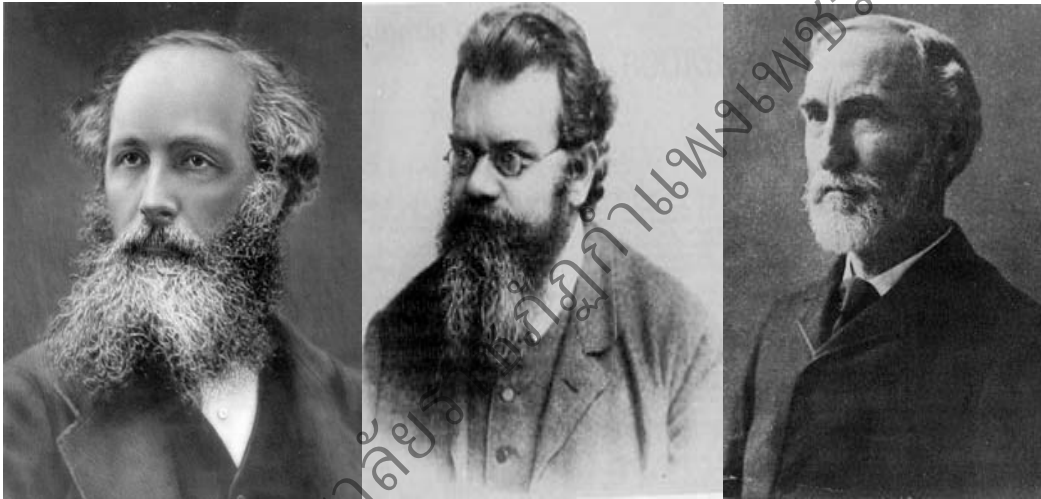


บทที่ 4

กลศาสตร์เชิงสถิติแผนเดิม

กลศาสตร์เชิงสถิติแผนเดิมได้ถูกพัฒนาขึ้นครั้งแรกในช่วงปลายคริสต์ศตวรรษที่ 19 เป็นผลงานของโบลต์ซมันน์ (Ludwig Eduard Boltzmann) ชาวออสเตรีย แมกซ์เวลล์ (James Clerk Maxwell) ชาวอังกฤษ และกิบส์ (Josiah Willard Gibbs) ชาวอเมริกัน เกิดจากการแจกแจงเรียกว่า กฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ (Maxwell-Boltzmann Distribution Law) ซึ่งมีการนำไปใช้อย่างกว้างขวางในการอธิบายสมบัติต่างๆ ของแก๊ส



James Clerk Maxwell

Ludwig Eduard Boltzmann

Josiah Willard Gibbs

1. กฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์

กฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ พิจารณาอนุภาคที่มีโครงสร้างและองค์ประกอบเหมือนกันและสามารถบอกความแตกต่างได้อย่างชัดเจน เช่น โมเลกุลของแก๊สต่างๆ ทั้งนี้เราไม่คำนึงถึงสมมาตรของฟังก์ชันคลื่นของอนุภาคเหล่านี้ โดยมีข้อตกลง ดังนี้

- 1) การกำหนดความเหมือนและความแตกต่างของอนุภาคจะใช้สมบัติทางกายภาพและตำแหน่งของอนุภาคเป็นเกณฑ์ และให้ขนาดของอนุภาคเล็กมากเมื่อเทียบกับระยะห่างเฉลี่ย (\bar{L}) ระหว่างอนุภาค หรืออาจกล่าวได้ว่า ระยะห่างเฉลี่ยระหว่างอนุภาคใหญ่กว่าความไม่แน่นอนของตำแหน่งอนุภาค (Δx) นั่นคือ

$$\bar{L} \gg \Delta x$$

- 2) ที่สถานะสมดุลการแจกแจงที่เป็นไปได้มากที่สุด (most probable distribution) ของการแจกแจงอนุภาคตามสถานะพลังงานต่าง ๆ โดยมีเงื่อนไขว่า อนุพัทธ์ของความน่าจะเป็นทั้งหมด (total probability, P) เป็นศูนย์ คือ

$$dP = 0$$

- 3) ไม่จำกัดจำนวนอนุภาคในสถานะพลังงานหนึ่ง ๆ นั่นคือ ในแต่ละสถานะสามารถบรรจุอนุภาคอยู่ได้โดยไม่จำกัดจำนวนซึ่งต่างจากสถานะของอนุภาคตามหลักกีดกันของเพาลีที่ให้แต่ละสถานะมีอนุภาคได้ไม่เกิน 1 อนุภาค

โดยให้

จำนวนอนุภาคทั้งหมดเท่ากับ N อนุภาคถูกแจกแจงตามสถานะพลังงานต่างๆ เป็น

สถานะที่	1	มีจำนวนอนุภาค	n_1	อนุภาค
สถานะที่	2	มีจำนวนอนุภาค	n_2	อนุภาค

สถานะที่	i	มีจำนวนอนุภาค	n_i	อนุภาค
----------	---	---------------	-------	--------

มีความน่าจะเป็นอุมพลวัต (Ω) เหมือนกับวิธีการจัดหมู่วัตถุที่ไม่แตกต่างกัน ก็จะได้

$$\Omega = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots n_i!}$$

ซึ่งความน่าจะเป็นอุมพลวัตนี้จะแสดงถึงความยุ่งเหยิง (chaos) ของอนุภาคในระบบ ส่วนความน่าจะเป็นสำคัญ (g_i) ของแต่ละสถานะนั้น ถ้าให้

สถานะที่ 1 มีความน่าจะเป็นสำคัญเป็น g_1 โอกาสที่อนุภาคจำนวน n_1 จะบรรจุอยู่ใน

สถานะที่ 1 ความน่าจะเป็นสำคัญจะเป็น $g_1^{n_1}$

สถานะที่ 2 ความน่าจะเป็นสำคัญจะเป็น $g_2^{n_2}$

สถานะที่ i ความน่าจะเป็นสำคัญจะเป็น $g_i^{n_i}$

จะได้ความน่าจะเป็นสำคัญทั้งหมด (G) เป็น

$$G = g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \dots$$

ดังนั้น ความน่าจะเป็นทั้งหมด (P) สำหรับอนุภาคที่สามารถบอกความแตกต่างได้

$$P = \frac{N!}{n_1!n_2!.....} \times g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots\dots\dots 1$$

