



บทที่ 4 กฎข้อที่สองและสามทางเทอร์โมไดนามิกส์

เอนโทรปี, S

ที่มาและนิยาม

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = k \ln \Omega$$

$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี: การถ่ายเทความร้อนของระบบในกระบวนการผันกลับที่อุณหภูมิ T

$\Delta S = k \ln \Omega$ k = ค่าคงที่โบลซ์มานน์ Boltzmann's constant
 Ω จำนวน state ของระบบที่มีอยู่



1



ความน่าจะเป็น (Probability)

กระบวนการ spontaneous เกิดในทิศที่จะเพิ่มค่าความน่าจะเป็น (probability)

ตัวอย่าง โยนเหรียญบาทสองเหรียญ โอกาสและความน่าจะเป็นเป็นดังนี้

เหตุการณ์ที่เป็นไปได้ คือ หห, หก, กห, กก = 4 แบบ

ความน่าจะเป็น (P)

ออกหัวทั้งคู่ 1/4 ออกก้อยทั้งคู่ 1/4

ออกหัวและก้อยอย่างละเหรียญ 2/4



2

สมมติว่าเป็นก๊าซ 2 โมเลกุล ในภาชนะ A หรือ B พิจารณาการกระจายโมเลกุลก๊าซ

(2A) (2B)

(AB หรือ BA)

3 Macrostates, 4 Microstates

การกระจายโมเลกุลก๊าซ

- สภาวะ (2A) (AB หรือ BA) (2B) เรียกว่า Macrostate
- สภาวะ (2A) (AB) (BA) (2B) เรียกว่า Microstate

configuration

- **Macrostate** คือสภาวะภายในระบบที่มีการกระจายออกไปซึ่งแสดงด้วยสมบัติมหภาค (Macroscopic property) เช่น T, P, V
- **Microstate** คือสภาวะภายในระบบที่มีการกระจายออกไปซึ่งแสดงด้วยสมบัติจุลภาค (Microscopic property) เช่น ตำแหน่งและโมเมนตัม
- 1 Macrostate สามารถมีได้หลาย microstate
- นิสิตบอกได้ไหมว่าตัวอย่างข้างต้น ก๊าซน่าจะชอบสภาวะใด? และ $P = ?$

PS 3

พิจารณาการกระจายโมเลกุลก๊าซ 3 โมเลกุล ในภาชนะ A หรือ B

(3A) (3B)

(2A, 1B) (1A, 2B)

1 3 3 1

$P(3A) = P(3B)$

$P(2A, 1B) = P(1A, 2B)$

- จำนวนสภาวะที่การกระจาย $\rightarrow$ 4 Macrostates, 8 Microstates
- ที่ Macrostate (2A, 1B) มี 3 microstates ที่มี **degeneracy** เท่ากัน
- ที่ Macrostate (2A, 1B) มี 3 microstates หรือมี **3 multiplicity**
- **Degeneracy** : การจัดเรียงภายในระบบที่ต่างกันแต่มีระดับพลังงานเท่ากัน
- **Multiplicity** : จำนวนสมาชิกในเซตเดียวกัน (คณิตศาสตร์), จำนวนสภาวะ microstate ใน macrostate เดียวกัน (เทอร์โมไดนามิกส์)

PS 4

ถ้าก๊าซ 4 โมเลกุล

(4A), (3A, 1B), (2A, 2B), (1A, 3B), (4B)

↓ 1 ↓ 4 ↓ 6 ↓ 4 ↓ 1

	n	M	C _{total}
1 1 ←	1	2	2
1 2 1 ←	2	3	4
1 3 3 1 ←	3	4	8
1 4 6 4 1 ←	4	5	16
1 5 10 10 5 1	5	6	32
1 6 15 20 15 6 1	6	7	64
1 7 21 35 35 21 7 1	7	8	128
1 8 28 56 70 56 28 8 1 ←	8	9	256
	N-1		2 ^N

จำนวนวิธี
 ${}^nC_r = n!/(n-r)!r!$

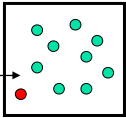
- ค่าความน่าจะเป็นเพิ่มเมื่อมีรูปแบบการกระจายเพิ่มขึ้น

PS

5

เอนโทรปี, S

ที่มาและนิยาม

N → 

สมมติระบบประกอบด้วยอนุภาคอยู่ในภาชนะปิด

↓

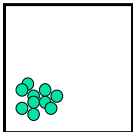
อนุภาคแต่ละตัวสามารถมี state ที่แตกต่างกันอยู่จำนวน X state

