูณกับมวลของน้ำแข็งทั้งหมด

และอีกปริมาณหนึ่งทำให้น้ำที่  $0^\circ\text{C}$ . มีอุณหภูมิสูงขึ้นถึงอุณหภูมิผสมสุดท้ายเท่ากับมวลของน้ำนี้ คูณด้วยความร้อนจำเพาะของน้ำและอุณหภูมิต่างที่เพิ่มขึ้น

โดยการแทนค่าลงในสมการข้างต้นจะหาอุณหภูมิผสมสุดท้ายได้ดังนี้

$$- 10 \times 4.18 \times 10^3 (T_m - 20) = 2 \times 2.09 \times 10^3 (0 + 5) + 2 \times 3.34 \times 10^5 + 2 \times 4.18 \times 10^3 (T_m - 0)$$

$$T_m = 2.93^\circ\text{C} = 275.93 \text{ เคลวิน}$$

ต่อจากนี้ก็หาเอนโทรปีเปลี่ยนไปเนื่องจากมีความร้อนถ่ายเทที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยความสัมพันธ์ดังกล่าวแล้วข้างต้น ถึงแม้ว่าความสัมพันธ์นี้ได้มาจากการพิจารณากระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ก็ตาม แต่เนื่องจากเอนโทรปีเป็นฟังก์ชันของสภาวะ ซึ่งไม่ขึ้นกับชนิดของ

กระบวนการ ถ้าพิจารณาว่าการเปลี่ยนแปลงในปัญหานี้เกิดขึ้นทีละเล็กทีละน้อย ทำให้ระบบอยู่ในสภาวะสมดุลตลอดเวลา จะสามารถหาค่าเอนโทรปีที่เปลี่ยนไปตามความสัมพันธ์นี้ได้

เอนโทรปีที่เปลี่ยนไปของน้ำ 10 กก. ที่ 20°C. กลายเป็นน้ำที่ 2.93°C. คือ  $dS_1 = m_1 c_1 dT/T = m_1 c_1 \ln(T_m/T_1)$  โดยการแทนค่า สำหรับอุณหภูมิตั้งแต่ 20°C ถึง 2.93°C จะต้องมีเป็นอุณหภูมิตั้งแต่ 20°C ถึง 2.93°C เท่านั้นจึงได้  $dS_1 = 10 \times 4.18 \times 10^3 \ln 0.938 = -10 \times 4.18 \times 10^3 \times 0.063 \text{ J/K}$

เอนโทรปีที่เปลี่ยนไปของน้ำแข็ง 2 กก. ที่ -5°C. กลายเป็นน้ำแข็งที่ 0°C. คือ  $dS_2 = m_2 c_2 dT/T = m_2 c_2 \ln(T_0/T_2)$  และเอนโทรปีที่เปลี่ยนไปจากน้ำแข็งที่ 0°C. กลายเป็นน้ำที่ 0°C. อีก  $m_2 l_{12}/T_0$  รวมกับที่เปลี่ยนไปจากน้ำที่ 0°C. จนมีอุณหภูมิตั้งแต่ 0°C ถึง 2.93°C คือ  $m_2 c_1 \ln(T_m/T_0)$  ดังนั้นโดยการแทนค่าจะได้

$$dS_2 = 2 \times 2.09 \times 10^3 \ln 1.018 + \frac{2 \times 3.34 \times 10^5}{273} + 2 \times 4.18 \times 10^3 \ln 1.011$$

$$= 4.18 \times 10^3 \times 0.0198 + 2.44 \times 10^3 + 2 \times 4.18 \times 10^3 \times 0.009 \text{ J/K}$$

เมื่อหาเอนโทรปีที่เปลี่ยนไปทั้งหมด จะได้

$$dS_1 + dS_2 = 2.19 \times 10^3 \text{ จูล/เคลวิน}$$

ซึ่งไม่มีเครื่องหมายติดลบ นั่นคือ เอนโทรปีของระบบที่ประกอบด้วยส่วนผสมของน้ำและน้ำแข็งนี้เพิ่มขึ้นในกระบวนการที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ หรือกล่าวได้ว่าเอนโทรปีของ “เอกภพ” (ซึ่งหมายถึงส่วนประกอบทั้งหมด) เพิ่มขึ้นในกระบวนการนี้

การตอบปัญหานี้อาจจะดูเหมือนว่ายุงยากมาก แต่แท้ที่จริงแล้วเป็นเพียงการบวกคูณและหารกันแบบง่าย ๆ เท่านั้น นอกจากการหาค่าลอการิทึมเท่านั้นที่ต้องเปิดตารางเพื่อหาค่าที่แน่นอน อย่างไรก็ตามถ้านักศึกษาสามารถหาค่าความสัมพันธ์ของปริมาณต่าง ๆ ได้อย่างถูกต้องซึ่งถ้าหากสมมติตัวที่ไม่ทราบค่าไปพลาง ๆ ก่อนที่จะหาค่าได้ และนำไปแทนค่าในตอนสุดท้ายก็จะช่วยให้การคำนวณรวดเร็วขึ้นมาก ทั้งยังช่วยให้สามารถตรวจทานหาที่ผิดในภายหลังได้ง่ายด้วย

อีกประการหนึ่ง ถ้าไม่ต้องการคำตอบที่ละเอียดเท่าใดนักก็สามารถทำได้โดยพิจารณาเฉพาะเลขที่มีนัยสำคัญเท่านั้น แต่ต้องระมัดระวังด้วยว่าจะต้องไม่ปัดเลขจำนวนน้อย ๆ ทั่วไปเสียหมด ดังที่นักศึกษาบางคนอาจจะเห็นตัวเลขลอการิทึมใกล้เคียงกับ 1 ไปเกือบทั้งนั้นจึงปัดเป็นศูนย์เสียเพราะค่าของลอการิทึมสำหรับ 1 คือ 0 โดยไม่ทันได้คิดว่าผลลัพธ์จะต้องเป็นเลขหลักพันอย่างน้อยในที่นี่ เพราะจะต้องคูณด้วย  $10^3$  อีกครั้งหนึ่ง ดังนั้น เมื่อค่าลอการิทึมเป็น

0.009 หรือ 0.01 ก็จะมีค่าเป็น 9 หรือ 10 ซึ่งมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ เมื่อเทียบกับเลขจำนวนพันได้ และเมื่อปัดตัวเลขจำนวนน้อยเหล่านี้ทิ้งไปจะได้คำตอบโดยประมาณเป็น  $2.44 \times 10^3$  จูล/เคลวิน นับว่าต่างไปจากคำตอบที่คำนวณไว้แล้วข้างต้นกว่าร้อยละ 10 จึงทำให้ผิดพลาดไปมากพอควร

ในการสอบไล่โดยทั่วไปที่มหาวิทยาลัยนี้ จะไม่อนุญาตให้นักศึกษานำอุปกรณ์อื่นใดเข้าห้องสอบนอกจากที่จำเป็น เช่น ดินสอ ปากกา ยางลบ และไม้บรรทัดเท่านั้น นักศึกษาจะไม่ได้รับอนุญาตให้นำเครื่องคิดเลขหรือตารางคำนวณใด ๆ ติดตัวเข้าไปในห้องสอบด้วยเป็นอันขาด ทั้งนี้ เพื่อป้องกันความสับสนและเพื่อความ เป็นระเบียบเรียบร้อยในการดูแลและปฏิบัติงานของกรรมการควบคุมการสอบ เนื่องจากนักศึกษาจะต้องสอบพร้อมกันเป็นจำนวนมาก ในหลายกระบวนวิชา จึงอาจจะเกิดการลักลั่นขึ้นได้ ดังนั้น สำหรับกระบวนวิชาคำนวณที่ต้องใช้ตารางหรือคู่มือใด ๆ ประกอบด้วย นักศึกษาจะได้รับแจกตารางและค่าคงที่ต่าง ๆ ที่จำเป็นในการแทนค่า เพื่อหาผลลัพธ์สุดท้ายของแต่ละปัญหาแบบข้างท้ายข้อสอบทุกครั้ง นักศึกษาจึงไม่จำเป็นต้องจดจำตัวเลขหรือค่าคงที่ต่าง ๆ หรือนำบันทึกย่อสำหรับสูตรและค่าเหล่านี้เข้าไปในระหว่างการสอบไล่ ซึ่งจะทำให้ให้นักศึกษาถูกลงโทษทุจริตในการสอบถึงขั้นร้ายแรงได้ แต่ถ้าหากนักศึกษาสามารถจดจำตัวเลขที่น่าสนใจหรือค่าคงที่ต่าง ๆ ไว้บ้าง จะเป็นประโยชน์แก่ตัวนักศึกษาเองในกรณีที่จำเป็นต้องใช้ตัวเลขเหล่านี้ต่อไปในภายหลัง

ข้อผิดพลาดที่สำคัญในการคำนวณสำหรับปัญหาข้อนี้ที่จะต้องย้ำเพิ่มเติมอีกก็คือ นักศึกษาจะหาปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนไปทั้งหมดจนสำเร็จเรียบร้อยแล้ว จึงนำมาหารด้วยอุณหภูมิในการหาเอนโทรปีของส่วนประกอบต่าง ๆ ที่เปลี่ยนไปจาก  $ds = d'Q/T$  ซึ่งนักศึกษาราบความสัมพันธ์นี้ได้อยู่แล้ว แต่นำไปใช้ไม่ถูกวิธี

ถ้าเป็นการเปลี่ยนแปลงในขณะที่อุณหภูมิคงที่ เช่น การเปลี่ยนแปลงสถานะและกระบวนการไอโซเทอร์มัลก็จะหาปริมาณความร้อนที่เพิ่มขึ้นหรือลดลงในขณะนั้นหารด้วยอุณหภูมิสัมบูรณ์คงที่ได้ทันที ดังในช่วงที่น้ำแข็ง 2 กก. ที่  $0^{\circ}\text{C}$ . ละลายกลายเป็นน้ำที่  $0^{\circ}\text{C}$ . (อุณหภูมิเดียวกัน) จึงหาเอนโทรปีที่เปลี่ยนไปได้จากปริมาณความร้อนที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะนี้ทั้งหมด หารด้วยอุณหภูมิมขณะที่เปลี่ยนสถานะซึ่งเป็น  $0^{\circ}\text{C}$ . แต่จะต้องไม่ผลิผลามหารด้วย 0 ลงไปในทันที ดังเช่นที่มีนักศึกษาจำนวนไม่น้อยตอบมา ซึ่งทำให้หาค่าไม่ได้ แท้ที่จริงแล้วนักศึกษาจะต้องหารด้วยอุณหภูมिसัมบูรณ์เท่านั้น ซึ่งเท่ากับ 273 เคลวิน

ส่วนการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในขณะที่อุณหภูมิก็กเปลี่ยนไปด้วยนั้น ถ้านักศึกษาหาปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนไปทั้งหมดเสียก่อนแล้ว นักศึกษาจะประสบปัญหาเนื่องจากไม่ทราบว่า จะใช้อุณหภูมิใดไปหาร เพราะอุณหภูมิก็กเปลี่ยนจากอุณหภูมิก็กเริ่มต้นจนถึงอุณหภูมิก็กสุดท้าย

ในแต่ละช่วงอาจแตกต่างกัน ดังนั้น จะต้องใช้วิธีอินทิเกรชันจากจุดเริ่มต้นจนถึงจุดสุดท้าย โดยจะต้องหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความร้อนกับอุณหภูมิให้ได้เสียก่อน ดังแสดงไว้ในการคำนวณข้างต้นแล้ว สำหรับการเปลี่ยนแปลงในช่วงต่าง ๆ ยกเว้นการเปลี่ยนสถานะ

เพื่อป้องกันการหลงลืมและเพื่อให้สื่อความเข้าใจได้เป็นอย่างดี นักศึกษาอาจแสดงแผนกระบวนการเปลี่ยนแปลง ตามขั้นตอนโดยลำดับก่อนลงมือคำนวณใด ๆ เป็นอันดับแรก ดังเช่นตามโจทย์ที่กำหนดข้างต้นอาจเขียนได้ว่า

$$\begin{array}{ccccccc} \text{น้ำ} & + & \text{น้ำแข็ง} & \longrightarrow & \text{น้ำ} & + & (\text{น้ำแข็ง} \longrightarrow \text{น้ำแข็ง} \longrightarrow \text{น้ำ} \longrightarrow \text{น้ำ}) \\ 10 \text{ kg.}, 20^\circ\text{C} & & 2 \text{ kg.}, -5^\circ\text{C} & & 10 \text{ kg.}, T_m & & 2 \text{ kg.}, -5^\circ\text{C} \quad 0^\circ\text{C} \quad 0^\circ\text{C} \quad T_m \end{array}$$