แต่ถ้าเป็นอนุภาคที่โครงสร้างและองค์ประกอบเหมือนกันและไม่สามารถบอกความแตกต่างได้ อย่างเด่นชัด เราจะพบว่าแม้ว่าจะมีการสลับลำดับการบรรจุอนุภาคก็ยังให้รูปแบบการแบ่งกันที่เหมือนกันซึ่งอนุภาคทั้งหมดจำนวน N อนุภาค จะมีถึง N! วิธีที่ให้รูปแบบการแบ่งกันที่เหมือนกัน จึงต้องนำ N! ไปหารสมการ 1 ได้ความน่าจะเป็นทั้งหมดของอนุภาคที่ไม่สามารถบอกความแตกต่างได้ อย่างเด่นชัด เป็น

$$\begin{aligned} P &= \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!...} \times g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \dots\dots\dots \times \frac{1}{N!} \\ &= \frac{1}{n_1!n_2!n_3!...} \times g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \dots\dots\dots \\ &= \prod_{i=1}^N \frac{1}{n_i!} \cdot g_i^{n_i} \dots\dots\dots 2 \end{aligned}$$

สำหรับการหาการแจกแจงที่น่าจะเป็นมากที่สุดคือ P_{max} โดยที่จำนวนอนุภาคและพลังงานทั้งหมดคงที่ จะหาจากอนุพันธ์ของความน่าจะเป็นเทียบกับ การแจกแจงอนุภาคตามสถานะต่างๆ จะต้อง มีค่าเป็น 0 คือ $\frac{dP}{dn_1} = 0$

แต่การหาอนุพันธ์นี้ยุ่งยากจึงเปลี่ยนรูปสมการ 2 เสียใหม่โดยที่ความหมายยังคงเดิม คือ เป็น

$$\ln P = (n_1 \ln g_1 + n_2 \ln g_2 + \dots) - (\ln n_1! + \ln n_2! + \dots)$$

จากสูตรของสเตอร์ลิง (Stirling's formula: $\ln N! = N \ln N - N$) จะได้

$$\begin{aligned} \ln P &= (n_1 \ln g_1 + n_2 \ln g_2 + \dots) - (n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2 - n_2) - \dots \\ &= (n_1 \ln \frac{g_1}{n_1} + n_2 \ln \frac{g_2}{n_2} + \dots) + (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \\ &= \sum_{i=1}^N n_i \ln \frac{g_i}{n_i} + N \\ &= N - \sum_{i=1}^N n_i \ln \frac{n_i}{g_i} \end{aligned}$$

ทำการอนุพัทธ์

$$d(\ln P) = dN - d(\sum_1 n_i \ln \frac{n_i}{g_i}) \dots\dots\dots 3$$

ตามเงื่อนไขที่จำนวนอนุภาคทั้งหมดในระบบจะต้องคงที่ ดังนั้น

$$dN = 0$$

และ

$$d \left(\sum_1 n_1 \right) = 0 \quad \dots\dots\dots 4$$

สมการ 3 จะเหลือ

$$\begin{aligned} d(\ln P) &= -d \left(\sum_1 n_1 \ln \frac{n_1}{g_1} \right) \\ &= - \sum_1 \left(\ln \frac{n_1}{g_1} \right) dn_1 - \sum_1 n_1 d \left(\ln \frac{n_1}{g_1} \right) \\ &= - \sum_1 \left(\ln \frac{n_1}{g_1} \right) dn_1 - \sum_1 g_1 d \left(\frac{n_1}{g_1} \right) \\ &= - \sum_1 \left(\ln \frac{n_1}{g_1} \right) dn_1 - \sum_1 dn_1 \quad \dots\dots\dots 5 \end{aligned}$$

เทอมทางซ้ายมือของสมการ 5 คือ $d(\ln P)$

กรณี P_{\max} จะเป็น

$$d(\ln P_{\max}) = \frac{1}{P_{\max}} dP_{\max}$$

ซึ่ง

$$dP_{\max} = 0$$

ดังนั้น

$$d(\ln P_{\max}) = 0$$

จะได้ว่ากรณีการแจกแจงที่น่าจะเป็นมากที่สุด จะได้

$$- \sum_1 \left(\ln \frac{n_1}{g_1} \right) dn_1 - \sum_1 dn_1 = 0 \quad \dots\dots\dots 6$$

ถ้า n_1 สามารถแปรเปลี่ยนได้อย่างไม่เจาะจง (arbitrary) เทอมแรกของสมการ 6 จะเป็น

$$\sum_1 \left(\ln \frac{n_1}{g_1} \right) dn_1 = 0 \quad \dots\dots\dots 7$$

และ

$$\ln \frac{n_1}{g_1} = 0$$

แสดงว่า

$$\frac{n_1}{g_1} = 1$$

$$n_1 = g_1$$

ดังนั้น ถ้า n_1 แปรเปลี่ยนไม่เจาะจง จะมี

$$\sum_1 dn_1 = 0 \dots\dots\dots 8$$

จากการนิยามพลังงานรวมของระบบในบทที่ 3

$$E_{tot} = \sum_1 n_1 E_1$$

$$dE_{tot} = \sum_1 n_1 dE_1 + \sum_1 E_1 dn_1$$

ถ้าเราให้พลังงานรวมมีค่าคงที่ คือ

$$dE_{tot} = dE_{tot} = 0$$

ก็จะได้

$$\sum_1 E_1 dn_1 = 0 \dots\dots\dots 9$$

จะได้เงื่อนไข 2 ประเด็น คือ

$$\sum_1 dn_1 = 0$$

และ

$$\sum_1 E_1 dn_1 = 0$$

ใช้วิธีการเทียบตัวคูณของลากรองจ์ (method of Lagrange's undetermined multiplier) โดยเพิ่มตัวแปรเสรีไม่เจาะจง (arbitrary parameters) คือ α กับ β เข้าไปในสมการ 8 กับ 9 คือ

เพิ่ม α ลงในสมการ 8 จะได้

$$\sum_1 \alpha dn_1 = 0 \dots\dots\dots 10$$

และเพิ่ม β ลงในสมการ 9 จะได้

$$\sum_1 \beta E_1 dn_1 = 0 \quad \dots\dots\dots 11$$

บวกสมการ 7, 10 และ 11 เข้าด้วยกัน

$$\begin{aligned} \sum_1 \left(\ln \frac{n_1}{g_1} \right) dn_1 + \sum_1 \alpha dn_1 + \sum_1 \beta E_1 dn_1 &= 0 \\ \sum_1 \left(\ln \frac{n_1}{g_1} + \alpha + \beta E_1 \right) dn_1 &= 0 \end{aligned}$$

ตัวแปรเปลี่ยนของ dn_1 อย่างไม่เจาะจง ดังนั้น

$$\begin{aligned} \ln \frac{n_1}{g_1} + \alpha + \beta E_1 &= 0 \\ \ln \frac{n_1}{g_1} &= -(\alpha + \beta E_1) \\ \frac{n_1}{g_1} &= e^{-(\alpha + \beta E_1)} \\ n_1 &= g_1 e^{-(\alpha + \beta E_1)} \quad \dots\dots\dots 12 \end{aligned}$$