↓

ถ้าระบบมีจำนวน N อนุภาค จะมีจำนวน configuration อยู่ทั้งหมดเป็น

$X \cdot X \cdot X \cdot \dots \cdot X = X^N$ potential states

↓

อย่างไรก็ตาม บาง state ของระบบมีความน่าจะเป็นต่ำ (เกิดขึ้นได้ยาก) เช่น 

Microscopic properties

A = position

B = momentum

A x B = X states

PS

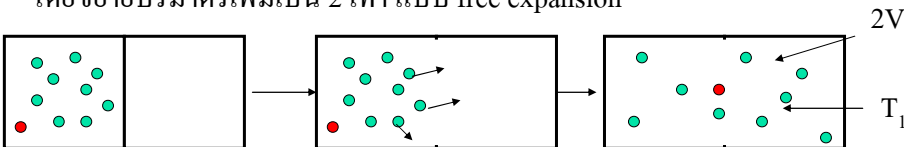
6

สมมติ S เป็น state variable ที่ใช้บอกว่าในระบบจะมีจำนวน state อยู่เท่าไร

โดยให้ $S = k \ln X^N$

scaling factor ค่าคงที่ k ใช้ฟังก์ชัน logarithm เพราะมีจำนวน state มหาศาล

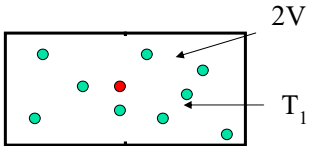
ถ้าสมมติระบบเกิดกระบวนการการเปลี่ยนแปลงทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยขยายปริมาตรเพิ่มเป็น 2 เท่า แบบ free expansion



อนุภาคเคลื่อนที่ที่กระจายออกเต็มภาชนะ โดยที่ U เท่าเดิม, KE เท่าเดิม, T เท่าเดิม (ระบบไม่ได้ทำงาน)

PS

7



เมื่อปริมาตรเพิ่มขึ้นเป็น 2V ทำให้ อนุภาคแต่ละตัวสามารถมี state ที่แตกต่างกันเป็นจำนวน 2X state

↓

ดังนั้นระบบจำนวน N อนุภาค จะมีจำนวน configuration ใหม่อยู่ทั้งหมดเป็น

$$2X \cdot 2X \cdot 2X \cdots 2X = (2X)^N \text{ potential states}$$

N

หรือ $S_f = k \ln (2X)^N$

Microscopic properties

2A = position

B = momentum

2A x B = 2X states

PS

8



ดังนั้นเมื่อพิจารณาจำนวน state ที่เปลี่ยนแปลงไปของกระบวนการข้างต้น

ที่สภาวะเริ่มต้น $S_i = k \ln X^N$

ที่สภาวะสุดท้าย $S_f = k \ln (2X)^N$

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_f - S_i = k \ln 2^N X^N - k \ln X^N \\ &= k \ln \frac{2^N X^N}{X^N} = k \ln 2^N\end{aligned}$$

$$\Delta S = Nk \ln 2$$

มีค่า > 0

PS

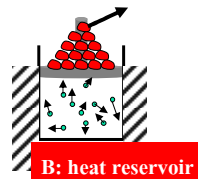
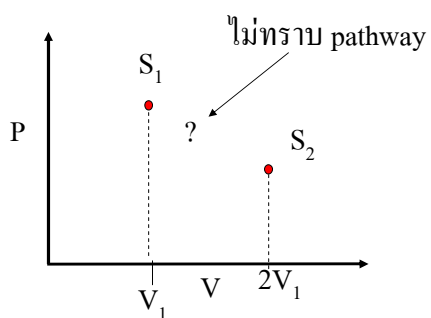
9



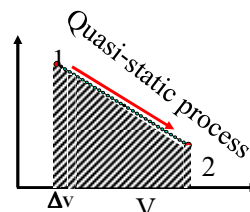
พิจารณา macroscopic properties

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว



B: heat reservoir



มีต่อ

PS

10



ซึ่งกระบวนการดังกล่าวเสมือนระบบขยายตัว ที่ T คงที่

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$$

$$= - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -nRT_1 \ln \frac{2V}{V}$$

$$w = -nRT_1 \ln 2$$

$$\Delta U = q + w$$

isothermal $\Delta U = 0, q = -w \quad q = nRT_1 \ln 2$



11



n=จำนวน โมล $q = \frac{N}{6.02 \times 10^{23}} RT_1 \ln 2$
 $= NkT_1 \ln 2$

จาก $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{NkT_1 \ln 2}{T_1}$
 $\Delta S = Nk \ln 2$

เอนโทรปี, ΔS

$$\boxed{\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}} \longleftrightarrow \boxed{\Delta S = k \ln \Omega}$$



12