และอาจเขียนสูตรสำหรับหาปริมาณความร้อนและเอนโทรปีที่เปลี่ยนไป กำกับไว้ในแต่ละขั้นตอนด้วยก็ได้ ทั้งนี้เพื่อให้สามารถแทนค่าต่าง ๆ ถูกต้อง โดยเฉพาะค่าความร้อนจำเพาะของสาร ในสถานะที่ต่างกันจะแตกต่างกัน ถึงแม้ที่อุณหภูมิต่างกันก็ยังไม่เท่ากันด้วย แต่ในที่นี้โจทย์ไม่ได้ระบุมาและอาจถือว่าความจุความร้อนเป็นค่าคงที่ได้โดยไม่ผิดพลาดเท่าใดนัก นอกจากนี้ยังจะช่วยให้การกำหนดขีดจำกัดล่างและขีดจำกัดบนในการอินทิเกรตจากจุดเริ่มต้นที่อุณหภูมิหนึ่งไปยังจุดสุดท้ายที่อีกอุณหภูมิหนึ่งได้อย่างแม่นยำ

ในการให้คะแนนสำหรับปัญหาข้อนี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 5 ตอน ๆ ละ 2 คะแนน สำหรับการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีที่ทั้งหมดที่มีอยู่ 5 ช่วงด้วยกัน ถ้าหากนักศึกษาสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้อย่างถูกต้อง และแทนค่าให้สอดคล้องกันในแต่ละตอนก็จะได้คะแนนไปแล้วครึ่งหนึ่ง เมื่อกำหนดหาผลลัพธ์ได้ตัวเลขที่มีหน่วยครบถ้วนสมบูรณ์ จะได้คะแนนเต็มโดยไม่ถูกหักคะแนนเลย

**ข้อสอบ 6** จงหาเอนโทรปีที่เปลี่ยนไปของระบบที่ประกอบด้วยอนุภาค 6 ตัว ซึ่งเหมือนกันทุกประการและสามารถอยู่ในสภาวะพลังงานใด ๆ ได้โดยไม่จำกัดจำนวน กำหนดพลังงานทั้งหมดของระบบเดิมเป็น  $7\varepsilon$  และดับพลังงานทั้งหมดมี 7 ระดับ ห่างกันเท่า ๆ กัน และแต่ละระดับสามารถแตกออกได้อีกระดับละ 3 สภาวะพลังงาน แต่ในภายหลังระบบมีระดับพลังงานเพิ่มขึ้นอีก 1 ระดับ รวมเป็น 8 ระดับ และทำให้พลังงานทั้งหมดของระบบกลายเป็น  $7\varepsilon$

(10 คะแนน)

**แนะแนว 6** ระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคซึ่งเหมือนกันทุกประการและสามารถกระจายไปตามสภาวะพลังงานต่าง ๆ ได้ไม่จำกัดจำนวนและสภาวะ จะเป็นไปตามหลักสถิติของโบส-

ไอน์สไตน์ ซึ่งในระดับใด ๆ  $j$  ที่อาจแตกออกได้อีก  $g_j$  สภาวะ และมีจำนวนอนุภาคในระดับนี้  $N_j$  ตัว จะมีจำนวนรูปแบบของการกระจายเรียกว่า “ความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์” ของระดับใด ๆ คือ

$$w_j = \frac{g_j((g_j + N_j - 1)!) }{g_j! N_j!} \quad \text{หรือ} \quad w_j = \frac{(g_j + N_j - 1)!}{(g_j - 1)! N_j!}$$

ในขณะที่อนุภาคกระจายกันไปตามรูปแบบใดรูปแบบหนึ่งภายในระดับหนึ่ง สำหรับระดับอื่น ๆ ก็อาจจะเป็นไปตามรูปแบบใดรูปแบบหนึ่ง ตามความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระดับนั้น ๆ ได้ ดังนั้น ความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระดับหนึ่งไม่ขึ้นกับของระดับอื่นใด จึงได้ว่า ความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ทั้งหมดของสภาวะมหภาคหนึ่ง คือ

$$W_k = \prod_j \frac{(g_j + N_j - 1)!}{(g_j - 1)! N_j!} = \prod_j w_j$$

สำหรับระบบที่มีอนุภาค 6 ตัว และพลังงานทั้งหมดของระบบเดิมเป็น  $6\epsilon$  โดยมีระดับพลังงานเดิมเป็น 7 ระดับ ซึ่งแต่ละระดับนั้นสามารถแตกออกได้อีกสามสภาวะ ซึ่งเรียกว่า “สภาพซ้อนสถานะ” เท่ากับ 3 ดังนั้น เพื่อให้การกระจายของอนุภาคไปตามระดับต่าง ๆ โดยที่ระบบมีพลังงานทั้งหมดเป็น  $6\epsilon$  แล้ว อนุภาคตัวหนึ่งอาจอยู่ในระดับ 6 ที่มีพลังงาน  $6\epsilon$  และอนุภาคอีกห้าตัวอยู่ในระดับต่ำสุดที่มีพลังงานเป็นศูนย์ หรืออาจจะเป็นอีกรูปแบบหนึ่งที่มีอนุภาคตัวหนึ่งอยู่ในระดับ 5 และอีกตัวหนึ่งอยู่ในระดับ 1 ส่วนที่เหลืออีกสี่ตัวอยู่ในระดับ 0 หรืออาจกระจายกันไปได้อีกหลายรูปแบบดังแสดงไว้ในรูปที่ 1(ก) แต่ละรูปแบบจะมีความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์แตกต่างกัน โดยที่สภาวะมหภาคแรก  $k = 1$  จะได้ว่า

$$W_1 = \frac{(3+1-1)!}{(3-1)!1!} \cdot \frac{(3+5-1)!}{(3-1)!5!} = 63$$

เมื่อพิจารณาที่สภาวะมหภาคอื่น ๆ อีก จะได้ความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ตามที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 1(ก) ดังนั้น เมื่อนำมารวมกันทั้งหมดจะเป็นจำนวนสภาวะจุลภาคที่เป็นได้ของระบบหรือความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบ ดังนี้

$$\Omega = \sum_k W_k = 1532$$

ถ้าระบบมีการเปลี่ยนแปลงไปจนทำให้อนุภาคสามารถอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นอีก 1 ระดับ และพลังงานทั้งหมดของระบบเป็น  $7\epsilon$  จะได้รูปแบบการกระจายของอนุภาคดังแสดงไว้ในรูปที่ 1(ข) โดยมีระดับพลังงานเป็นแปดระดับ โดยที่แต่ละระดับสามารถแตกออกได้อีกสามสภาวะ หรือมีสภาพซ้อนสถานะเท่ากับ 3 (ไม่ได้แสดงไว้ในรูป) ดังนั้น เพื่อให้การกระจายอนุภาคไปตามระดับพลังงานต่าง ๆ แล้วทำให้พลังงานรวมของระบบในแต่ละรูปแบบ

เป็น  $7e$  ก็อาจจะมือนุภาคตัวหนึ่งอยู่ที่ระดับ 7 ที่มีพลังงาน  $7e$  ส่วนอนุภาคตัวอื่น ๆ อีกห้าตัวที่เหลือ จะต้องไปอยู่ในระดับต่ำสุดที่มีพลังงานเป็นศูนย์ หรืออีกรูปแบบหนึ่งอาจจะมือนุภาคตัวหนึ่งอยู่ในระดับ 6 อีกตัวหนึ่งอยู่ในระดับ 1 และอีกสี่ตัวอยู่ในระดับ 0 หรืออาจจะกระจายกันไปได้อีกหลายรูปแบบรวมทั้งหมด 15 รูปแบบ แต่ละรูปแบบจะมีความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์แตกต่างกัน ดังที่สภาวะมหภาคแรก  $k = 1$  คือ

$$W_1 = \frac{(3+1-1)!}{(3-1)!1!} \cdot \frac{(3+5-1)!}{(3-1)!5!} = 3 \times 21 = 63$$

	k = 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
$\epsilon_j/\epsilon = 6$			1												N = 6
5				1											U = 6e
4					1	1									$\Omega = 1532$
3							2	1	1						$g_j = 3$
2					1			1		3	2	1			
1				1		2		1	3		2	4	6		
0			5	4	4	3	4	3	2	3	2	1			
$W_k =$	63	135	135	180	270	180	100	216	135	28					

	k = 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
$\epsilon_j/\epsilon = 7$	1														N = 6
6		1													U = 7e
5			1	1											$\Omega = 2340$
4					1	1	1								$g_j = 3$
3							1	1	1	1			2		
2				1		1		1		2	2	3	1	1	
1		1	2		3	1		2	4		3	1		5	
0	5	4	3	4	2	3	4	2	1	3	1	2	3		
$W_k =$	63	135	180	135	180	270	135	324	135	180	180	180	180	63	

รูปที่ 1 (ก) รูปแบบการกระจายของอนุภาค 6 ตัว ตามหลักสถิติของโบส-ไอน์สไตน์ สำหรับกรณีที่พลังงานทั้งหมดเป็น  $6e$

(ข) รูปแบบของ (ก) เมื่อพลังงานทั้งหมดเป็น  $7e$



เมื่อพิจารณาทุกสภาวะมหภาคที่เป็นไปได้ดังแสดงไว้ในรูปที่ 1(ข) รวมกันทั้งหมดเพื่อหาความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบ จะได้  $\Omega = \sum_k W_k = 2340$

เอนโทรปีของระบบตามความสัมพันธ์  $S = k_B \ln \Omega$  จะได้ว่า เอนโทรปีที่เปลี่ยนไปคือ  $dS = k_B \ln \frac{2340}{1532} = k_B \ln 1.53 = 0.425 k_B$  เมื่อ  $k_B$  คือค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์

ในการตอบปัญหานี้ นักศึกษาจะต้องพิจารณาก่อนว่า ระบบที่กำหนดให้เป็นไปตามหลักสถิติใด จะได้เลือกใช้สูตรสำหรับหาความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ หรือฟังก์ชันของการแจกแจงแบบใดแบบหนึ่งถ้าจำเป็นต้องหาด้วย ซึ่งสำหรับระบบที่มีอนุภาคเหมือนกันทุกประการ อาจจะเป็นไปตามหลักสถิติของโบส-ไอน์สไตน์ หรือของเฟอร์มี-ดิแรก แต่ไม่ใช่ของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์อย่างแน่นอน เพราะถ้าเป็นไปตามหลักนี้จะต้องมีอนุภาคไม่เหมือนกันเลย ดังนั้น จะต้องเลือกว่าเป็นแบบใดในสองแบบแรกเท่านั้น

เนื่องจากการกำหนดว่าอนุภาคสามารถกระจายไปในสภาวะพลังงานต่าง ๆ ได้อย่างไม่จำกัด จึงไม่ใช่แบบของเฟอร์มี-ดิแรก เพราะถ้าเป็นไปตามหลักนี้จะถูกจำกัดโดยหลักกีดกันเพาลี ซึ่งอนุภาคจะอยู่ในสภาวะพลังงานเดียวกันมากกว่า 1 ตัว ไม่ได้ นั่นคือปัญหานี้จะต้องพิจารณาตามหลักของโบส-ไอน์สไตน์

อย่างไรก็ตาม นักศึกษาอาจจะหารูปแบบของการกระจายเองได้ โดยไม่จำเป็นต้องอาศัยสูตรตามหลักสถิติใด หรือไม่จำเป็นต้องท่องจำไว้ เพียงแต่อาศัยความเข้าใจในหลักการเบื้องต้นให้ดี ดังในกรณีนี้ถ้าสมมติว่าจำนวนสภาวะที่อนุภาคอาจเป็นไปได้  $g_j$  สภาวะ เมื่ออนุภาคตัวแรกอาจไปอยู่ในสภาวะใดสภาวะหนึ่งแล้ว อนุภาคที่เหลือ  $N_j - 1$  ตัวก็อาจไปอยู่ในสภาวะเดียวกันหรือในสภาวะอื่น ๆ ได้ แต่การสลับอนุภาคหรือสลับสภาวะจะไม่ทำให้รูปแบบแตกต่างกัน จึงมีจำนวนรูปแบบของการกระจายคือ

$$w_j = \frac{g_j!(g_j + N_j - 1)!}{g_j! N_j!}$$

เมื่อพิจารณาจากการจัดระดับพลังงานตามพลังงานทั้งหมดของระบบ ดังในกรณีนี้จะมีอนุภาคอยู่ในระดับต่ำสุดถึงระดับ 6 และ 7 สำหรับพลังงานทั้งหมดเป็น  $6e$  และ  $7e$  ตามลำดับ ซึ่งจะต้องแจกแจงออกไปให้ครบเท่าที่จะเป็นไปได้ ดังจะเห็นว่าในกรณีแรกมีสภาวะมหภาคทั้งหมด 11 สภาวะ แต่ในกรณีหลังมีทั้งหมด 14 สภาวะแล้ว จะต้องหาต่อไปว่า แต่ละสภาวะมหภาคมีจำนวนความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ ตามความสัมพันธ์ข้างต้นเท่าใด เนื่องจากแต่ละระดับพลังงานสามารถแตกออกได้อีกระดับละสามสภาวะซ้อนสถานะ ( $g_j = 3$ )