เช่น

$$\begin{aligned} n_1 &= g_1 e^{-(\alpha + \beta E_1)} \\ n_2 &= g_2 e^{-(\alpha + \beta E_2)} \end{aligned}$$

จาก

$$\begin{aligned} N &= n_1 + n_2 + n_3 + \dots \\ &= g_1 e^{-(\alpha + \beta E_1)} + g_2 e^{-(\alpha + \beta E_2)} + \dots \\ &= e^{-\alpha} (g_1 e^{-\beta E_1} + g_2 e^{-\beta E_2} + \dots) \\ &= e^{-\alpha} \sum_1 g_1 e^{-\beta E_1} \quad \dots\dots\dots 13 \end{aligned}$$

เทอม $\sum_1 g_1 e^{-\beta E_1}$ เป็นฟังก์ชันสำคัญชนิดหนึ่งเรียกว่า ฟังก์ชันแบ่งส่วน (partition function) เป็นฟังก์ชันที่สัมพันธ์กับโครงสร้างภายในอนุภาค เพราะมีความน่าจะเป็นสำคัญ (g) ของอนุภาคอยู่ด้วย ให้

$$Q = \sum_1 g_1 e^{-\beta E_1} \quad \dots\dots\dots 14$$

สมการ 13 จะเป็น

$$N = e^{-\alpha} Q \dots\dots\dots 15$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Q}$$

แทน $e^{-\alpha}$ ลงในสมการ 12

$$n_1 = g_1 e^{-\alpha} e^{-\beta E_1}$$

$$= \frac{N}{Q} g_1 e^{-\beta E_1} \dots\dots\dots 16$$

จะนำไปสู่การหาการแจกแจงของแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมันน์ได้

ตัวอย่างที่ 4.1 ระบบโคคเตวประกอบด้วยอนุภาค 4,000 อนุภาค อนุภาคเหล่านี้บรรจุอยู่ตามสถานะพลังงานต่างๆ ที่มีช่วงห่างเท่าๆกัน มีพลังงานเป็น 0, ϵ , 2ϵ ตามลำดับ ทุกสถานะมีความน่าจะเป็นสำคัญเหมือนกัน คือ เท่ากับ g จงเปรียบเทียบความน่าจะเป็นสัมพัทธ์ของการแจกแจงอนุภาคในสถานะต่ำสุด เป็น 2,000 อนุภาค สถานะที่สอง 1,700 อนุภาค และสถานะสูงสุด 300 อนุภาค กับการแจกแจงที่เกิดจากการเปลี่ยนอนุภาค 1 อนุภาค จากสถานะที่สองไปยังสถานะต่ำสุด และอีก 1 อนุภาคไปยังสถานะที่สูงสุด และจงหาการแจกแจงที่น่าจะเป็นมากที่สุดของระบบนี้

วิธีทำ ปัญหา คือ ต้องการเปรียบเทียบความน่าจะเป็นของการแจกแจงอนุภาค 2 แบบ คือ

P_1	มีการแจกแจง	$n_1 = 2,000$	$n_2 = 1,700$	$n_3 = 300$
P_2	มีการแจกแจง	$n_1 = 2,001$	$n_2 = 1,698$	$n_3 = 301$

ใช้สมการ 2

$$P = \prod_{i=1}^N \frac{1}{n_i!} g^{n_i}$$

$$P_1 = \frac{g^{2000}}{2000!} \times \frac{g^{1700}}{1700!} \times \frac{g^{300}}{300!}$$

$$= \frac{g^{4000}}{2000! \times 1700! \times 300!}$$

$$P_2 = \frac{g^{2001}}{2001!} \times \frac{g^{1698}}{1698!} \times \frac{g^{301}}{301!}$$

$$= \frac{g^{4000}}{2001! \times 1698! \times 301!}$$

$$\begin{aligned} \frac{P_2}{P_1} &= \frac{2000! \times 1700! \times 300!}{2001! \times 1698! \times 301!} \\ &= \frac{1700 \times 1699}{2001 \times 301!} \\ &= 4.795 \end{aligned}$$

นั่นคือ การแจกแจงแบบ $n_1 = 2,001$ $n_2 = 1,698$ $n_3 = 301$ มีความน่าจะเป็น 4.795 เท่าของแบบ $n_1 = 2,000$ $n_2 = 1,700$ $n_3 = 300$

การหาการแจกแจงที่เป็นไปได้มากที่สุดโดยใช้สมการ 12

$$n_1 = g_1 e^{-(\alpha + \beta E_1)}$$

โดยที่ทุกสถานะมีความน่าจะเป็นสำคัญเหมือนกัน คือ เท่ากับ g

$$\begin{aligned} g_1 &= g_2 = g_3 = g \\ E_1 &= 0, \quad E_2 = \epsilon, \quad E_3 = 2\epsilon \end{aligned}$$

เมื่อแทนค่าลงไปจะได้

$$\begin{aligned} n_1 &= g e^{-(\alpha + 0)} \\ &= g e^{-\alpha} \\ n_2 &= g e^{-(\alpha + \beta \epsilon)} = g e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon} \\ n_3 &= g e^{-(\alpha + 2\beta \epsilon)} = g e^{-\alpha} e^{-2\beta \epsilon} \end{aligned}$$

ให้ $x = e^{-\beta \epsilon}$ จะได้

$$\begin{aligned} n_2 &= n_1 x \\ n_3 &= n_1 x^2 \end{aligned}$$

จาก

$$n_1 + n_2 + n_3 = N = 4,000$$

จะได้

$$\begin{aligned} n_1 + n_1 x + n_1 x^2 &= 4,000 \\ n_1 (1 + x + x^2) &= 4,000 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots a$$

ใน

$$P_1 \text{ มี } n_1 = 2,000 \quad n_2 = 1,700 \quad n_3 = 300$$

พลังงานรวม

$$\begin{aligned} E &= (n_1 E_1) + (n_2 E_2) + (n_3 E_3) \\ &= (2,000) (0) + (1,700)(\epsilon) + (3,000)(2\epsilon) \\ &= 2,300 \epsilon \end{aligned}$$

ส่วนการแจกแจงที่น่าจะเป็นมากที่สุด จะมีพลังงานรวม

$$\begin{aligned} E &= (n_1) (0) + (n_1 x) (\epsilon) + (n_1 x^2)(2\epsilon) \\ &= n_1 \epsilon x + 2n_1 \epsilon x^2 \end{aligned}$$

