<u>บทที่ 2 เรื่อง กฎข้อสองของ Thermodynamics</u>

ในบทแรกเราได้เริ่มทำความเข้าใจเกี่ยวกับความหมายของอุณหภูมิ ในเบื้องต้นก็คือคำนิยามเชิงปฏิบัติการณ์ หรือที่เรียกว่า operational definition ซึ่งบอกแต่เพียงว่า อุณหภูมิก็คือตัวเลขที่อ่านได้ จาก thermometer ซึ่งแม้จะเป็นคำนิยามที่ชัดเจนและเข้าใจได้ง่าย แต่ไร้ซึ่งความลึกซึ้งเชิงทฤษฎีทางฟิสิกส์ถึงที่มาของคำว่า อุณหภูมิ

จึงเป็นที่มาของ theoretical definition หรือคำนิยามเชิงทฤษฎีของอุณหภูมิ ซึ่งในเบื้องต้นเราได้ให้คำนิยามว่า อุณหภูมิคือสิ่งที่มีค่าเท่ากัน เมื่อวัตถุสองชิ้นมาสัมผัสกันและเข้าสู่สมดุล และอีกคำนิยามหนึ่งที่ว่า อุณหภูมิคือแนวโน้มที่วัตถุจะให้หรือรับพลังงาน วัตถุที่มีอุณหภูมิสูงจะมีแนวโน้มที่จะให้พลังงานกับสิ่งแวดล้อม ในทางตรงกันข้าม วัตถุที่มีอุณหภูมิต่ำ จะมีแนวโน้มที่จะรับพลังงานจากสิ่งแวดล้อม คำนิยามเชิงทฤษฎีของอุณหภูมิทั้งสองที่กล่าวมา เป็นเพียงคำอรรถาธิบายในเบื้องต้น แต่ยังมีความกำกวม อีกทั้งไม่สามารถที่จะใช้กลไกของคณิตศาสตร์เข้ามาเป็นเครื่องมือในการวัดออกมาเป็นตัวเลขได้โดยตรง

ในบทที่ 2 นี้เราจะได้ยกประเด็นของอุณหภูมิมาศึกษาอีกครั้ง และด้วยการบุกเบิกของ Boltzmann เราจะได้ปรับปรุง theoretical definition ของอุณหภูมิในบทที่ 1 ให้มีความชัดเจนทางคณิตศาสตร์มากยิ่งขึ้น และในการเตรียมตัวสอบมิดเทอมนี้ นักศึกษาควรทบทวนทำความเข้าใจในประเด็นเหล่านี้

1. ทบทวนหลักคณิตศาสตร์ที่ว่าด้วยการนับจำนวนวิธีของการสลับสับเปลี่ยน อาทิเช่น ในตะกร้ามีลูกบอลซึ่งแตกต่างกันอยู่ 5 ลูก ให้เลือกมา 3 ลูก จะสามารถเลือกได้กี่วิธี หรือโยนเหรียญ 10 เหรียญพร้อมกัน ผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นจะมีได้กี่แบบ และโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่เราจะต้องนำมาประยุกต์ใช้ในทางฟิสิกส์ มีลูกบอลที่เหมือนกันทุกประการอยู่ 6 ลูก จัดวางในถ้วย 4 ใบจะทำได้กี่วิธี

2. ตัวอย่างของ Random Walk Problem ซึ่งขี้เมาเดินทีละก้าว ทั้งหมด N ก้าว โดยสมมุติให้การก้าวแต่ละครั้งมีความน่าจะเป็นที่ก้าวซ้ายหรือขวาเท่าๆกัน $\left(p = q = 1/2\right)$ อาทิเช่นก้าวทั้งหมด 5 ครั้ง คำถามคือมีกี่วิธีที่จะก้าวทางซ้าย 5 ครั้ง ? คำตอบก็คือมีเพียงวิธีเดียว นั่นคือ "ซซซซซ" หรืออีกตัวอย่างหนึ่ง มีกี่วิธีที่จะก้าวทางซ้าย 4 ครั้ง ? คำตอบก็คือมีอยู่ 5 วิธี กล่าวคือ "ขซซซซ" , "ซขซซซ" , "ซซขซซ" , "ซซซขซ" , "ซซซซข" แต่หากจะถามเป็นกรณีทั่วไป จากการก้าวทั้งหมด N ครั้ง มีอยู่กี่วิธีที่จะก้าวทางขวาทั้งหมด n_1 ครั้ง ? คำตอบคืออะไรและมีหลักคิดอย่างไร ?