วิธีที่จะช่วยให้สามารถหาจำนวนสภาวะมหภาคได้อย่างครบถ้วน จำเป็นที่จะต้องสร้างตารางประกอบด้วย ดังแสดงไว้ในรูปที่ 1 ซึ่งนักศึกษาจะต้องฝึกฝนการแจกแจงจำนวนอนุภาคไปตามระดับต่าง ๆ ให้ตรงกับข้อกำหนดทั้งหลายไว้บ้าง เพื่อที่จะได้ไม่ผิดพลาดไปจากที่ควรจะเป็น เมื่อต้องเร่งรีบตอบปัญหาภายในเวลาที่จำกัด

อนึ่ง ในบางปัญหาอาจจะระบุอย่างไม่ชัดเจนนัก เช่น ให้พิจารณาระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคโฟตอนกลุ่มหนึ่ง หรือให้พิจารณาระบบของอนุภาคอิเล็กตรอนอิสระ หรือให้พิจารณาระบบของอนุภาคก๊าซเชิงโมเลกุลทั่วไป ซึ่งนักศึกษาจะต้องทราบมาก่อนว่าแต่ละระบบจะต้องเป็นไปตามหลักสถิติใด โดยไม่จำเป็นต้องชี้แจงว่าอนุภาคแบบนั้นเหมือนกันทุกประการหรือไม่เหมือนกันเลย และสามารถกระจายไปตามสภาวะต่าง ๆ อย่างจำกัดจำนวนหรือไม่จำกัดจำนวน

ทั้งนี้ ถ้าเป็นปัญหาเกี่ยวกับอนุภาคโฟตอนก็ต้องเป็นไปตามหลักสถิติของโบส-ไอน์สไตน์ แต่ถ้าเป็นอนุภาคอิเล็กตรอนอิสระก็จะเป็นไปตามหลักสถิติของเฟอร์มี-ดิแรก และถ้าเป็นอนุภาคก๊าซเชิงโมเลกุลทั่วไปจะเป็นแบบของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ เป็นต้น

**ข้อสอบ 7** ศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์มีความหมายอย่างไร (10 คะแนน)

**แนะแนว 7** โดยเทียบความหมายกับศักย์ทางกลศาสตร์และทางไฟฟ้า ดังนี้ ในทางกลศาสตร์ระบบจะอยู่ในสภาวะสมดุลเสถียรเมื่อมีพลังงานศักย์ต่ำสุด ซึ่งจะพบว่าในทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่กระบวนการดำเนินไปในขณะที่ระบบมีปริมาตรและอุณหภูมิคงที่ ระบบจะมีค่าฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์ต่ำสุด ทั้งนี้ พิจารณาได้จากหลักการเอนโทรปีที่เพิ่มขึ้น เมื่อระบบได้รับความร้อนจากแหล่งความร้อนหนึ่งที่อุณหภูมิ  $T$  เป็นปริมาณ  $Q$  คือ  $(S_2 - S_1)_{\text{ระบบ}} - Q/T > 0$  และจากกฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ได้ว่า

$$Q = (U_2 - U_1) + W \quad \text{จะได้} \quad T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) > W$$

$$\text{หรือ} \quad (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) > W$$

$$\text{ถ้าให้ฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์, } F = U - TS \quad \text{ดังนั้น} \quad (F_1 - F_2) > W$$

สำหรับงานที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตร,  $W = PdV$  แต่ถ้าปริมาตรไม่เปลี่ยน ( $dV = 0$ ) จะได้  $F_1 > F_2$  นั่นคือ ฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์จะลดลงในกระบวนการที่ระบบมีปริมาตรและอุณหภูมิคงที่ จนกระทั่งระบบอยู่ในสภาวะสมดุลสุดท้ายจะมีค่านี้ต่ำสุด จึงเรียกฟังก์ชันนี้ว่าศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยเทียบความหมายกับศักย์ในทางกลศาสตร์

สำหรับกระบวนการที่เกิดขึ้นเองโดยที่ระบบมีความดันและอุณหภูมิคงที่ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสภาวะ 1 และ 2 ที่ระบบมีความดันและอุณหภูมิเดียวกัน จะได้  $(F_1 - F_2) + P(V_1 - V_2) > 0$  หรือ  $(U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2) > 0$  ถ้าให้ฟังก์ชันกิบส์,  $G \equiv U - TS + PV$  ดังนั้น  $(G_1 - G_2) > 0$  ซึ่งแสดงว่าฟังก์ชันกิบส์จะลดลงในกระบวนการที่ระบบมีความดันและอุณหภูมิคงที่ จนกระทั่งระบบอยู่ในสภาวะสมดุลสุดท้ายก็จะมีค่านี้ต่ำสุด ดังนั้นฟังก์ชันกิบส์จึงนับว่าเป็นศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยนับเดียวกันกับฟังก์ชันเอนทัลปีของฮิลล์ข้างต้น

นอกจากนี้ ถ้าพิจารณาในทางไฟฟ้าตามรูปแบบของความสัมพันธ์สำหรับศักย์ทางไฟฟ้าคือการเปลี่ยนแปลงของศักย์ทางไฟฟ้าในมิติใด ๆ จะเท่ากับความเข้มของสนามไฟฟ้าในมิตินั้น แต่ในทิศทางตรงข้าม ดังนี้

$$E_x = -\frac{\delta\phi}{\delta x}, E_y = -\frac{\delta\phi}{\delta y}, E_z = -\frac{\delta\phi}{\delta z}$$

ในกระบวนการทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ระบบเปลี่ยนแปลงจากสภาวะสมดุลไปเพียงเล็กน้อย ทำให้ค่าต่าง ๆ ของระบบเปลี่ยนไปเล็กน้อย สามารถเขียนอยู่ในรูปอนุพันธ์ได้ ดังนี้

$$dF = -SdT - PdV \quad \text{และ} \quad dG = -SdT + VdP$$

ในขณะที่  $dF = \left(\frac{\delta F}{\delta T}\right)_{Vd}T + \left(\frac{\delta F}{\delta V}\right)_{Td}V$  และ  $dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{Pd}T + \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{Td}P$

จึงเห็นได้ว่า  $-S = (\delta F/\delta T)_V = (\delta G/\delta T)_P$  และ  $-P = (\delta F/\delta V)_T$  ซึ่งมีรูปแบบเดียวกันกับความสัมพันธ์ของศักย์ไฟฟ้าที่กล่าวแล้ว ดังนั้น เมื่อเทียบกับศักย์ในทางกลศาสตร์และในทางไฟฟ้าได้เช่นนี้ ทั้งสองฟังก์ชันนี้จึงเป็นศักย์ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ได้เช่นเดียวกัน

นอกจากค่าทั้งสองนี้แล้ว ยังมีค่าในทางเทอร์โมไดนามิกส์อื่น ๆ ที่สามารถเรียกได้ว่าเป็นศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ด้วย โดยที่มีความสัมพันธ์ในรูปแบบเดียวกันคือ

$$dU = TdS - PdV \quad \text{และ} \quad dH = TdS + VdP$$

ซึ่งเทียบได้ว่า  $T = (\delta U/\delta S)_V = (\delta H/\delta S)_P$  และ  $-P = (\delta U/\delta V)_S$  ดังนั้น U และ H จึงนับว่าเป็นศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์เหมือนกัน โดยที่พลังงานภายใน U ของระบบจะลดลงในกระบวนการที่เกิดขึ้นเอง โดยระบบมีปริมาตรและเอนโทรปีคงที่ ในขณะที่เอนทัลปี H ของระบบจะลดลง ในกระบวนการที่ระบบมีความดันและเอนโทรปีคงที่

ศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์จึงมีอยู่ด้วยกันทั้งหมด 4 ค่า ได้แก่ U, F, G และ H ซึ่งสามารถเขียนในรูปอนุพันธ์โดยสัมพันธ์กับค่าใดค่าหนึ่งโดยเฉพาะเท่านั้น นั่นคือ S และ V สำหรับ

U; T และ V สำหรับ F; T และ P สำหรับ G; S และ P สำหรับ H; โดยแต่ละพจน์จะอยู่ในรูปอนุพันธ์ที่มีปริมาณในมิติของพลังงาน

ดังนั้น จึงมีสมการพลังงาน ที่มีความสำคัญในการพิจารณาคคุณสมบัติของระบบเช่นเดียวกับที่สมการแสดงสภาวะมีความสัมพันธ์ระหว่างค่าต่าง ๆ ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบ โดยสมการพลังงานจะเป็นความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์กับค่าใด ๆ โดยเฉพาะ ซึ่งสำหรับ U จะเป็นฟังก์ชันของ S และ V, หรือ F เป็นฟังก์ชันของ T และ V, หรือ G เป็นฟังก์ชันของ T และ P, หรือ H เป็นฟังก์ชันของ S และ P จึงได้รูปแบบสมการโดยเฉพาะซึ่งจะมีชื่อเรียกว่าเป็น characteristic equation

เมื่อต้องการหาค่าใด ๆ ทางเทอร์โมไดนามิกส์ จึงสามารถหาได้โดยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลของศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ได้ เช่น สำหรับ F เป็นฟังก์ชันของ T และ V จะได้ว่า  $(\partial F/\partial V)_T = -P$  โดยที่ P ก็เป็นฟังก์ชันของ V และ T ตามสมการแสดงสภาวะด้วย ซึ่งสามารถหาค่าของ P จากความสัมพันธ์กับ V และ T ในขณะที่สามารถหาค่าของ S ได้จาก  $S = -(\partial F/\partial T)_V$  ดังนั้นโดยคำจำกัดความของฟังก์ชันเอนทัลปีคือ  $F = U - TS$  จะได้สมการพลังงานแบบหนึ่ง คือ

$$U = F + TS = F - T(\partial F/\partial T)_V$$

และสำหรับ G เป็นฟังก์ชันของ T และ P จะได้ว่า  $(\partial G/\partial P)_T = V$  และ  $(\partial G/\partial T)_P = -S$  ดังนั้น จากความสัมพันธ์  $G = H - TS$  จะได้สมการพลังงานอีกสมการหนึ่ง คือ

$$H = G + TS = G - T(\partial G/\partial T)_P$$

เป็นต้น

ในระบบที่มีงานกระทำนอกเหนือจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตร เช่น งานในเส้นลวดที่เกิดจากแรงดึงในเส้นลวด ทำให้ความยาวของเส้นลวดเปลี่ยนไป และงานในรูปแบบอื่น ๆ อีกจะสามารถหาค่าเหล่านี้ได้ในทำนองเดียวกัน ซึ่งโดยทั่วไปจะเขียนได้ว่า งาน  $w = Ydx$  ดังนั้น จะหาค่า Y ได้จาก  $(\partial F/\partial X)_T = Y$  และจะหาค่า X ได้จาก  $(\partial G/\partial Y)_T = X$  และจะได้สมการพลังงานในรูปแบบทั่วไปคือ  $U = F - T(\partial F/\partial T)_X$  และ  $H = G - T(\partial G/\partial T)_Y$

### หมายเหตุ

(1) การตอบคำถามข้อนี้ นักศึกษาอาจเลือกความหมายที่เทียบได้กับในทางกลศาสตร์หรือในทางไฟฟ้าอย่างใดอย่างหนึ่งได้ แต่จะต้องอธิบายให้ชัดเจนด้วยการนำความสัมพันธ์ต่าง ๆ

มาแสดงให้เห็นจริง ซึ่งจำเป็นที่จะต้องระบุว่ามีค่าใดบ้างที่นับว่าเป็นศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ และด้วยลักษณะเฉพาะอย่างไร นอกจากนี้ควรจะต้องอ้างถึง ความสำคัญและความหมาย ที่ค่าเหล่านี้มีต่อระบบหรือกระบวนการต่าง ๆ ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ด้วย นั่นคือ นอกจากจะต้องให้ความหมายในเชิงคำจำกัดความหรือนามธรรมแล้ว ควรจะให้ความหมายในเชิงรูปธรรมตามแนวที่จะนำไปใช้ในทางปฏิบัติได้

เมื่อใดก็ตามที่นักศึกษาพบคำถามทำนองนี้ก็ขอให้ตอบ ทั้งในความหมายตามที่ระบุไว้ในคำจำกัดความหรือความสัมพันธ์ต่าง ๆ และตามที่จะเป็นในความเป็นจริง