ระบบนี้เป็นระบบโดดเดี่ยวพลังงานรวมจะต้องคงตัว แสดงว่า

$$\begin{aligned} n_1 \epsilon x + 2n_1 \epsilon x^2 &= 2,300 \epsilon \\ n_1 (x + 2x^2) &= 2,300 \dots\dots\dots b \end{aligned}$$

นำสมการ a หาค่าด้วย สมการ b เราจะได้

$$\begin{aligned} \frac{1 + x + x^2}{x + 2x^2} &= \frac{4,000}{2,300} = \frac{40}{23} \\ x &= 0.5033 \end{aligned}$$

(คิดเฉพาะ x ค่าเป็นบวก)

แทนค่า x ลงในสมการ b ได้

$$\begin{aligned} n_1 [0.5033 + 2(0.5033)^2] &= 2,300 \\ n_1 &= 2,277.4 \\ &= 2,277 \\ n_2 &= xn_1 \\ &= (0.5033) (2,277) \\ &= 1,146 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 n_3 &= n_1 x^2 \\
 &= 2,277(0.5033)^2 \\
 &= 577
 \end{aligned}$$

จะได้การแจกแจงที่น่าจะเป็นมากที่สุดของระบบนี้เป็น

$$n_1 = 2,277 \quad n_2 = 1,146 \quad n_3 = 577 \quad \text{ตอบ}$$

2. ค่าเฉลี่ย (average value)

จากบทที่ 3 การหาค่าเฉลี่ยของฟังก์ชันของสมบัติ X_1 สามารถหาได้จาก

$$\bar{F} = \frac{1}{N} \left[\sum_{L_1} n_1 F(X_1) \right] \quad \dots\dots\dots 17$$

จากสมการ 16

$$n_1 = \frac{N}{Q} g_1 e^{-\beta E_1}$$

สมการ 17 จะเป็น

$$\bar{F} = \frac{1}{Q} \left[\sum_{L_1} g_1 F(E_1) e^{-\beta E_1} \right] \quad \dots\dots\dots 18$$

ตัวอย่างที่ 4.2 จงหาค่าพลังงานเฉลี่ยของระบบหนึ่งซึ่งอนุภาคต่างๆ ในระบบจะบรรจุอยู่เพียง 2 สถานะพลังงานคือ $E_1 = \epsilon$ กับ $E_2 = -\epsilon$ โดยทั้งสองสถานะพลังงานมีความน่าจะเป็นสำคัญเท่ากับ 1

วิธีทำ ใช้สมการ 18

$$\bar{F} = \frac{1}{Q} \left[\sum_{L_1} g_1 F(E_1) e^{-\beta E_1} \right]$$

จะต้องทราบค่า Q เสียก่อน

จากสมการ 14

$$\begin{aligned}
 Q &= \sum_{L_1} g_1 e^{-\beta E_1} \\
 &= 1 \times e^{-\beta \epsilon} + 1 \times e^{-(-\beta)\epsilon} \\
 &= e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon}
 \end{aligned}$$

จากความสัมพันธ์ของฟังก์ชันไฮเพอร์โบลิก (hyperbolic function)

$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$ $2 \cosh x = e^x + e^{-x}$ <p style="text-align: center;">และ</p> $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$ $2 \sinh x = e^x - e^{-x}$
--

เพราะฉะนั้น

$$Q = 2 \cosh \beta \epsilon$$

แทนลงในสมการ 18 จะได้ค่าพลังงานเฉลี่ยของระบบเป็น

$$\bar{E} = \frac{1}{Q} [E_1 e^{-\beta E_1} + E_2 e^{-\beta E_2}]$$

และกรณี $E_1 = \epsilon, E_2 = -\epsilon$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{1}{2 \cosh \beta \epsilon} [\epsilon e^{-\beta \epsilon} - \epsilon e^{\beta \epsilon}] \\ &= \frac{-\epsilon}{2 \cosh \beta \epsilon} [e^{\beta \epsilon} - e^{-\beta \epsilon}] \\ &= \frac{-\epsilon}{2 \cosh \beta \epsilon} \times 2 \sinh \beta \epsilon \\ &= -\epsilon \tanh \beta \epsilon \end{aligned}$$

ตอบ

ถ้าพิจารณาที่พลังงานรวม (E_{tot}) ของระบบ

$$\begin{aligned} E_{tot} &= n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots \\ &= \frac{N}{Q} g_1 E_1 e^{-\beta E_1} + \frac{N}{Q} g_2 E_2 e^{-\beta E_2} + \dots \\ &= \frac{N}{Q} (g_1 E_1 e^{-\beta E_1} + g_2 E_2 e^{-\beta E_2} + \dots) \\ &= \frac{N}{Q} (\sum_1 g_1 E_1 e^{-\beta \epsilon_1}) \dots \dots \dots 19 \end{aligned}$$

แต่ว่า

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\beta}(\sum_1 g_1 e^{-\beta E_1}) &= \sum_1 g_1 e^{-\beta E_1} (-E_1) \\ &= -\sum_1 g_1 E_1 e^{-\beta E_1} \end{aligned}$$

และ

$$\sum_1 g_1 e^{-\beta E_1} = Q$$

แสดงว่า

$$\frac{dQ}{d\beta} = -\sum_1 g_1 E_1 e^{-\beta E_1}$$

แทนลงในสมการ 19 จะได้

$$\begin{aligned} E_{tot} &= -\frac{N}{Q} \frac{dQ}{d\beta} \\ &= -N \frac{d}{d\beta} (\ln Q) \dots\dots\dots 20 \end{aligned}$$

จะได้พลังงานเฉลี่ย (\bar{E})

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{E_{tot}}{N} \\ &= \frac{d}{d\beta} (\ln Q) \dots\dots\dots 21 \end{aligned}$$

จะสังเกตเห็นว่า ตัวแปรต่างๆ ของระบบอากิ ฟังก์ชันแบ่งส่วน (Q) พลังงานรวม (E_{tot}) และพลังงานเฉลี่ย (\bar{E}) ล้วนแต่เป็นฟังก์ชันของตัวแปรเสริม β ปัญหาว่า β คืออะไร

จากสมการ 16

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{N}{Q} g_1 e^{-\beta \epsilon_1} \\ \ln n_1 &= \ln \frac{N}{Q} g_1 - \beta E_1 \\ \beta E_1 &= \ln \frac{N}{Q} g_1 - \ln n_1 \\ &= \ln \frac{N}{n_1 Q} g_1 \end{aligned}$$

$$\beta = \frac{1}{E_1} \ln \frac{N}{n_1 Q} g_1 \dots\dots\dots 22$$

เนื่องจากตามความหมายทางคณิตศาสตร์ เทอมภายใต้การดำเนินการของลอการิทึม (ln) จะต้องไม่มีหน่วย นั่นคือ เทอม $\ln \frac{N}{n_1 Q} g_1$ ไม่มีหน่วย เพราะฉะนั้นจากสมการ 22 β จะมีหน่วยเป็นส่วนกลับของพลังงาน (E_1)