3. จากการทดลองให้ลูกปัดไหลลงมา ตกกระทบกับหมุดที่ปักเป็นลักษณะสามเหลี่ยม จะเห็นว่าโดยส่วนใหญ่แล้วลูกปัดจะมาตกอยู่ในบริเวณตรงกลางมากที่สุด หรืออีกนัยหนึ่งมีความน่าจะเป็นที่มาอยู่ตรงกลางมากที่สุด ชุดสาธิตนี้แสดงให้เห็นถึงหลักการอันสำคัญมากอันหนึ่งของ Statistical Thermodynamics กล่าวคือ หลักการของ "1 man 1 vote" ซึ่งกล่าวว่า ในแต่ละวิธีที่อาจจะเกิดขึ้นได้ ไม่ว่าจะเป็นการโยนเหรียญ หรือลำดับการก้าวซ้ายขวา ในแต่ละวิธีที่เป็นไปได้ จะมีความน่าจะเป็นเท่ากันๆ หรือ มี 1 vote เหมือนกัน ดังนั้นเหตุการณ์ใดที่มีได้หลายวิธีที่สุด ก็จะมีความน่าจะเป็นที่เกิดขึ้นได้มากที่สุด

การก้าวทั้งหมด 6 ครั้ง มีเพียงวิธีเดียว ที่จะก้าวทางขวา 6 ครั้ง นั่นคือ "ขขขขขข" ดังนั้นจึงมีความน่าจะเป็นน้อยที่มาก ที่จะเกิดเหตุการณ์นี้ขึ้น ในทางตรงกันข้าม หากถามว่ามีอยู่กี่วิธีที่จะก้าวทางขวา 3 ครั้ง จะพบว่ามีอยู่ถึง 20 วิธี ดังนั้นตามหลักการของ 1 man 1 vote จึงมีความน่าจะเป็นมากที่สุดที่จะก้าวทางขวา 3 ครั้ง ด้วยเหตุนี้ ลูกปัดจึงไปกองอยู่ตรงกลางเสียส่วนใหญ่นั่นเอง

4. ในทาง Statistical Thermodynamics เราเรียกแต่ละวิธีที่เกิดขึ้นว่า microstate และจำนวน microstate หรือจำนวนวิธีที่อาจจะเกิดขึ้นเรียกว่า multiplicity แทนด้วยสัญลักษณ์ Ω

อาทิเช่นการโยนเหรียญ N เหรียญมี multiplicity $\Omega = 2^N$ หรือการเดินทั้งหมด N ก้าว สถานการณ์ที่จะก้าวทางขวา n ครั้ง มี multiplicity $\Omega = \dfrac{N!}{n!(N-n)!}$ เป็นต้น

5. ในการคำนวณ multiplicity ของระบบรวม ซึ่งประกอบด้วยระบบย่อยๆหลายอัน เราใช้หลักการคูณ อาทิเช่นโยนลูกเต๋าและเหรียญพร้อมกัน ลูกเต๋ามี $\Omega_A = 6$ และเหรียญมี $\Omega_B = 2$ ดังนั้นถ้าโยนทั้งลูกเต๋าและเหรียญพร้อมกันจะมี multiplicity ทั้งหมด $\Omega_{\text{total}} = \Omega_A \Omega_B = 12$

6. เรานิยามปริมาณที่สำคัญอันหนึ่งทาง thermodynamics นั่นก็คือ entropy $S \equiv k_B \ln \Omega$ จากคำนิยามอันนี้ เราก็คงพอเข้าใจได้ว่า เหตุใดในอดีตเรามักได้ยินคนโยงคำว่า entropy เป็นสิ่งที่แสดงถึงความสับสนวุ่นวายของระบบ ที่เป็นเช่นนี้ก็เพราะ ระบบที่มี multiplicity สูงหรือมีจำนวน microstate ที่อาจจะเกิดขึ้นมาก จากคำนิยามทางคณิตศาสตร์ข้างต้น ก็จะทำให้ entropy สูงตามไปด้วยนั่นเอง และนักศึกษาควรจะเข้าใจในรายละเอียดด้วยว่า เหตุใด entropy รวมของระบบทั้งหมด จึงเท่ากับผลบวกของ entropy ที่เป็นส่วนประกอบภายใน หรืออีกนัยหนึ่ง $S_{\text{total}} = S_A + S_B$