(2) ความสัมพันธ์แบบแมกซ์เวลล์ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งอาศัยลักษณะของศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งสามารถเขียนอยู่ในรูปของอนุพันธ์ที่แน่นอนได้ โดยจะเป็นไปตามความสัมพันธ์เชิงแคลคูลัสดังนี้  $dz = M(x,y)dx + N(x,y)dy$  โดยที่  $(\partial M/\partial y)_z = (\partial N/\partial x)_y$  จึงได้ว่า  $(\partial T/\partial v)_s = -(\partial P/\partial s)_v$ ,  $(\partial S/\partial v)_T = (\partial P/\partial T)_v$ ,  $(\partial S/\partial P)_v = -(\partial v/\partial T)_P$ , และ  $(\partial T/\partial P)_s = (\partial v/\partial S)_T$  จะเห็นว่า ในแต่ละสมการเมื่อย้ายข้างสมการหรือนำเศษและส่วนที่อยู่ตรงข้ามของสมการมาคูณกัน จะมีปริมาณในมิติของพลังงาน และจะเห็นว่าค่าที่เป็นตัวแปรอิสระในส่วนข้างหนึ่งของสมการจะเป็นค่าคงที่ในอีกข้างหนึ่งของสมการ และสำหรับเครื่องหมายจะพิจารณาได้เป็นรายการนี้ไป เช่น กรณีของกระบวนการไอเซนโทรปิก หรือไอโซเมตริก หรือไอโซเทอร์มัล หรือไอโซแบริก ดังในการขยายตัวของก๊าซอุดมคติแบบไอโซเทอร์มัล ต้องเพิ่มความร้อนอยู่ตลอดเวลา เพื่อให้อุณหภูมิคงที่จึงทำให้  $(\partial S/\partial v)_T$  เป็นบวกเสมอ และ  $(\partial P/\partial T)_v$  จะเป็นบวกด้วย ในขณะที่ถ้าปริมาตรคงที่และให้ก๊าซอุดมคติมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นแล้ว จะมีความดันเพิ่มขึ้นด้วย จะได้เครื่องหมายบวกสำหรับค่าทั้งสองนี้เช่นกัน

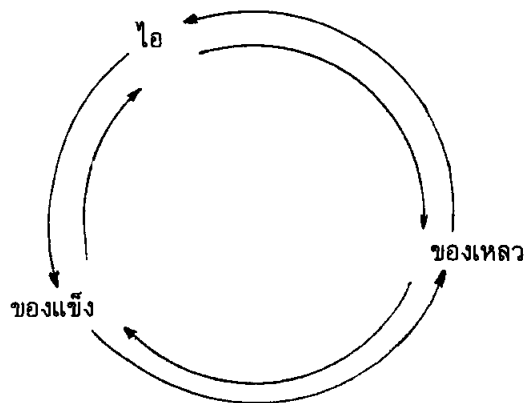
(3) ฟังก์ชันเอนทัลปีและฟังก์ชันกิบส์จะมีค่าลดลง ในกระบวนการที่ผันกลับได้เป็นปริมาณที่เท่ากับพลังงานสูงสุด ซึ่งสามารถปลดปล่อยออกมาจากกระบวนการแล้วกลายเป็นงาน โดยที่กระบวนการที่ผันกลับได้นั้น ระบบจะมีเอนโทรปีที่เปลี่ยนไปรวมกับของแหล่งความร้อนเป็นศูนย์ นั่นคือ เอนโทรปีของเอกภพมีค่าคงที่ จึงได้ว่า  $Q = T(S_2 - S_1)$  และ  $W = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) = (F_1 - F_2)$  ซึ่งถ้าเป็นกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้จะได้น้อยลง ดังที่ได้พิจารณาแล้วในตอนต้น และสำหรับฟังก์ชันกิบส์จะได้อีกปริมาณหนึ่ง ในรูปแบบอื่นที่ไม่ใช่ งานซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตร เนื่องจากอาจพิจารณาได้ว่า  $W = W' + A$  โดยที่  $W' = PdV$  และ  $A = YdX$  ดังนั้น  $A = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2) = G_1 - G_2$

จึงอาจเรียกฟังก์ชันทั้งสองนี้ว่าเป็น “พลังงานเสรี (free energy)” แต่เพื่อมิให้สับสนกันระหว่างฟังก์ชันทั้งสองนี้ จึงจะเรียกชื่อตามที่ได้กล่าวไว้

**ข้อสอบ 8** ถ้าความดันเปลี่ยนไปเล็กน้อยจะทำให้จุดเปลี่ยนสถานะเปลี่ยนไปหรือไม่

(10 คะแนน)

แนว 8 สำหรับข้อสอบข้อนี้ นักศึกษาส่วนใหญ่จะตอบได้ทันที แม้กระทั่งนักศึกษาที่ไม่ได้เรียนวิชาเทอร์มัลฟิสิกส์นี้ก็สามารถตอบได้เช่นเดียวกัน โดยอาศัยความรู้จากระดับมัธยมหรือความรู้รอบตัวทั่วไป หรือจากปรากฏการณ์ทางธรรมชาติ หรือจากชีวิตประจำวันซึ่งใคร ๆ ก็อาจจะทราบว่า ถ้าต้มน้ำบนภูเขาสูงที่ความดันบรรยากาศต่ำกว่าบนพื้นดินที่ระดับน้ำทะเล น้ำจะเดือดเร็วกว่าการต้มน้ำที่ระดับน้ำทะเล เพราะปกติน้ำบริสุทธิ์จะมีจุดเดือด 100 องศาเซลเซียสที่ระดับน้ำทะเล แต่ถ้าต้มน้ำบนภูเขาสูงจะมีจุดเดือดต่ำกว่า 100°ซ. หรือถ้าหากต้มน้ำในถ้ำใต้ทะเล ซึ่งหลาย ๆ คนอาจจะเคยอ่านเรื่องราวหรือนิยายวิทยาศาสตร์มาก่อน ปรากฏว่าน้ำจะเดือดช้า เพราะต่ำกว่าระดับน้ำทะเลลงไปจะมีความดันบรรยากาศสูงขึ้น ทำให้จุดเดือดของน้ำสูงกว่า 100°ซ. ดังนั้น นักศึกษาส่วนมากจะตอบไปตามความรู้เดิมโดยไม่ได้ “แสดงภูมิ” หรืออ้างอิงสูตรหรือสมการใด ๆ ให้นำเชื่อถือสมฐานะของนักศึกษาฟิสิกส์ปีที่ 3-4 แต่อย่างไรก็ตามถ้าคะแนนเต็มเป็น 10 คะแนน สำหรับข้อสอบข้อนี้ นักศึกษาที่ตอบในทำนองเดียวกับที่กล่าวมาข้างต้นนี้จะได้คะแนนเพียง 2-3 คะแนน เพราะนักศึกษาตอบเฉพาะการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวไปเป็นไอเท่านั้น ในขณะที่การเปลี่ยนสถานะจะเป็นไปได้อีกหลายแบบด้วยกัน เนื่องจากสารอาจจะอยู่ในสถานะต่าง ๆ ได้ถึง 3 สถานะ คือของแข็ง ของเหลว และก๊าซ หรือไอ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 1



**รูปที่ 1** การเปลี่ยนสถานะของสาร

ส่วนนักศึกษาผู้ที่เตรียมตัวก่อนสอบมาเป็นอย่างดี เมื่อนักศึกษาอ่านคำถามนี้แล้ว ในทันทีที่เห็นว่ามี ความดันเปลี่ยนและจุดเปลี่ยนสถานะเปลี่ยนไปด้วย เชื่อว่านักศึกษาต้องนึกถึงเรื่อง “การเปลี่ยนสถานะของสาร” ซึ่งมีสมการที่สำคัญในเรื่องนี้อยู่หลายสมการด้วยกัน โดยที่

นักศึกษาอาจจะพิจารณาสมการต่าง ๆ เรียงไปตามลำดับ แต่ถ้านักศึกษาเริ่มจากสมการที่สำคัญที่สุดคือ สมการเคลาซิอุส-กลาเปรง

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

เมื่อ	dP	คือ	ความดันที่เปลี่ยนไปเล็กน้อย
	dT	คือ	อุณหภูมิที่เปลี่ยนไปเล็กน้อย
	L	คือ	ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะ
	T	คือ	จุดเปลี่ยนสถานะ
	V <sub>2</sub>	คือ	ปริมาตรในสถานะ 2
	V <sub>1</sub>	คือ	ปริมาตรในสถานะ 1

จะเห็นว่า สมการเคลาซิอุส-กลาเปรงนี้ตรงกับที่ต้องการหาคำตอบสำหรับคำถามข้างต้นเป็นอย่างดีแล้ว นักศึกษาจะได้อาศัยสมการนี้ประกอบการตอบคำถามให้เห็นจริงได้โดยง่าย

อย่างไรก็ตาม วิธีตอบคำถามในการสอบไล่เพื่อให้ได้คะแนน “ดี” นอกจากจะต้องแสดงภูมิรู้ดังกล่าวข้างต้นแล้ว นักศึกษายังต้องคำนึงถึงเวลาที่จำกัดในการสอบ ซึ่งนักศึกษาจะต้องตอบคำถามให้เหมาะสมกับเวลาและคะแนนของข้อสอบข้อหนึ่ง ๆ ด้วย โดยนักศึกษาไม่ควรใช้เวลาให้กับข้อใดข้อหนึ่งมากเกินไปจนทำให้ทำข้ออื่น ๆ ไม่ทัน เป็นต้น แต่นักศึกษาก็จะต้องตอบคำถามให้สมบูรณ์ ถึงแม้คะแนนของข้อนี้จะมีคะแนนเต็มเพียง 10 คะแนน จากคะแนนเต็มทั้งหมด 100 คะแนน ก็ตาม แต่ถ้าหากนักศึกษาตอบคำถามตามที่ยกตัวอย่างมาข้างต้น หรือเขียนตอบมาเพียงยกสูตรหรือสมการนั้น จะได้คะแนนเพียงบางส่วนเท่านั้น นักศึกษาจึงต้องเขียนคำตอบให้ตรงคำถามอย่างครบถ้วน แต่ต้องไม่เยิ่นเย้อและไม่ให้บกพร่องในการตอบคำถามแบบอัตนัยเช่นนี้ โดยการอ้างสูตรและสมการ พร้อมทั้งยกตัวอย่าง หรือแสดงภาพหรือกราฟประกอบให้เห็นจริงด้วย

ตามสมการเคลาซิอุส-กลาเปรงที่ได้พิจารณาแล้วว่าตรงกับสิ่งที่ข้อสอบถามมา นักศึกษาจะต้องทราบมาเป็นอย่างดีแล้วว่า ค่าที่เปลี่ยนแปลงนั้นอาจเพิ่มขึ้น (เป็นบวก) หรืออาจลดลง (เป็นลบ) ถ้าความดันเปลี่ยนไปก็อาจจะมีค่าเพิ่มขึ้น คือ dP เป็นบวก (dP > 0) หรืออาจมีความดันลดลงคือ dP เป็นลบ (dP < 0) แต่จะได้จุดเปลี่ยนสถานะเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามไปด้วยหรือไม่ ในที่นี้จะขึ้นอยู่กับผลต่างของ V<sub>2</sub> กับ V<sub>1</sub> เป็นสำคัญ เพราะ L และ T เป็นบวกเสมอ ซึ่งโดยทั่ว ๆ ไปถ้าสารจะเปลี่ยนสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลวและจากของแข็งหรือของเหลวไปเป็นไอ จะมีปริมาตรเพิ่มขึ้น (V<sub>2</sub> > V<sub>1</sub>) แต่ถ้าเป็นการเปลี่ยนสถานะในทางที่กลับกันคือ จากไอไปเป็นของเหลว หรือของแข็ง และจากของเหลวไปเป็นของแข็ง จะมีปริมาตร

ลดลง ( $V_2 < V_1$ ) แต่สารบางชนิดอาจมีปริมาตรเพิ่มขึ้น เช่น น้ำกลายเป็นน้ำแข็ง เพราะฉะนั้น เวลาตอบต้องแยกเป็นแต่ละกรณี ๆ ไป ดังนี้

(ก) ถ้าความดันเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ( $dP > 0$ )

สำหรับสารที่เปลี่ยนสถานะไปแล้วมีปริมาตรเพิ่มขึ้น จะทำให้ข้างขวาของสมการเคลาส์อุส-กลาเปรงเป็นบวก ดังนั้น  $dT$  จะต้องเป็นบวกด้วย นั่นคือจุดเปลี่ยนสถานะจะเพิ่มขึ้น เช่น จุดเดือดของน้ำจะเพิ่มขึ้นถ้าความดันบรรยากาศภายนอกเพิ่มขึ้น เป็นต้น

สำหรับสารที่เปลี่ยนสถานะไปแล้วมีปริมาตรลดลง จะทำให้ข้างขวาของสมการเคลาส์อุส-กลาเปรงเป็นลบ ดังนั้น  $dT$  เป็นลบด้วย จะได้ว่าจุดเปลี่ยนสถานะจะลดลง เช่น จุดหลอมเหลวของน้ำแข็งจะต่ำลง เมื่อความดันภายนอกสูงขึ้นดังปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “regelation” เป็นต้น