เนื่องจากพลังงาน (E) มีหน่วยเป็น J
 β จะมีหน่วยเป็น J^{-1}

ด้วยเหตุนี้จึงกำหนดค่าคงตัวขึ้นมาค่าหนึ่ง คือ ค่าคงตัวของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann's constant , k ดำรารส่วนใหญ่จะใช้ k_B) ซึ่งมีค่า

$$k = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

จะเห็นว่า ค่าคงตัวนี้มีมิติของหน่วยเป็นพลังงานต่ออุณหภูมิ ดังนั้นถ้าคูณค่าคงตัวนี้ด้วย อุณหภูมิ (T) เป็น kT จะมีมิติของหน่วยเป็นพลังงาน (หน่วยเป็น J) จึงกำหนดให้

$$kT = \frac{1}{\beta} \dots\dots\dots 23$$

และสามารถเขียนฟังก์ชันแบ่งส่วน (Q) ในสมการ 14 เป็น

$$Q = \sum_1 g_i e^{-E_i/kT} \dots\dots\dots 24$$

และจากสมการ 23

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{kT} \\ d\beta &= \frac{1}{kT^2} dT \\ \frac{dT}{d\beta} &= -kT^2 \end{aligned}$$

แต่

$$\frac{d}{d\beta} = \frac{dT}{d\beta} \cdot \frac{d}{dT} = -kT^2 \frac{d}{dT}$$

และสมการ 20

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= -N \frac{d}{dT} (\ln Q) \\ &= -N(-kT^2) \frac{d}{dT} (\ln Q) \\ &= NkT^2 \frac{d}{dT} (\ln Q) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots 25$$

ดังนั้น

$$\bar{E} = kT^2 \frac{d}{dT} (\ln Q) \quad \dots\dots\dots 26$$

สมการ 25 และ 26 แสดงถึง ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานเฉลี่ยของระบบในสถานะสมดุลเชิงสถิติกับ อุณหภูมิ (T) ทั้งนี้ความสัมพันธ์ที่แท้จริงเป็นผลจากโครงสร้างทางจุลทรรศน์ (microscopic structures) ของระบบ ซึ่งอยู่ในรูปของฟังก์ชันแบ่งส่วน (partition function, Q)

ส่วนการหาค่าเฉลี่ยของสมบัติต่าง จากสมการ 18

$$\bar{F} = \frac{1}{Q} [\sum g_i F(E_i) e^{-\beta E_i}]$$

แทน β ด้วย kT จะเป็น

$$\bar{F} = \frac{1}{Q} [\sum g_i F(E_i) e^{-E_i/kT}] \quad \dots\dots\dots 27$$

การหาจำนวนอนุภาคในการแจกแจงที่น่าจะเป็นมากที่สุด ในสมการ 16 เมื่อแทน β ด้วย kT จะเป็น

$$n_1 = \frac{N}{Q} g_1 e^{-E_1/kT} \quad \dots\dots\dots 28$$

สมการนี้คือ กฎการแจกแจงของ แมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ มีเทอมอุณหภูมิ โดยเฉพาะเทอม

$$e^{-E_1/kT}$$

เราเรียกว่า แฟกเตอร์โบลต์ซมันน์ (Boltzmann factor) เทอมนี้มีลักษณะเป็นฟังก์ชันลด (decreasing function) ของ $\frac{E_1}{kT}$ เพราะว่า $\frac{E_1}{kT}$ ยิ่งมาก $e^{-E_1/kT}$ จะยิ่งน้อย แสดงว่า $\frac{E_1}{kT}$ ยิ่งมีค่ามาก จำนวนอนุภาคในสถานะใดๆ (n_1) จะยิ่งน้อย และอุณหภูมิหนึ่งๆ (T คงตัว) E_1 ยิ่งมากก็ทำให้ $\frac{E_1}{kT}$ มากด้วย แต่ n_1 จะยิ่ง

น้อย หมายความว่า สถานะที่มีพลังงานมาก จะยังมีอนุภาคบรรจุอยู่น้อยลง และถ้าอุณหภูมิยิ่งต่ำลงไปอีก เทอม $\frac{E_1}{kT}$ จะมีค่ามาก n_1 จะน้อย เช่น ที่อุณหภูมิ 0 K จะพบว่าอนุภาคต่างๆจะบรรจุอยู่เฉพาะที่สถานะพื้น (ground state) ซึ่งเป็นสถานะที่มีพลังงานต่ำที่สุดเท่านั้น ที่อุณหภูมิ (T) หนึ่งๆ จำนวนอนุภาคที่บรรจุในสถานะ 2 สถานะ (เช่น สถานะ i กับสถานะ j) มีพลังงาน E_1 กับ E_2 จะหาได้จาก

$$\frac{n_1}{n_j} = \frac{g_1 e^{-(E_1 - E_j)/kT}}{g_j} = \frac{g_1 e^{-\Delta E/kT}}{g_j} \dots\dots\dots 29$$

ตัวอย่างที่ 4.3 จงหาอัตราส่วนจำนวนอนุภาคที่บรรจุในสถานะที่มีค่าพลังงานต่างกัน

- ก) 10^{-4} eV
- ข) 5×10^{-2} eV
- ค) 3.0 eV

ที่อุณหภูมิ 100 K 300 K และ 1,000 K โดยสมมติว่า $g_1 = 1$

วิธีทำ

จาก

$$\frac{n_1}{n_j} = \frac{g_1 e^{-(E_1 - E_j)/kT}}{g_j}$$

และ

$$g_1 = g_j = 1$$

ก) กรณี $E_1 - E_j = 10^{-4}$ eV
 ค่า $k = 1.3805 \times 10^{-23}$ J K⁻¹
 $= 8.6178 \times 10^{-5}$ eV K⁻¹

ที่ 100 K

$$\frac{n_1}{n_j} = 1 \times e^{-(10^{-4}) / (8.6178 \times 10^{-5} \times 100)} = 0.9885$$

ที่ 300 K

$$\begin{aligned}\frac{n_i}{n_j} &= 1 \times e^{-(10^{-4})/8.6178 \times 10^{-5} \times 300} \\ &= 0.9962\end{aligned}$$