7. คราวนี้เราจะเริ่มพิจารณาความหมายของอุณหภูมิที่ลึกซึ้งและซับซ้อนมาก โดยการพิจารณาระบบ A และ B ที่อยู่ติดกัน อาทิเช่นทองคำสองแท่งประกบกัน ซึ่งถ้าหากตอนเริ่มต้นมันมีอุณหภูมิไม่เท่ากัน เมื่อสัมผัสก็จะมีการถ่ายเทพลังงาน จนในที่สุดเข้าสู่สมดุล ทำให้อุณหภูมิมามีค่าเท่ากันในที่สุด ในสถานการณ์จำลองนี้ เราสนใจว่า คำว่า "เข้าสู่สมดุล" แปลว่าอะไรกันแน่

ในทาง Statistical Thermodynamics เรามองว่าสภาวะสมดุล ก็คือสภาวะที่มีความน่าจะเป็นที่จะเกิดขึ้นได้มากที่สุด เช่นถ้าคุณนั่งสังเกตขี้เมาก้าวไปมาอยู่บนถนน แล้วพบว่าใน 5 ก้าวแรกมีลักษณะเป็น "ขขขขข" เราบอกว่านี่ยังไม่สมดุล เป็นแต่เพียงขี้เมาคนนั้น "ฟลุค" เฉยๆ แต่ถ้าคุณนั่งสังเกตอยู่ต่อเป็นเป็นเวลานาน ปล่อยให้เขาก้าวได้หลายร้อยครั้ง ก็จะพบว่า โดยเฉลี่ยแล้วจำนวนการก้าวทางขวาจะมีเท่ากันหรือใกล้เคียงกันมาก กับจำนวนการก้าวทางซ้าย เราเรียกนี้ว่าสภาวะสมดุลทางสถิติ นั่นก็เพราะว่าถ้าพิจารณาเชิงความน่าจะเป็นแล้ว มีโอกาสมากที่สุดที่จำนวนการก้าวทางขวา จะเป็นกึ่งหนึ่งของจำนวนก้าวทั้งหมด

ด้วยหลักการของ 1 man 1 vote ความน่าจะเป็นมีค่าสูงที่สุด ก็ต่อเมื่อ multiplicity Ω_{total} สูงที่สุด หรือถ้าจะโยงไปถึง entropy S_{total} มีค่า maximum นั่นเอง

โดยทั่วไปในระบบทางฟิสิกส์นั้น multiplicity จะมีค่าเพิ่มขึ้นถ้าเราป้อนพลังงานให้กับมัน หรือ $\Omega_A = \Omega_A\left(E_A\right)$ หากจะเปรียบเทียบให้เห็นภาพชัดเจน ก็อาจจะนึกถึงเด็กเล็กคนหนึ่ง หากกินข้าวอิ่มสำราญมีพลังงานมาก ก็ย่อมซุกซนเล่นที่โน่นที่นี่ได้หลากหลาย แตกต่างจากขณะที่เขาป่วยเป็นไข้มีพลังงานเหลือน้อย จำนวน multiplicity ก็จะน้อยลงเป็นเงาตามตัว