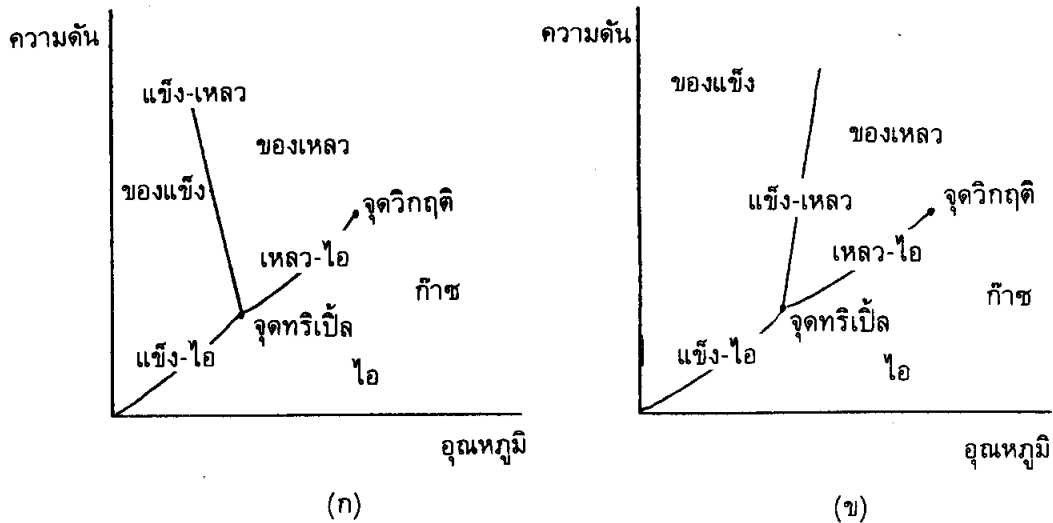
(ข) ถ้าความดันลดลงเล็กน้อย ( $dP < 0$ )

สำหรับกรณีแรกที่สารเปลี่ยนสถานะไปแล้วมีปริมาตรเพิ่มขึ้น จะทำให้ข้างขวาของสมการเคลาส์อุส-กลาเปรงเป็นบวก ดังนั้น  $dT$  จะต้องเป็นลบในกรณีนี้ นั่นคือ จุดเปลี่ยนสถานะจะลดลง เช่น จุดเดือดของน้ำจะลดลง เมื่อความดันของบรรยากาศภายนอกลดลง เป็นต้น

สำหรับกรณีหลังที่สารเปลี่ยนสถานะไปแล้วมีปริมาตรลดลง จะทำให้ข้างขวาของสมการนั้นเป็นลบ ดังนั้น  $dT$  จะต้องเป็นบวกในกรณีนี้ จึงได้ว่าจุดเปลี่ยนสถานะจะเพิ่มขึ้น เช่น จุดเยือกแข็งของน้ำแข็งหรือคาร์บอนไดออกไซด์แข็งจะสูงขึ้น เมื่อความดันภายนอกต่ำลง เป็นต้น

นอกจากนี้ นักศึกษาอาจอ้างผิวเทอร์โมไดนามิกส์หรือผิว  $P-V-T$  ของสารทั้งสองกรณีประกอบคำตอบด้วย เพื่อ “แสดงภูมิ” ซึ่งนักศึกษาจะได้คะแนนเพิ่มขึ้นอีกเนื่องจากปรากฏว่า ผิวเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับสารที่ขยายตัว เมื่อทำให้เย็นลงถึงจุดเยือกแข็ง จะต่างไปจากผิวดังกล่าวสำหรับสารที่หดตัวเมื่อแข็ง โดยจะสามารถแสดงให้เห็นได้ชัดเจน เมื่อฉายเงาของผิวดังกล่าวลงบนกราฟของความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับอุณหภูมิ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2





รูปที่ 2 มิวเทอร์โมไดนามิกส์ฉายลงบนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับอุณหภูมิสำหรับ (ก) สารที่ขยายตัวเมื่อถึงจุดเยือกแข็ง และ (ข) สารที่หดตัวเมื่อถึงจุดเยือกแข็ง

เฉพาะเส้นสมดุลของแข็ง-ของเหลว เท่านั้นที่พุ่งเฉียงขึ้นไปในทางตรงข้ามกันสำหรับกรณีทั้งสอง โดยพิจารณาจากกราฟในระนาบความดันกับอุณหภูมิสำหรับสารที่ขยายตัวเมื่อกลายเป็นของแข็ง จะพุ่งเฉียงขึ้นไปทางซ้ายของกราฟ แต่สำหรับสารที่หดตัวเมื่อกลายเป็นของแข็ง จะพุ่งเฉียงขึ้นไปทางขวาของกราฟ ส่วนในการเปลี่ยนสถานะอื่น ๆ ไม่แตกต่างกันทั้งสองกรณี

นั่นคือ สำหรับกรณีแรกที่สารขยายตัวเมื่อกลายเป็นของแข็ง จะมีจุดเยือกแข็งลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ส่วนในกรณีหลังที่สารหดตัวเมื่อกลายเป็นของแข็ง จะมีจุดเยือกแข็งเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น จึงตรงกับที่ได้พิจารณาแล้วจากสมการเคลาซิอุส-กลาเปรง ข้างต้น

นักศึกษาอาจอธิบายเพิ่มเติมอีกโดยอาศัยกราฟทั้งสองนี้ว่า เมื่อความดันไอเพิ่มขึ้นสำหรับสารที่ขยายตัวเมื่อกลายเป็นของแข็ง จะกลายเป็นของแข็งก่อนแล้วจึงจะเป็นของเหลว แต่สำหรับสารที่หดตัวเมื่อกลายเป็นของแข็งนั้น ถ้าความดันไอเพิ่มขึ้นจะกลายเป็นของเหลวก่อนแล้วจึงเป็นของแข็ง

แต่ในการตอบของนักศึกษาไม่จำเป็นต้องอธิบายรายละเอียดมากมายเกินความจำเป็น ดังเช่นที่ได้อธิบายมาทั้งหมดนี้ เพื่อมิให้เสียเวลาและเพื่อให้ศึกษามีเวลาตอบคำถามข้ออื่น ๆ ได้มากที่สุดเท่าที่จะทำได้ นักศึกษาสามารถเขียนเพียง 3-4 ประโยคก็ทำให้ผู้ตรวจทราบได้ว่า นักศึกษาเข้าใจและมีภูมิรู้อย่างแท้จริงได้ โดยนักศึกษาอาจจะยึดสมการข้างต้นหรือกราฟ

ในรูปที่ 2 อย่างเป็นอย่างหนึ่งมาประกอบคำอธิบายของนักศึกษา และนักศึกษาอาจจะเขียนคำอธิบายอย่างง่าย ๆ เพิ่มเติมลงไปด้วย เช่น

ปริมาณ	ความดัน	จุดเปลี่ยนสถานะ	ตัวอย่าง
เพิ่ม	เพิ่ม	เพิ่ม	น้ำ--> ไอ
	ลด	ลด	
ลด	เพิ่ม	ลด	น้ำแข็ง--> น้ำ
	ลด	เพิ่ม	

โดยที่นักศึกษาจะเสียเวลาเพียงไม่ถึงครึ่งนาทีเท่านั้น นักศึกษาจะสามารถตอบคำถามข้อนี้ได้อย่างสมบูรณ์และได้คะแนนเต็ม

### หมายเหตุ

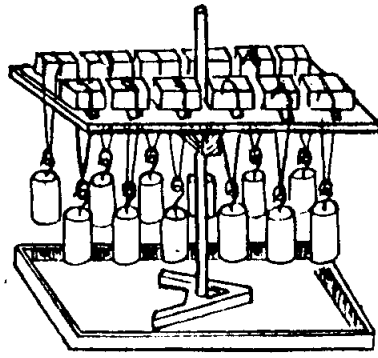
(1) อาจมีนักศึกษาบางคนที่ตอบคำถามนี้โดยให้ความสำคัญกับคำ “เล็กน้อย” ในคำถามที่ว่า “ถ้าความดันเปลี่ยนไปเล็กน้อย...” นักศึกษาจะเข้าใจไปเองว่าการเปลี่ยนแปลงไปเพียงเล็กน้อย ยังคงทำให้ระบบอยู่ในสภาวะสมดุล หรือ กึ่งสมดุล อยู่ได้อย่างไม่เปลี่ยนแปลง นักศึกษาที่เข้าใจเช่นนี้จะตอบว่าจุดเปลี่ยนสถานะจะไม่เปลี่ยน ซึ่งนับว่านักศึกษายังไม่ได้ทำความเข้าใจเรื่องราวทางเทอร์โมลฟิสิกส์เบื้องต้นให้ดีพอสมควร เพราะถึงแม้ระบบจะเปลี่ยนไปเพียงเล็กน้อย ค่าต่าง ๆ ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบจะต้องเปลี่ยนไปด้วย ซึ่งสามารถเขียนในรูปของอนุพันธ์ที่แน่นอน (exact differential) ได้ ถ้าค่าต่าง ๆ เหล่านี้จัดว่าเป็นค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ซึ่งมีทั้งหมด 8 ค่าด้วยกัน โดยมีค่า ความดัน ปริมาตร และอุณหภูมิรวมอยู่ด้วย ทำให้ระบบเปลี่ยนจากสภาวะสมดุลหนึ่งไปสู่อีกสภาวะสมดุล หรือ กึ่งสมดุลอื่น ๆ ได้เป็น infinitesimal quasi-static process และในกรณีนี้เป็นกระบวนการการเปลี่ยนสถานะ ระบบในที่นี้ประกอบด้วยสารสมดุลในสถานะที่ต่างกันตามสมการเคลาส์อุส-กลาเปรงจะเห็นว่าเป็นการพิจารณาความสัมพันธ์ ระหว่างค่าความดันที่เปลี่ยนไปเล็กน้อยกับอุณหภูมิของจุดเปลี่ยนสถานะ ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปด้วยอีกเล็กน้อย ในขณะที่ปริมาตรของสารต่างสถานะที่สมดุลกันอยู่นั้น มีปริมาตรต่างกันไป

(2) สำหรับนักศึกษาที่เคยได้ยินได้ฟังหรือเคยทำการทดลอง เรื่องการให้น้ำแข็งละลายภายใต้การเพิ่มความดัน (regelation) มาแล้ว โดยเฉพาะนักศึกษาอาจจะเคยเล่นสเก็ต

น้ำแข็งมาบ้าง ซึ่งในบ้านเมืองเราพอจะมีสถานที่สำหรับเล่นสเก็ตน้ำแข็งและเป็นที่ยอมรับกันในกลุ่มวัยรุ่นอยู่บ้าง หรือถ้าหากเป็นนักศึกษาในประเทศแถบหนาวของโลกที่มีหิมะปกคลุมภูมิประเทศในฤดูหนาว อาจจะตอบคำถามข้อนี้ได้คะแนนเพิ่มขึ้นอีกนอกเหนือไปจากการตอบแต่เพียงเรื่องการต้มน้ำให้เดือดที่ทุกคนทราบติดตั้งได้กล่าวไว้ในตอนต้น

การเล่นสเก็ตน้ำแข็งนั้น แท้จริงผู้เล่นไม่ได้เล่นบนผิวน้ำแข็ง แต่เล่นไปบนผิวน้ำที่แข็งขึ้นเป็นผาบาง ๆ ในทันทีที่น้ำหนักตัวของผู้เล่นกดลงไปบนลานของผิวน้ำแข็งทำให้ลื่นไถลไปได้ง่าย ส่วนการเดินทางไปบนหิมะที่ตกใหม่ ๆ ซึ่งหิมะนั้นเป็นเกล็ดน้ำแข็งที่เปราะบาง ผู้ที่เดินไปหรือขับรถผ่านไปเป็นรายแรก ๆ ก็จะทำให้เกล็ดหิมะอัดตัว เพราะได้รับแรงอัดหรือความกดดันเพิ่มขึ้นจนกลายเป็นน้ำแข็ง ผู้ที่ผ่านไปเป็นรายแรก ๆ จะไม่เกิดอาการลื่นไถล เพียงแต่จะรู้สึกสวบสาบเหมือนย่างไปในกองข้าวเปลือก หรือกองวัสดุอื่นที่มีลักษณะบางเบาคล้าย ๆ กัน แต่สำหรับผู้ที่ยังคงไปมาในภายหลังจะเดือดร้อนเป็นอย่างมาก เพราะขณะที่ผ่านไปทำให้จุดหลอมเหลวของน้ำแข็งลดลง เนื่องจากได้รับความกดดันเพิ่มขึ้น น้ำแข็งจะละลายกลายเป็นน้ำเกาะผิวถนนหนทางเป็นผาบาง ๆ จึงทำให้ลื่นได้ง่าย ต่อเมื่อผู้คนหรือยานพาหนะผ่านไป แล้วความดันเหนือผิวน้ำแข็งจะเป็นปกติ น้ำที่แข็งขึ้นบนผิวน้ำนั้นจะกลับกลายเป็นน้ำแข็งอีกและจะเป็นเช่นนี้เรื่อยไป ดังนั้น ผู้ที่รู้เรื่องปรากฏการณ์นี้ดี ก็จะพยายามหลีกเลี่ยงเส้นทางที่มีผู้คนหรือยานพาหนะอื่น ๆ ได้ใช้กันภายหลังที่มีหิมะตกหนัก หรืออาจจะรีบผ่านไปเองเสียก่อนที่หิมะนั้นจะกลายเป็นน้ำแข็งไป