ที่ 1,000 K

$$\begin{aligned}\frac{n_i}{n_j} &= 1 \times e^{-(10^{-4})/8.6178 \times 10^{-5} \times 1000} \\ &= 0.9988\end{aligned}$$

ข) กรณี $E_i - E_j = 5 \times 10^{-2} \text{ eV}$

ที่ 100 K

$$\begin{aligned}\frac{n_i}{n_j} &= 1 \times e^{-5 \times 10^{-2} / 8.6178 \times 10^{-5} \times 100} \\ &= 3 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

ที่ 300 K

$$\begin{aligned}\frac{n_i}{n_j} &= 1 \times e^{-5 \times 10^{-2} / 8.6178 \times 10^{-5} \times 300} \\ &= 1.45 \times 10^{-1}\end{aligned}$$

ที่ 1,000 K

$$\begin{aligned}\frac{n_i}{n_j} &= 1 \times e^{-5 \times 10^{-2} / 8.6178 \times 10^{-5} \times 1000} \\ &= 5.6 \times 10^{-1}\end{aligned}$$

ค) กรณี $E_i - E_j = 3.0 \text{ eV}$

ที่ 100 K

$$\begin{aligned}\frac{n_i}{n_j} &= 1 \times e^{-3 / 8.6178 \times 10^{-5} \times 100} \\ &= 3 \times 10^{-164}\end{aligned}$$

ที่ 300 K

$$\begin{aligned}\frac{n_1}{n_j} &= 1 \times e^{-3/8.6178 \times 10^{-5} \times 300} \\ &= 8 \times 10^{-49}\end{aligned}$$

ที่ 1,000 K

$$\begin{aligned}\frac{n_1}{n_j} &= 1 \times e^{-3/8.6178 \times 10^{-5} \times 1000} \\ &= 8 \times 10^{-16}\end{aligned}$$

ตอบ

3. การแจกแจงพลังงานของแก๊สอุดมคติ (Energy Distribution of Ideal Gases)

สำหรับการกำหนดพลังงานรวมของระบบ ในบทที่ 3 ที่ให้พลังงานรวมของระบบได้จากผลรวมของพลังงานของอนุภาคในแต่ละสถานะ คือ

$$E_{\text{tot}} = n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots$$

เป็นการกำหนดโดยไม่คำนึงถึงอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคในระบบ ซึ่งจากการอนุมานกฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ก็อาศัยสมการนี้ ดังนั้นกฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์จึงสามารถใช้ได้กับระบบที่อนุภาคไม่เกิดอันตรกิริยากัน ระบบที่อนุภาคไม่เกิดอันตรกิริยากัน เช่น แก๊สอุดมคติ ในหัวข้อนี้จะเป็นการนำเอากฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ มาใช้อธิบายสมบัติของแก๊สอุดมคติ

เริ่มจากแก๊สอุดมคติอะตอมเดี่ยว ซึ่งไม่มีพลังงานศักย์ เพราะไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่างอะตอม ไม่มีการหมุน (rotation) ไม่มีการสั่น (vibration) พลังงานรวมของแก๊สชนิดนี้จะมีแต่เพียงพลังงานจลน์ของการเคลื่อนที่ (translational kinetic energy) เท่านั้น คือ

$$E_1 = E_{K1} = \frac{1}{2} m v_1^2 = \frac{1}{2m} p_1^2$$

ถ้าแก๊สนี้บรรจุในภาชนะปริมาตรมากๆ พลังงานก็จะมีลักษณะเป็นสเปกตรัมพลังงานต่อเนื่อง ดังนั้นฟังก์ชันแบ่งส่วน

$$Q = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}$$

จะใช้การปริพันธ์แทนการรวมยอด (summation) และใช้ $g(E)$ ซึ่งเป็นจำนวนสถานะ โมเลกุล (molecular states) ในช่วงพลังงานระหว่าง E ถึง $E + dE$ แทน g_1 ก็จะเป็น

$$Q = \int_0^\infty e^{-E/kT} g(E) dE \quad \dots\dots\dots 30$$

ในการหาจำนวนสถานะในช่วงพลังงาน E ถึง $E + dE$ นั้นจากบทที่ 2 เราได้

$$g(E) = \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2}$$

เมื่อ V คือ ปริมาตรของบริเวณที่มีแก๊สบรรจุอยู่ สมการ 30 จึงเป็น

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^\infty e^{-E/kT} \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} dE \\ &= \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^\infty E^{1/2} e^{-E/kT} dE \\ &= \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} \times \frac{1}{2} [\pi(kT)^3]^{1/2} \\ &= \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \quad \dots\dots\dots 31 \end{aligned}$$

ให้

$$\ln \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} \ln 2\pi m = C$$

เมื่อ C คือ ค่าคงตัว
ดังนั้น

$$\ln Q = C + \frac{3}{2} \ln kT$$

จากสมการ 26 ค่าเฉลี่ยของพลังงาน ได้จาก

$$\begin{aligned} \bar{E} &= kT^2 \frac{d}{dT} (\ln Q) \\ &= kT^2 \frac{d}{dT} \left(C + \frac{3}{2} \ln kT \right) \\ &= kT^2 \left(\frac{3}{2} \times \frac{1}{kT} \times k \right) \\ &= \frac{3}{2} kT \quad \dots\dots\dots 32 \end{aligned}$$

นี่คือ ค่าเฉลี่ยของพลังงานของแก๊สอุดมคติอะตอมเดี่ยวโมเลกุลหนึ่งๆ จะเห็นว่า เป็นปฏิภาคกับ อุณหภูมิ (T) เท่านั้น และเมื่อจะหาพลังงานรวมของแก๊สอุดมคติจำนวน N โมเลกุลจะเป็น

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= N\bar{E} \\ &= \frac{3}{2}NkT \end{aligned} \dots\dots\dots 33$$

หรือถ้าเป็นแก๊สอุดมคติจำนวน 1 โมล (6.02×10^{23} โมเลกุล) ให้

N_A คือ เลขอาโวกาโดร = 6.02×10^{23} อนุภาค จะได้พลังงานรวม

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= N_A\bar{E} \\ &= \frac{3}{2}N_AkT \\ &= \frac{3}{2}RT \end{aligned} \dots\dots\dots 34$$

ถ้าแก๊สชนิดนี้มีจำนวน n โมล พลังงานรวมจะเป็น

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= nN_A\bar{E} \\ &= \frac{3}{2}nRT \end{aligned} \dots\dots\dots 35$$

เมื่อทราบค่าพลังงานและพลังงานเฉลี่ยของแก๊สอุดมคติแล้ว การนำเอากฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ ไปใช้ในการแจกแจงพลังงานของแก๊สอุดมคติก็สามารถทำได้

จากกฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ สมการ 28

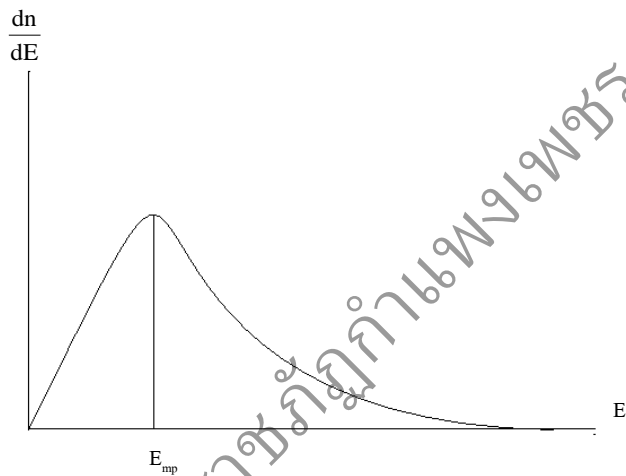
$$\begin{aligned} n_i &= \frac{N}{Q} g_i e^{-E_i/kT} \\ dn &= \frac{N}{Q} e^{-E/kT} g(E) dE \\ &= \frac{N}{Q} e^{-E/kT} \times \frac{4\pi v(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} dE \\ \frac{dn}{dE} &= \frac{N}{Q} e^{-E/kT} \cdot \frac{4\pi v}{h^3} (2m^3)^{1/2} E^{1/2} \end{aligned}$$

จากสมการ 31

$$Q = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}$$

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dE} &= \frac{N e^{-E/kT}}{V(2\pi mkT)^{3/2}} h^3 \times \frac{4\pi v}{h^3} (2m^3)^{1/2} E^{1/2} \\ &= \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT} \dots\dots\dots 36 \end{aligned}$$

สมการนี้ เรียกว่า สูตรของแมกซ์เวลล์ (Maxwell's formula) สำหรับการแจกแจงพลังงานของแก๊สอุดมคติอะตอมเดี่ยว เป็นการแจกแจงโมเลกุลแก๊ส จำนวน dn ที่มีพลังงานอยู่ระหว่าง E กับ $E + dE$ ซึ่งสามารถเขียนกราฟได้ ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 กราฟของ $\frac{dn}{dE}$ กับ E ตามสมการ 36

จากรูปจะเห็นว่า พลังงานที่น่าจะเป็นมากที่สุด (E_{mp}) คือ ค่าพลังงานที่มี $\frac{dn}{dE}$ มากที่สุด ซึ่งที่พลังงานนี้จะมี

$$\frac{dn}{dE} \left(\frac{dn}{dE} \right) = 0$$

แทน $\frac{dn}{dE}$ ด้วยสมการ 36

$$\frac{dn}{dE} \left[\frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT} \right] = 0$$

$$\frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \frac{d}{dE} (E^{1/2} e^{-E/kT}) = 0$$

$$\frac{d}{dE} (E^{1/2} e^{-E/kT}) = 0$$

$$\frac{1}{2}E^{-1/2} - kT E^{1/2} = 0$$

$$E = \frac{1}{2} kT$$

E ในที่นี้ คือ E_{mp} ของแก๊สอุดมคติอะตอมเดี่ยว นั่นคือ

$$E_{mp} = \frac{1}{2} kT \dots\dots\dots 37$$

4. การแจกแจงความเร็วของโมเลกุลแก๊สอุดมคติ (Velocity Distribution of Ideal Gases)

แก๊สอุดมคติอะตอมเดี่ยวมีพลังงานรวมเป็นพลังงานจลน์ของการเคลื่อนที่เท่านั้น ดังนั้น

$$E = E_k$$

$$= \frac{1}{2} mv^2$$

$$\frac{dE}{dv} = mv \dots\dots\dots 38$$

แต่ว่า

$$\frac{dE}{dv} = \frac{dn}{dE} \times \frac{dE}{dv}$$

แทนค่า $\frac{dn}{dE}$ จากสมการ 36 และ $\frac{dE}{dv}$ จากสมการ 38 จะได้

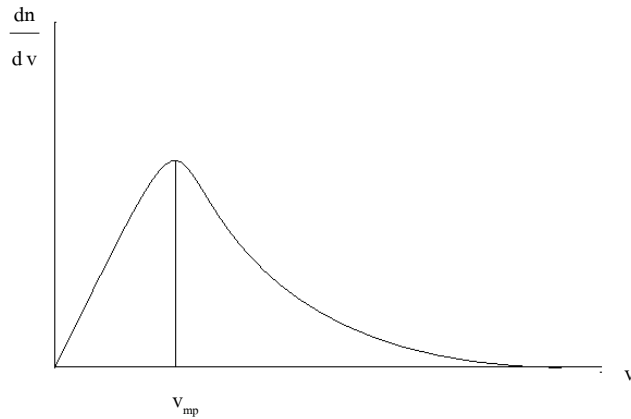
$$\frac{dn}{dv} = mv \times \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT}$$

$$= mv \times \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \left(\frac{1}{2}mv^2\right)^{1/2} e^{-mv^2/2kT}$$

$$= 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \dots\dots\dots 39$$

$\frac{dn}{dv}$ คือ จำนวนโมเลกุลที่มีความเร็วในช่วง v กับ $v+dv$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\frac{dn}{dv}$ กับ v ที่ 80 K จะได้ดังรูป 4.2



รูปที่ 4.2 กราฟของ $\frac{dn}{dv}$ กับ v ในสมการ 39

จากรูป ความเร็วที่น่าจะเป็นมากที่สุด (v_{mp}) คือความเร็วที่มี $\frac{dn}{dv}$ มากที่สุด จะมี

$$\frac{d}{dv} \left(\frac{dn}{dv} \right) = 0$$

แทน $\frac{dn}{dv}$ จากสมการ 39 ลงไปจะเป็น

$$\frac{d}{dv} \left[4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \right] = 0$$

$$4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{d}{dv} \left[v^2 e^{-mv^2/2kT} \right] = 0$$

$$\frac{d}{dv} \left[v^2 e^{-mv^2/2kT} \right] = 0$$

$$2v e^{-mv^2/2kT} - \frac{mv^3}{kT} e^{-mv^2/2kT} = 0$$

$$2v - \frac{mv^3}{kT} = 0$$

$$v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

ในที่นี้ v คือ v_{mp} ดังนั้น

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \dots\dots\dots 40$$

และเมื่อจะหาความเร็วเฉลี่ย (average velocity, \bar{v})