วกกลับมาถึงระบบสองอัน A และ B ที่ประกบติดกันอยู่ และสมมุติให้พลังงานแลกเปลี่ยนกันได้แต่จะไหลออกข้างนอกไม่ได้ กล่าวคือ $E_{\text{total}} = E_A + E_B$ มีค่าคงที่ ด้วยตรรกะทางคณิตศาสตร์ที่ไม่เกินความสามารถของนักศึกษาฟิสิกส์ระดับอุดมศึกษา เราจะพบว่า Ω_{total} จะมีค่าสูงสุด (ส่งผลให้มีความน่าจะเป็นสูงสุด) ก็ต่อเมื่อ $\frac{\partial S_A}{\partial E_A} = \frac{\partial S_B}{\partial E_B}$ นี้เองคือเงื่อนไขทางคณิตศาสตร์ที่สภาวะสมดุลจะเกิดขึ้น ดังนั้นหากเรานิยามอุณหภูมิว่า $\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E}$ ก็จะทำให้ได้เงื่อนไขของการสมดุลทาง thermodynamics ที่ว่า $\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B}$ หรืออีกนัยหนึ่ง อุณหภูมิทั้งสองข้างมีค่าเท่ากันนั่นเอง

อุณหภูมิ แปลผกผันกับอัตราการเพิ่มขึ้นของ entropy ต่อพลังงานที่ป้อนเข้าไปในระบบนั่นเอง

8. คำนิยามของอุณหภูมิที่ว่า $\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E}$ ทำให้เราสามารถศึกษาระบบทางฟิสิกส์และธรรมชาติเชิงความร้อนของมัน โดยอาศัยเพียงกระบวนการทางสถิติเพียงอย่างเดียว และเราก็ได้นำมาประยุกต์เป็นตัวอย่างใน 3 กรณีด้วยกันคือ Ideal Gas, Einstein Solid, และ Paramagnetic Material

9. กรณีของ Ideal Gas เราสามารถพิสูจน์ว่า พลังงานของ mono-atomic ideal gas ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิอย่างไร โดยเริ่มจากการนับจำนวน multiplicity ว่าขึ้นอยู่กับจำนวนอนุภาค พลังงานและอื่นๆ ในลักษณะที่ว่า $\Omega = V^N \times \left(\sqrt{U}\right)^{3N-1} \times \left(\text{others}\right)$ ซึ่งเมื่อผนวกกับคำนิยามของอุณหภูมิ และขั้นตอนการประมาณทางคณิตศาสตร์เล็กน้อย ทำให้ได้ข้อสรุปที่ว่า $U = \frac{3}{2} N k_B T$ ซึ่งนอกจากจะมีประโยชน์ในการนำมาวิเคราะห์สมบัติของ ideal gas ในสถานการณ์ต่างๆดังที่ได้เคยเห็นมาแล้วในบทที่ 1 เราก็ยังสามารถคำนวณค่าความจุความร้อนของแก็สได้จากความสัมพันธ์ $C = \frac{\partial U}{\partial T}$

10. กรณีของ Einstein Solid ที่อาศัยโมเดลอย่างง่ายที่ว่าของแข็งประกอบด้วยมวลและสปริงจำนวนมาก โดยที่สปริงจะเป็นตัวกักเก็บพลังงานเอาไว้ เมื่อมีการป้อนเข้าไปในระบบ คล้ายกับถ้วยที่คอยกักเอาลูกบอลเอาไว้ ถ้วยหนึ่งก็คือสปริง 1 อัน หากมันมีลูกบอลอยู่จำนวนมาก สปริงดังกล่าวก็จะสะสมพลังงานอยู่มากเช่นเดียวกัน โดยใช้โมเดลอันนี้เราสามารถคำนวณ multiplicity ของระบบได้ว่า $\Omega = \frac{(N-1+q)!}{q!(N-1)!}$ เมื่อ N คือจำนวนถ้วย (หรือจำนวนสปริงในระบบ) และ q คือจำนวนก้อนพลังงานที่มีอยู่ในระบบ และตามทฤษฎีของกลศาสตร์ควอนตัม 1 ก้อนมีพลังงานเท่ากับ $\hbar\omega$ เพราะฉะนั้นพลังงานทั้งหมดของระบบก็คือ $U = \hbar\omega q$