ถึงแม้ในบ้านเมืองเราที่อยู่ในแถบศูนย์สูตรของโลก ซึ่งเป็นแถบร้อนจะไม่เคยชินกับปรากฏการณ์นี้ แต่เราก็คุ้นเคยกับการบริโภคน้ำแข็งเป็นประจำ และอาจจะเคยเห็นเครื่องมือหนัก ๆ สำหรับใช้ตอกน้ำแข็งที่มีผู้หลงลืมวางไว้บนก้อนน้ำแข็ง ผังตัวลงไปใบก้อนน้ำแข็งขนาดใหญ่ ซึ่งนับว่าเป็นปรากฏการณ์เดียวกัน หรืออาจจะทำการทดลองง่าย ๆ โดยวางเส้นลวดที่ทำด้วยโลหะต่างชนิดกัน หรือ เส้นลวดที่หุ้มฉนวนหรือเส้นด้ายที่ทำจากฝ้าย หรือ ไยสังเคราะห์ชนิดต่าง ๆ กันสำหรับก้อนน้ำแข็งแต่ละก้อน นอกจากจะได้ศึกษาปรากฏการณ์นี้แล้ว ยังจะสามารถศึกษาคุณสมบัติของการเป็นตัวนำ หรือ ฉนวนความร้อนของสารต่างชนิด และต่างขนาดกันได้อีกด้วย



รูปที่ 3 การทดลองเพิ่มความกดลงบนก้อนน้ำแข็งด้วยการถ่วงตุ้มน้ำหนักที่ปลายหลอดชนิดต่าง ๆ ซึ่งพาดอยู่บนก้อนน้ำแข็งแต่ละก้อน

(3) ในโลกนี้มีสารที่สำคัญอยู่ 2 ชนิด ที่สามารถขยายตัวเมื่อทำให้เย็นลงจนถึงจุดก็จะมีชีวิตอยู่ในโลกนี้ไม่ได้เช่นกัน จะเห็นว่า การที่น้ำกลายเป็นน้ำแข็งแล้วสามารถลอยอยู่เหนือผิวน้ำได้ก็ช่วยให้สัตว์ต่าง ๆ ที่มีชีวิตอยู่ในน้ำรวมทั้งพืชน้ำด้วยสามารถอาศัยอยู่ต่อไปได้ และการที่ภูเขาน้ำแข็งมีมาแถบขั้วโลกละลายกลายเป็นน้ำไหลไปสู่ทะเลและมหาสมุทรก็ช่วยให้ น้ำในทะเลและมหาสมุทรเต็มอยู่เสมอ ทำให้สิ่งที่มีชีวิตได้อาศัยน้ำนี้ดำรงชีวิตอยู่ได้ เนื่องจากความดันที่เกิดจากการขยายตัวของน้ำแข็งปริมาณมากมายมหาศาลแถบขั้วโลกทั้งสองนั้น ทำให้จุดหลอมเหลวของน้ำแข็งลดต่ำลงและเนื่องจากจะเกิดการนำความร้อนไปยังที่ ๆ มีความดันสูงสุดจึงทำให้น้ำแข็งละลายและภูเขาน้ำแข็งเคลื่อนที่ย้ายไปในทะเลและมหาสมุทรต่าง ๆ

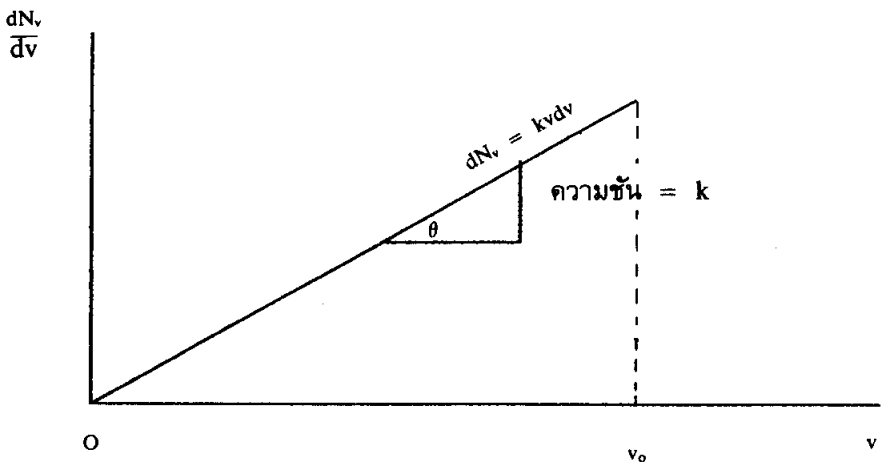
หากน้ำไม่มีคุณสมบัติพิเศษนี้ แต่น้ำกลับหดตัวเมื่อถึงจุดเยือกแข็งเหมือนสารอื่น ๆ ทั่วไปแล้วอะไรจะเกิดขึ้นบ้าง เมื่อน้ำกลายเป็นน้ำแข็งในขณะที่ได้รับความดันเพิ่มขึ้น สิ่งที่มีชีวิตบนโลกนี้จะอยู่ในระหว่างภูเขาน้ำแข็งมหึมาที่ปกคลุมโดยตลอดจากขั้วโลกเหนือถึงขั้วโลกใต้ โดยไม่มีน้ำอยู่ระหว่างนั้นเลย สิ่งที่มีชีวิตก็อาจจะมีชีวิตอยู่ได้เพียงในบริเวณแคบ ๆ แถบทะเลทรายตอนกลางเท่านั้น นับว่าทั้งผู้คนและสัตว์โลกนี้ยังโชคดีอยู่มากที่น้ำแข็งสามารถละลายได้ เมื่อความกดดันเพิ่มขึ้นช่วยให้มีชีวิตรอดอยู่ได้

แต่การดำรงชีวิตของคนเราถ้าปราศจากการเรียนรู้ที่ต้องอาศัยสิ่งตีพิมพ์ ไม่ว่าจะเป็นวารสารหรือหนังสือพิมพ์และตำราเรียน ย่อมมีชีวิตรอดอยู่อย่างไร้ความหมาย โลหะที่นำมาใช้ในการพิมพ์ซึ่งมีคุณสมบัติพิเศษที่สามารถหลอมละลาย ภายใต้ความกดดันที่เพิ่มขึ้น โดยปรากฏการณ์ regelation เช่นเดียวกันได้ช่วยให้ชีวิตของคนในโลกนี้ดำรงชีวิตรอดอยู่อย่างมีความ

หมายต่อไปได้ เนื่องจากโลหะชนิดนี้จะขยายตัวเมื่ออยู่ในสถานะของแข็ง การทำให้จุดเยือกแข็งต่ำลงโดยเพิ่มความกดดันภายนอก จะทำให้โลหะหลอมตัว สามารถไหลไปตามแบบพิมพ์ เพื่อหล่อให้เป็นอักขระต่าง ๆ ได้ตามต้องการ สิ่งตีพิมพ์ที่ดีที่สุดส่วนใหญ่ที่เราอาศัยอ่านเรียนเพื่อหาความรู้หรือความบันเทิงก็ได้อาศัยคุณสมบัติพิเศษ “เรเจอเลชัน” ของโลหะที่นำมาใช้ในการพิมพ์ด้วย

**ข้อสอบ ๑** ถ้าการแจกแจงของอนุภาคกลุ่มหนึ่งซึ่งมีทั้งหมด  $N$  อนุภาคขึ้นอยู่กับอัตราเร็ว  $V$  ตามความสัมพันธ์  $dN_v = kv dv$  ในช่วงอัตราเร็ว  $v_0 > v > 0$  และ  $dN_v = 0$  ในช่วง  $v < v_0$  จงหา (ก) ลักษณะของกราฟฟังก์ชันการแจกแจง (ข) ค่าของ  $k$  (ค) อัตราเร็วเฉลี่ยของอนุภาค (ง) อัตราเร็วเฉลี่ยรากที่สองของอนุภาค (10 คะแนน)

**แนะแนว ๑** ตามที่โจทย์กำหนดว่าอนุภาคของกลุ่มนี้จะกระจายกันไปตามอัตราเร็วที่  $dN_v = kv dv$  เมื่อ  $k$  เป็นค่าคงที่นั้น หมายถึงจำนวนอนุภาคที่มีความเร็วระหว่าง  $v$  กับ  $v + dv$  คือ  $dN_v$  จะแปรโดยตรงกับอัตราความเร็วของอนุภาคในช่วงนั้น ซึ่งเมื่อแสดงด้วยกราฟจะได้ลักษณะของกราฟเป็นเส้นตรงดังรูปที่ 1 โดยมีความชันเท่ากับค่าคงที่ของการผันแปร  $k$  และเส้นตรงจะเริ่มต้นจากจุดเริ่มต้น ( $v = 0$ ) และสิ้นสุดลงที่  $v = v_0$  เท่านั้น



**รูปที่ 1** ลักษณะของฟังก์ชันการแจกแจง  $dN_v = kv dv$  แสดงด้วยกราฟ

ในการเขียนกราฟแสดงลักษณะของฟังก์ชันการแจกแจงโดยทั่วไป จะให้แกนตั้งเป็นจำนวนอนุภาค ซึ่งอาจจะเป็นจำนวนอนุภาคต่อช่วงอัตราเร็วดังแสดงไว้ในรูปที่ 1 และในแกนระนาบจะเป็นขนาดของอัตราเร็วต่าง ๆ ซึ่งในกรณีนี้จะได้กราฟเส้นตรงที่ออกจากจุดเริ่มต้น

และมีความชันเท่ากับ  $k$  จึงเรียกฟังก์ชันการแจกแจงตามขนาดของอัตราเร็วของอนุภาคนี้ว่า ฟังก์ชันการแจกแจงอัตราเร็ว (speed distribution function)

สำหรับค่าของ  $k$  จะหาได้จากข้อมูลที่โจทย์ที่กำหนดมาให้ทั้งหมดว่า จำนวนอนุภาคทั้งหมดคือ  $N$  และจะมีอนุภาคที่มีอัตราเร็วในช่วงตั้งแต่  $0$  ถึง  $v_0$  เท่านั้น จะไม่มีอนุภาคที่มีความเร็วมากกว่า  $v_0$  ดังนั้น โดยวิธีอินทิเกรชันจากความสัมพันธ์  $dN_v = kv dv$  ตามขีดจำกัดดังกล่าว จะได้

$$\int dN_v = \int_0^{v_0} kv dv = N$$

$$\frac{1}{2} kv_0^2 = N$$

ดังนั้น  $k = 2N/v_0^2$

เมื่อต้องการหาอัตราเร็วเฉลี่ยของอนุภาคในกลุ่มนี้ โดยหาอัตราเร็วรวมของอนุภาคทั้งหมดหารด้วยจำนวนอนุภาคทั้งหมด ดังนี้

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{v_0} v dN_v}{N} = \frac{\int_0^{v_0} kv^2 dv}{N} = \frac{kv_0^3/3}{N}$$

จะได้  $\bar{v} = 2v_0/3 = 6.67v_0$

ส่วนอัตราเร็วเฉลี่ยรากที่สองของอนุภาคซึ่งหมายถึง ค่าเฉลี่ยของกำลังสองของอัตราเร็วที่ถอดรากที่สองแล้ว ดังนี้

$$v_{rms} = \sqrt{\bar{v^2}} = \left| \frac{\int_0^{v_0} v^2 dN_v}{N} \right|^{1/2} = \left| \frac{\int_0^{v_0} kv^3 dv}{N} \right|^{1/2} = \left| \frac{kv_0^4/4}{N} \right|^{1/2}$$

จะได้  $v_{rms} = \sqrt{v_0^2/2} = 0.707 v_0$

คะแนนสำหรับคำตอบของข้อนี้จะแบ่งออกเป็น 4 ส่วนเท่า ๆ กัน โดยที่มีคำตอบทั้งหมด 4 คำตอบ จึงได้คำตอบละ 2.5 คะแนน ซึ่งนักศึกษาจะได้คะแนนเต็มโดยไม่ยากเลยและเสียเวลาเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ถ้าเพียงแต่จะพิจารณาปัญหาอย่างรอบคอบ โดยจะต้องตอบไปตามที่โจทย์กำหนดมาให้เท่านั้น ซึ่งความสัมพันธ์ของฟังก์ชันการแจกแจงในข้อสอบนี้เป็นเพียงฟังก์ชันอย่างง่าย ในรูปแบบของสมการเส้นตรงเท่านั้นที่สมมติขึ้น เพื่อให้ให้นักศึกษาได้แสดงความเข้าใจในเรื่องหลักสถิติเบื้องต้นที่นำมาใช้ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยไม่ต้องใช้เวลาและใช้สมองมากนักภายในเวลาจำกัด แต่ก็ปรากฏว่ามีนักศึกษาจำนวนไม่น้อยที่ตอบคำถามนี้ไปตามเนื้อหาที่เรียนมา โดยไม่ได้นำมาประยุกต์ให้เข้ากับปัญหา ในทุกรูปแบบที่อาจจะพลิกแพลงไปได้ต่าง ๆ นานา และจะมีนักศึกษาที่แสดงลักษณะของกราฟตามฟังก์ชันการแจกแจงแบบแมกซ์เวลล์-

โบลต์ซมันน์ หรือบางคนก็แสดงมาตามแบบโบส-ไอน์สไตน์หรือแบบของเฟอร์มี-ดิแรก ซึ่งไม่ตรงกับที่โจทย์ต้องการทราบ ทำให้นักศึกษาเสียคะแนนไปทั้งหมด

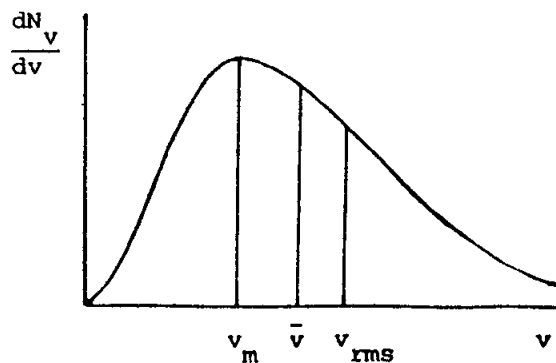
จึงขอให้นักศึกษาพิจารณาปัญหาก่อนลงมือทำหัด ซึ่งอาจจำเป็นต้องตั้งสติไว้ให้มั่นคง เมื่อเข้าห้องสอบและไม่ตอบในสิ่งที่ไม่เกี่ยวข้องกับที่ระบุไว้ในข้อสอบ เพราะจะทำให้นักศึกษาเสียเวลาไปโดยเปล่าประโยชน์

การแสดงคำตอบด้วยกราฟมีรายละเอียดที่ควรระบุให้ชัดเจนหลายประการด้วยกัน เช่น การกำหนดค่าในแกนต่าง ๆ สเกลและหน่วย ประกอบคำอธิบายกำกับในแต่ละกราฟ แต่สำหรับปัญหานี้ไม่จำเป็นต้องกำหนดสเกลและหน่วย เพียงแต่จะต้องแสดงให้เห็นด้วยว่าเส้นกราฟมีขอบเขตอย่างไร ถ้าลากเส้นมาลอย ๆ โดยไม่กำกับเลข 0 และ  $v_0$  ตรงปลายทั้งสองข้างก็จะไม่สมบูรณ์ตามที่ควรจะเป็นในสิ่งที่โจทย์กำหนดไว้ หรือถ้าไม่แสดงค่าความชันของกราฟในกรณีนี้ จะได้กราฟที่ไม่สมบูรณ์เช่นเดียวกัน ซึ่งหมายความว่าคะแนนเต็มที่จะได้ทั้งหมด จะถูกหักไปสำหรับรายละเอียดที่ขาดหายไปด้วย

### หมายเหตุ

(1) ฟังก์ชันการแจกแจงแบบแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ จะมีลักษณะคล้ายระฆังเบ้ในกราฟ ซึ่งเป็นไปตามความสัมพันธ์

$$dN_v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$



### รูปที่ 2 ฟังก์ชันการแจกแจงอัตราเร็วแบบแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์

และอัตราเร็วที่อนุภาคจำนวนมากมีกัน คือ  $v_m = \sqrt{2k_B T/m}$ , อัตราเร็วเฉลี่ยคือ  $\bar{v} = \sqrt{2.55k_B T/m}$  และอัตราความเร็วเฉลี่ยรากที่สองคือ  $v_{rms} = \sqrt{3k_B T/m}$  ตามอัตราส่วนดังนี้

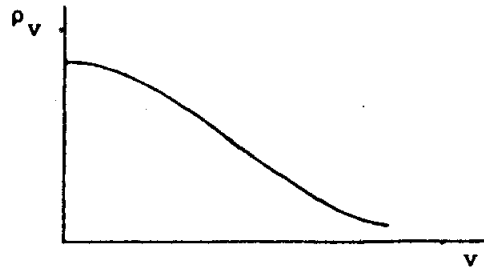
$$v_m : \bar{v} : v_{rms} = 1 : 1.128 : 1.224$$

ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2

แต่ถ้าพิจารณาจำนวนอนุภาคต่อปริมาตรในทรงกลมที่ซ้อนกัน ภายในมิตความเร็วที่มีรัศมีระหว่าง  $v$  กับ  $v + dv$  จะได้รับความสัมพันธ์

$$\rho_v = \frac{dN_v}{4\pi v^2 dv} = N \left( \frac{1}{\sqrt{\pi} v_m} \right)^3 \exp\left(-\frac{v^2}{v_m^2}\right)$$

ซึ่งจะมีลักษณะของกราฟดังแสดงไว้ในรูปที่ 3



รูปที่ 3 ฟังก์ชันการแจกแจงความเร็วแบบแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์

ฟังก์ชันการแจกแจงนี้เรียกว่า ฟังก์ชันการแจกแจงความเร็ว ซึ่งความเร็วต่างกับอัตราเร็วในทางฟิสิกส์ โดยที่ความเร็วเป็นปริมาณเวกเตอร์ที่มีทั้งขนาดและทิศทาง แต่อัตราเร็วเป็นปริมาณสเกลาร์ที่มีแต่ขนาดไม่มีทิศทาง ดังจะเห็นได้จากรูปแบบของฟังก์ชันทั้งสองว่า แบบแรกเป็นฟังก์ชันของกำลังสองของอัตราเร็วเมื่อค่าโดยกกำลังสองแล้วจึงไม่ต้องคำนึงถึงความสำคัญในเรื่องเครื่องหมายหรือทิศทางอีกต่อไป

ข้อสังเกตที่จะเห็นได้ชัดเจนถึงลักษณะที่แตกต่างกันของกราฟทั้งสองนี้ อาจจะทำให้เห็นว่าขัดแย้งกันโดยเฉพาะที่มีความเร็วต่ำจะมีความหนาแน่นสูงนั้น แต่ถ้าพิจารณาว่าภายในทรงกลมที่รัศมีน้อยมาก ถึงแม้จะมีค่าความหนาแน่นมากก็จะมีจำนวนอนุภาคน้อยจนเกือบไม่มีเลย

(2) ฟังก์ชันการแจกแจงแบบโบส-ไอน์สไตน์สำหรับอนุภาคเช่นโฟตอน จากการแผ่รังสีของวัตถุดำ คือ

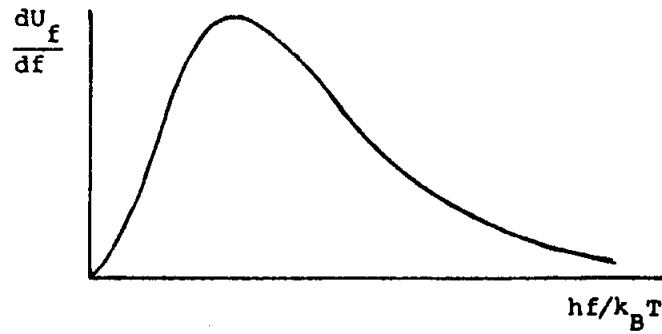
$$dN_r = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{f^2}{\exp(hf/k_B T) - 1} df$$

หรือถ้าพิจารณาความหนาแน่นของพลังงานในช่วงความถี่ต่าง ๆ คือ

$$dU_r = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{f^3}{\exp(hf/k_B T) - 1} df$$

จะมีลักษณะกราฟดังแสดงไว้ในรูปที่ 4 ซึ่งตรงกับผลการทดลองตามกฎของพลังค์



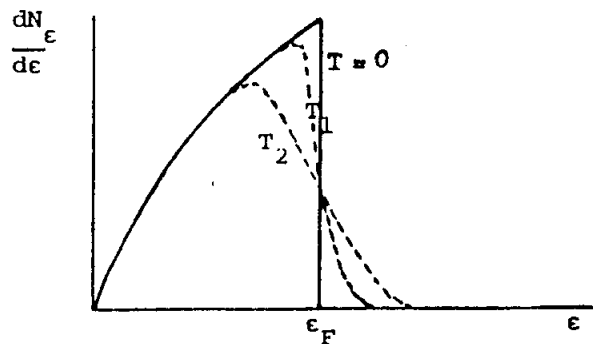


รูปที่ 4 ฟังก์ชันการแจกแจงความถี่แบบโบส-ไอน์สไตน์

และจะได้ว่า  $U_f = \sigma T^4$  ซึ่งตรงกับกฎของสเตฟาน

(3) ฟังก์ชันการแจกแจงแบบแฟร์มี-ดิแรกสำหรับอนุภาคเช่นอิเล็กตรอนอิสระในโลหะ  
ตัวนำคือ

$$dN_\epsilon = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T + 1} d\epsilon$$



รูปที่ 5 ฟังก์ชันการแจกแจงพลังงานแบบแฟร์มี-ดิแรก

จะมีลักษณะของกราฟดังแสดงไว้ในรูปที่ 5 ซึ่งถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นจะมีจำนวนอนุภาคในระดับพลังงานใกล้เคียงกับพลังงานแฟร์มี ( $\epsilon_F$ ) เท่านั้นที่มีการเปลี่ยนแปลง แต่ที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์จะมีพลังงานสูงสุดเท่ากับ  $\epsilon_F$  และพลังงานเฉลี่ย คือ  $\bar{\epsilon}_0 = 3\epsilon_F/5$

ข้อสอบ 10 ถ้าพิจารณาอิเล็กตรอนอิสระในโลหะตัวนำเสมือนอนุภาคของก๊าซทั่วไป จะเรียกอิเล็กตรอนอิสระทั้งหมดว่าเป็น ก๊าซอิเล็กตรอนได้หรือไม่ และจะเป็นไปตามกฎของก๊าซได้เพียงใด (10 คะแนน)

แนว 10 ตามความเข้าใจเดิมอาจเรียกอิเล็กตรอนอิสระที่สามารถเคลื่อนที่ได้โดยง่ายในโลหะตัวนำทั่วไปตามบริเวณผิวของโลหะ ทำให้เป็นตัวการในการถ่ายทอดพลังงานได้เป็นอย่างดีนั้นว่า “ก๊าซอิเล็กตรอน” โดยเทียบกับก๊าซทั่วไปที่อนุภาคอยู่มากมายพุ่งกระจายภายในก๊าซ และได้ปรากฏของก๊าซมาใช้กับก๊าซอิเล็กตรอนดังกล่าวนี้ แต่ปรากฏว่า เมื่อนำไปหาค่าต่าง ๆ แล้วไม่ตรงกับค่าที่ได้จากการทดลอง

สำหรับก๊าซอนุภาคโดดซึ่งอนุภาคแต่ละตัวสามารถเคลื่อนที่เป็นเส้นตรงใน 3 มิติ จึงมีพลังงานของระบบเป็นพลังงานจลน์เชิงเส้น ( $= 3nRT/2$ ) และจะได้ค่าความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่  $c_v = 3R/2$  ดังนั้น ถ้าก๊าซอิเล็กตรอนเป็นไปตามกฎของก๊าซทั่วไปก็จะมีความร้อนจำเพาะค่าเดียวกันนี้ เมื่อนำไปรวมกับความร้อนจำเพาะของโครงสร้างของโลหะ ซึ่งที่อุณหภูมิปกติจะอยู่ในสถานะของแข็งโดยทั่วไป โดยแต่ละโมเลกุลจะเคลื่อนที่รอบจุดใดจุดหนึ่งใน 3 มิติ ด้วยพลังงานจลน์และพลังงานศักย์ในแต่ละมิติเป็น  $kT$  กล่าวคือพลังงานแต่ละรูปนี้เป็น  $kT/2$  จึงมีพลังงานของระบบเป็น  $3NkT$  หรือ  $3nRT$  และค่าความร้อนจำเพาะ  $c_v = 3R$  จะได้ค่าความร้อนจำเพาะรวมเป็น  $4.5 R$  แต่ค่าที่วัดได้จากการทดลองสำหรับโลหะตัวนำที่อุณหภูมิห้องไม่ต่างไปจาก  $3R$  มากเท่านี้ จึงกล่าวได้ว่า ก๊าซอิเล็กตรอนไม่อาจเทียบได้กับก๊าซทั่วไป