โดยอาศัยการประมาณทางคณิตศาสตร์ที่เรียกว่า Stirling Approximation ผนวกกับคำนิยามของอุณหภูมิเราสามารถบอกได้ว่า $U = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$ และความจุความร้อนอยู่ในรูปของ $C = N k_B x^2 \frac{e^x}{\left(e^x - 1\right)^2}$ เมื่อ $x \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ โดยเฉพาะอย่างยิ่งความจุความร้อนของ Einstein Solid มีความพิเศษแตกต่างจากกรณีของ Ideal Gas แก็สมีความจุความร้อนคงที่ กล่าวคือ $\frac{3}{2} N k_B$ ในขณะที่ของแข็งจะมีความจุความร้อน C ที่เปลี่ยนแปลงได้ ตามอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิต่ำ C จะมีค่าน้อยมาก และจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ที่อุณหภูมิสูงมาก ความจุความร้อน C จะเริ่มเข้าสู่สภาวะอิ่มตัวและคงที่ในที่สุด

11. ตัวอย่างสุดท้ายของการนำวิธีทางสถิติมาศึกษาระบบทางฟิสิกส์ ก็คือ Paramagnetic Material ภายในโลหะที่สามารถดึงดูดกับแม่เหล็กได้ จะมีอะตอมจำนวนมาก แต่ละอะตอมจะมีสิ่งที่เรียกว่า magnetic moment หรือโมเมนต์แม่เหล็ก

สมมุติในสิ่งแวดล้อมมีสนามแม่เหล็กจากภายนอกความเข้ม B เราสามารถมองว่า magnetic moment เหล่านี้สามารถชี้ได้สองทิศทางคือ ขึ้นและลง (ทิศเดียวหรือตรงข้ามกับสนามแม่เหล็ก) ซึ่งมันจะมีอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็ก ทำให้มีพลังงานเท่ากับ $-\mu B$ เมื่อชี้ทิศเดียวกับสนามแม่เหล็ก และพลังงานเป็น $+\mu B$ ถ้าหากชี้ตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็ก

ถ้าหากวัสดุประกอบด้วย magnetic moment ทั้งสิ้น N อัน พลังงานรวมของทั้งระบบก็คือ $U = -\mu B N^{\uparrow} + \mu B N^{\downarrow}$ เมื่อ $N^{\uparrow}$ คือจำนวน magnetic moment ที่มีทิศชี้ขึ้น ในการวิเคราะห์ในตัวอย่างนี้คล้ายคลึงอย่างมากกับกระบวนการ Random Walk ซึ่งเปิดโอกาสให้แต่ละก้าวเป็นได้สองทางคือขวาหรือซ้าย ในขณะที่ paramagnetic material เปิดโอกาสให้แต่ละ magnetic moment เป็นได้สองทิศคือขึ้นหรือลง เพราะฉะนั้นจำนวน multiplicity คือ $\Omega = \begin{pmatrix} N \\ N^{\uparrow} \end{pmatrix} = \dfrac{N!}{N^{\uparrow}!(N - N^{\uparrow})!}$ และเมื่ออาศัยทักษะทางคณิตศาสตร์และความอดทนสักเล็กน้อย เราจะได้ความสัมพันธ์ $U = -\mu N B \tanh\left(\dfrac{\mu B}{k_B T}\right)$

ในการศึกษาวัสดุที่ประกอบด้วย magnetic moment จำนวนมาก เรานิยามปริมาณทางฟิสิกส์มาอันหนึ่งเรียกว่า magnetization M เพื่อบ่งบอกถึงความเข้มข้นของสมบัติแม่เหล็กภายในวัสดุ กล่าวคือถ้าโดยเฉลี่ยแล้วจำนวน magnetic moment ที่ชี้ขึ้นมีค่าใกล้เคียงกับจำนวนที่ชี้ลง ทุกอย่างก็จะหักล้างกันเองทำให้ magnetization M รวมของทั้งระบบเป็นศูนย์ แต่หากมีจำนวนไม่เท่ากัน ก็จะส่งผลให้เกิด magnetization สุทธิขึ้นมา ซึ่งเรานิยามให้ $M = \mu\left(N^{\uparrow} - N^{\downarrow}\right)$ และจะทำให้ $M = \mu N \tanh\left(\dfrac{\mu B}{k_B T}\right)$ ซึ่งเราก็ได้พูดถึงความหมายของสมการดังกล่าวในห้องเรียน ว่าอุณหภูมิและสนามแม่เหล็กภายนอก มีผลต่อ magnetization ของวัสดุอย่างไร