โดยหลักสถิติของแฟร์มี-ดิแรก จะสามารถแสดงว่า ค่าความร้อนจำเพาะของอิเล็กตรอนอิสระในโลหะน้อยมาก เมื่อเทียบกับของโครงสร้างโลหะทั้งหมด จึงทำให้ถึงแม้โลหะจะเป็นตัวนำ เพราะมีอิเล็กตรอนอิสระอยู่เป็นจำนวนมาก แต่ก็จะมีค่าความร้อนจำเพาะไม่ต่างไปจากของแข็งทั้งหลาย ซึ่งมีค่านี้นั้น  $3R$  ด้วยกันทั้งหมดที่อุณหภูมิสูง

ในการหาความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่จะสามารถหาได้จากพลังงานของระบบ ดังนี้

$$c_v = \frac{1}{n} (dU/dT)_v \quad \text{โดยที่ } U = \sum_j \epsilon_j \bar{N}_j \quad \text{ซึ่งจากฟังก์ชันการแจกแจงของแฟร์มี-ดิแรกคือ}$$

$$\bar{N}_j/g_j = [\exp(\epsilon_j - \epsilon_F)/k_B T + 1]^{-1} \quad \text{เมื่อ } g_j \propto \epsilon^{1/2}$$

$$\text{จึงได้ว่า} \quad U = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 \dots \dots \dots \right]$$

$$\text{และ} \quad c_v \cong \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{kT}{\epsilon_F} \right) R \quad \text{โดยที่ } \epsilon_F \text{ คือพลังงานสูงสุดของอิเล็กตรอนที่ 0 เคลวิน}$$

ซึ่งเรียกว่า พลังงานแฟร์มี

ที่อุณหภูมิห้อง (300 เคลวิน) จะได้ว่า  $kT/\epsilon_F = 4.58 \times 10^{-3}$  สำหรับโลหะเงินซึ่งพลังงานแฟร์มีเป็น  $9.1 \times 10^{-19}$  จูล ดังนั้น จึงได้ความร้อนจำเพาะของโลหะเงินที่อุณหภูมิห้องเป็น  $2.25 \times 10^{-2} R$  ซึ่งจะเห็นว่ามีความน้อยมากเมื่อเทียบกับของก๊าซอนุภาคเดี่ยว ( $c_v = 1.5 R$ )

แต่ถ้าจะเทียบพลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนอิสระกับก๊าซทั่วไป ปรากฏว่าจะตรงข้ามกับกรณีข้างต้น เพราะแม้แต่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ อิเล็กตรอนจะมีพลังงานเฉลี่ยเป็น  $3/5$  ของพลังงานแฟร์มี แต่พลังงานของก๊าซจะเป็นศูนย์ เพราะพลังงานของก๊าซขึ้นกับอุณหภูมิ โดยที่สำหรับก๊าซอนุภาคเดี่ยว  $U = 3/2 nRT$  ดังนั้นที่ศูนย์องศาสัมบูรณ์ อนุภาคของก๊าซจะไม่มีการเคลื่อนที่ ส่วนพลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนอิสระที่ศูนย์องศาสัมบูรณ์จะได้ว่า  $\bar{\epsilon}_0 = \frac{U_0}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F$  ซึ่งสำหรับโลหะเงินมีค่าพลังงานแฟร์มีเป็น 5.6 อิเล็กตรอนโวลท์ จึงมีพลังงานเฉลี่ยที่ศูนย์องศาสัมบูรณ์เป็น 3.5 อิเล็กตรอนโวลท์ และที่อุณหภูมิห้องจะมีพลังงานเฉลี่ยสำหรับก๊าซทั่วไปเพียง 0.03 อิเล็กตรอนโวลท์ เท่านั้น แต่ถ้าโมเลกุลของก๊าซจะมีพลังงานเฉลี่ยสูงถึง 3.5 อิเล็กตรอนโวลท์ ก็จะต้องมีอุณหภูมิสูงมาราว 27,000 เคลวิน ซึ่งหาได้จาก  $3/2 kT = 3.5 \times 1.6 \times 10^{-19}$  จูล ดังนั้น  $T = (3.5 \times 1.6 \times 10^{-19} \times 2) \div (3 \times 1.38 \times 10^{-23}) = 2.7 \times 10^4$  เคลวิน

การที่พลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนอิสระในโลหะมีค่ามากกว่าของโมเลกุลก๊าซอุดมคติที่อุณหภูมิเดียวกัน แต่กลับมีค่าความร้อนจำเพาะน้อยกว่ามากนั้น ทั้งนี้ เนื่องจากพลังงานของอิเล็กตรอนอิสระเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป ดังนั้นการหาค่าความจุความร้อนจากการเทียบพลังงานที่เปลี่ยนไปต่อช่วงอุณหภูมิหนึ่ง ๆ จึงได้ค่าน้อยมากด้วย

นอกจากนี้ เมื่อหาค่าความดันของก๊าซจากกฎของก๊าซ  $PV = nRT$  ซึ่งเมื่อเทียบกับพลังงาน  $U = 3/2 nRT$  จะได้ว่า  $P = 2U/3V$  เป็นความสัมพันธ์เดียวกันกับที่จะใช้หาความดันของก๊าซอิเล็กตรอนหรืออิเล็กตรอนอิสระในโลหะ แต่ถ้าพิจารณาที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ ตามกฎของก๊าซ จะได้ค่าความดันเป็นศูนย์ ในขณะที่ถ้าพิจารณาความสัมพันธ์ตามหลักสถิติของแฟร์มี-ดิแรก จะได้ค่าความดันของอิเล็กตรอนอิสระในโลหะมากที่สุดทีเดียว ดังนี้ จาก  $P = 2U/3V = 2N\epsilon_F/3V$  โดยที่จำนวนอิเล็กตรอนอิสระต่อลูกบาศก์เมตรของโลหะเงินมีราว  $6 \times 10^{28}$  ตัว จึงหาค่าความดันของก๊าซอิเล็กตรอนที่ศูนย์องศาสัมบูรณ์ได้ถึงประมาณ  $24 \times 10^9$  นิวตัน/ม<sup>2</sup> แม้กระนั้นก็ตามจะไม่พบว่าอิเล็กตรอนระเหยออกมาจากโลหะได้เลย ซึ่งถ้าเป็นก๊าซทั่วไปจะต้องถูกความดันที่มีมากเกินไปผลักดันออกไปสู่ภายนอกภาชนะแต่สำหรับอิเล็กตรอนอิสระจะถูกขัดขวางโดยพลังงานศักย์ที่ผิวของโลหะ

จึงสรุปได้ว่า อิเล็กตรอนอิสระในโลหะจะไม่เป็นไปตามกฎของก๊าซทั่วไป แต่จะเป็นไปตาม

หลักสถิติของเฟอร์มี-ดิแรก ซึ่งอนุภาคจะต้องเป็นไปตามหลักกีดกันเพาลี โดยที่จะมีอนุภาคเกินกว่า 1 ตัว อยู่ในสภาวะเดียวกันไม่ได้ และอิเล็กตรอนก็เป็นอนุภาคที่อยู่ในเกณฑ์นี้ด้วย

อนึ่ง ตามทฤษฎีจลน์ของก๊าซสามารถเทียบได้ว่า พลังงานจลน์เชิงเส้นเฉลี่ยของอนุภาค ก๊าซอุดมคติเท่ากับ  $3k_B T/2$  ซึ่งแสดงว่าพลังงานนี้ของก๊าซทุกชนิดจะเท่ากันที่อุณหภูมิสัมบูรณ์เดียวกัน โดยไม่ขึ้นกับชนิดหรือมวลของก๊าซ และที่ศูนย์องศาสัมบูรณ์อัตราเร็วของอนุภาคก๊าซจะเป็นศูนย์ด้วย ดังนี้ จาก  $\overline{mv^2/2} = 3k_B T/2$  ดังนั้นเมื่อ  $T = 0$  เคลวิน จะได้ว่า  $\overline{v^2} = 0$  และเมื่อหาค่าอัตราเร็วเฉลี่ยถอดรากที่สอง (root-mean-square speed),  $v_{rms} = 0$

แต่สำหรับอัตราเร็วของอิเล็กตรอนอิสระที่ศูนย์องศาสัมบูรณ์ซึ่งเรียกว่า อัตราเร็วเฟอร์มี,  $v_F$  จะได้มาจาก  $\epsilon_F = mv_F^2/2$  ดังนั้น  $v_F = (2\epsilon_F/m)^{1/2}$  ซึ่งสำหรับโลหะเงินจะได้ว่า

$$v_F = \left( \frac{2 \times 9.1 \times 10^{-31}}{9.11 \times 10^{-31}} \right)^{1/2} \quad \text{นั่นคือ } v_F = 1.4 \times 10^6 \text{ ม./วินาที}$$

ดังที่ได้พิจารณาแล้วว่าถ้าก๊าซอุดมคติจะมีพลังงานได้ถึงขนาดที่อิเล็กตรอนอิสระที่ศูนย์องศาสัมบูรณ์มีอยู่ ก๊าซจะต้องมีอุณหภูมิสูงถึงราว 27,000 เคลวิน นั้น สำหรับอิเล็กตรอนอิสระในโลหะเงินโดยที่มีอัตราส่วนระหว่าง  $k_B T$  กับ  $\epsilon_F$  อยู่ในความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ จะสามารถเทียบอุณหภูมิสัมบูรณ์ที่จะตรงกับเมื่อมีพลังงานเท่ากับ  $\epsilon_F$  เรียกว่าอุณหภูมิเฟอร์มี  $T_F = \epsilon_F/k_B = 9.1 \times 10^{-19}/1.38 \times 10^{-23} = 6.6 \times 10^4 \text{ K}$  ซึ่งแท้จริงแล้ว  $\epsilon_F$  คือพลังงานสูงสุดของอิเล็กตรอนอิสระที่ศูนย์องศาสัมบูรณ์

ตามหลักสถิติทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับก๊าซทั่วไปคือ หลักสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ หรือหลักสถิติตามแผนเดิมมันน์ จึงสามารถหาค่าเอนโทรปีของก๊าซได้จากพลังงานภายใน หรือ พลังงานของระบบและฟังก์ชันพาร์ทิชัน ดังนี้  $S = U/T + Nk_B (\ln Z - \ln N + 1)$  จึงได้ว่าที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ก๊าซจะมีค่าเอนโทรปีเป็นอนันต์ โดยเฉพาะถ้าพิจารณาจากความสัมพันธ์สำหรับก๊าซอนุภาคเดี่ยวคือ  $S = c_v \ln T + R \ln V + R \ln \left( \frac{2\pi mk}{Nh^3} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} R$

ก็จะเห็นได้ชัดเจนซึ่งแสดงถึงความไม่เป็นระเบียบของระบบก๊าซที่มีมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิต่ำลง ในขณะที่ระบบอิเล็กตรอนอิสระจะมีระเบียบมากที่สุดที่ศูนย์องศาสัมบูรณ์ เพราะจาก  $S = d'Q/t = c_v dT/T$  เมื่อแทนค่า  $c_v$  ตามความสัมพันธ์จากหลักสถิติของเฟอร์มี-ดิแรกข้างต้น และอินทิเกรตจะได้  $S = Nk_B \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) - \dots$  จึงทำให้ได้ค่าเอนโทรปีของอิเล็กตรอนอิสระที่ศูนย์องศาสัมบูรณ์เป็น 0 นั่นคือ ระบบจะมีสภาวะที่เป็นไปได้เพียงสภาวะเดียวเท่านั้น โดยจะมีอิเล็กตรอน 1 ตัวต่อสภาวะเหมือนกันทั้งหมด ทั้งนี้ จากความหมายของเอนโทรปีตาม

ค่าจำกัดความคือ  $S = k_B \ln \Omega$  เมื่อ  $\Omega$  คือจำนวนสภาวะจุลภาค ซึ่งถ้ามีเพียงสภาวะเดียวจะได้ว่าเอนโทรปีเป็นศูนย์ แต่ถ้ามีจำนวนมากจะทำให้เอนโทรปีของระบบเพิ่มขึ้น

ในการตอบคำถามนี้จำเป็นที่จะต้องอ้างอิงสูตร และความสัมพันธ์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับค่าทั้งหลาย ซึ่งสามารถเปรียบเทียบให้เห็นได้อย่างชัดเจน โดยที่นักศึกษาได้ทำความเข้าใจทั้งในเชิงทฤษฎีและในเชิงประยุกต์เป็นอย่างดีแล้วพอสมควร มิฉะนั้นจะทำให้คำตอบขาดความสมบูรณ์เพียงพอ จึงขอให้ศึกษารายละเอียดในแต่ละหลักการ และเปรียบเทียบความแตกต่าง หรือความคล้ายคลึงกันบางประการด้วยเพื่อที่จะช่วยให้เข้าใจเนื้อหาทั้งหมดได้ดี โดยนักศึกษาอาจจะรวบรวมไว้ในความทรงจำ หรือบันทึกไว้ด้วยสำนวนของตนเอง เพื่อให้สามารถอธิบายได้อย่างคล่องแคล่วและไม่เสียเวลานาน