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i$$

ถ้า N มีค่ามากเพราะเป็นจำนวนโมเลกุลมีอันดับ 10^{23} โมเลกุล จะใช้

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{1}{N} \int_0^\infty v dn = \frac{1}{N} \int_0^\infty v \frac{dn}{dv} dv \\ &= \frac{1}{N} \int_0^\infty v \times 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv \\ \bar{v} &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2kT} dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \times \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \dots\dots\dots 41 \end{aligned}$$

นอกจากนี้ยังมีความเร็วอีกแบบหนึ่งคือ รากของความเร็วกำลังสองเฉลี่ย (root mean square velocity, v_{rms})

$$v_{rms} = \sqrt{v_{ms}} \dots\dots\dots 42$$

เมื่อ v_{ms} คือ ความเร็วกำลังสองเฉลี่ย ซึ่งได้จาก

$$v_{ms} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$$

กรณี N มีค่ามาก จะใช้

$$v_{ms} = \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 dn \dots\dots\dots 43$$

จากพลังงานรวม (E)

$$\begin{aligned} E &= E_K \\ &= \frac{1}{2} mv^2 \\ v^2 &= \frac{2E}{m} \end{aligned}$$

แทน v^2 ลงในสมการ 43 จะได้

$$\begin{aligned}
 v_{ms} &= \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \frac{2E}{m} dn \\
 &= \frac{2}{mN} \int_0^{\infty} E dn \quad \dots\dots\dots 44
 \end{aligned}$$

และในทำนองเดียวกัน ค่าพลังงานเฉลี่ย (\bar{E})

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} E dn$$

ซึ่งจากสมการ 32

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT$$

แสดงว่า

$$\frac{1}{N} \int_0^{\infty} E dn = \frac{3}{2} kT$$

แทนลงในสมการ 44 จะได้

$$\begin{aligned}
 v_{ms} &= \frac{2}{m} \times \frac{3}{2} kT \\
 &= \frac{3}{m} kT
 \end{aligned}$$

แทน v_{ms} ลงในสมการ 42

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \dots\dots\dots 45$$

จะเห็นว่า ความเร็วของโมเลกุลแก๊สอุดมคติอะตอมเดี่ยว มี 3 แบบ คือ

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

หรือ อัตราส่วน

$$v_{mp} : \bar{v} : v_{rms} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} : \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} : \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$= 1 : 1.13 : 1.22$$

นั่นคือ ความเร็วกำลังสองเฉลี่ยเป็นความเร็วที่มากที่สุด ความเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุดเป็นความเร็วต่ำที่สุด

5. เอนโทรปี (Entropy)

วัตถุประสงค์ของการศึกษากลศาสตร์เชิงสถิติ คือ การศึกษาตัวแปรอุณหพลวัตของระบบมหาทรรณ์ด้วยสมบัติจุลทรรณ์ของระบบจุลทรรณ์ เอนโทรปีเป็นหนึ่งในตัวแปรอุณหพลวัตที่สำคัญ โบลต์ซมันน์ได้ตีความเชิงจนของเอนโทรปีว่า มีความสัมพันธ์กับความยุ่งเหยิงของโมเลกุล (molecular chaos) ของแก๊สนั้น ดังนั้นถ้าเราสมมุติว่า ความสัมพันธ์ดังกล่าวนี้เป็นฟังก์ชันไม่ทราบค่า (unknown function) ชนิดหนึ่งให้เป็น f

ดังนั้น เอนโทรปีจะเป็นฟังก์ชันไม่ทราบค่าของการแจกแจงอนุภาค เป็นจำนวน n_1, n_2, n_3, \dots เขียนเป็น

$$S = f(n_1, n_2, n_3, \dots, n_1) \dots\dots\dots 46$$

แต่ว่า จากความหมายของพลังงานเสรีเฮล์มโฮลตซ์ ในบทที่ 1 เราให้

$$A = E - TS$$

ซึ่ง E ในกรณีนี้ คือ พลังงานรวมที่ได้จาก ผลรวมของพลังงานของอนุภาคในแต่ละสถานะ

$$E = \sum_1 n_1 E_1$$

ดังนั้น

$$A = \sum_1 n_1 E_1 - Tf(n_1, n_2, \dots) \dots\dots\dots 47$$

ซึ่งกรณีที่อุณหภูมิ ปริมาตร และจำนวนอนุภาคทั้งหมดคงตัวค่าพลังงานเสรีเฮล์มโฮลตซ์ (A) จะมีค่าน้อยที่สุดที่สถานะสมดุล จากเงื่อนไข

$$\sum_1 n_1 = N \text{ มีค่าคงตัวในระบบโดดเดี่ยว}$$

และการเพิ่มตัวคูณลากรองจ์ (λ) เข้าไปจะได้ชุดสมการอนุพันธ์ย่อยของสมการ 47 ออกมาเป็น

$$\frac{\partial A}{\partial n_1} = E_1 - T \frac{\partial f}{\partial n_1} - \lambda = 0 \quad \dots\dots\dots 48$$

สำหรับ i ทั้งหมด

แต่ว่า ที่สมดุลนั้น อนุภาคจำนวน N ถูกแจกแจงด้วยกฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์ - โบลต์ซมันน์ สมการ 28 ที่มีความน่าจะเป็นสำคัญ (g) เท่ากับ 1 สมการ 28 จะเป็น

$$n_1 = \frac{N}{Q} e^{-E_1/kT}$$

$$Lnn_1 = \ln N - \frac{E_1}{kT} - \ln Q$$

สำหรับ i ทั้งหมด

$$E_1 - kT \ln N + kT \ln Q = 0 \quad \dots\dots\dots 49$$

เทียบกับสมการ 48 จะได้ ชุดสมการอนุพันธ์ย่อยของฟังก์ชันไม่ทราบค่า (f) เป็น

$$\frac{\partial f}{\partial n_1} = -k \ln n_1 + h \quad \dots\dots\dots 50$$

เมื่อ h เป็นฟังก์ชันไม่ขึ้นอยู่กับ n_1 สมการชุดนี้ (ในสมการ 50) มีผลเฉลยเป็น

$$f(n_1, n_2, \dots) = \sum_1 k \ln n_1! + g \quad \dots\dots\dots 51$$

โดยที่

g เป็นอีกฟังก์ชันหนึ่งที่เป็นอิสระกับ n_1 ซึ่งการหาค่า g ก็อาศัยผลจากข้อที่ 3 ที่ว่าที่ 0 K ระบบชนิดนี้จะมิอนุภาคบรรจุอยู่ในสถานะพื้น (ground state) ซึ่งมีพลังงานต่ำที่สุด คือที่ n_1 ดังนั้นที่ อุณหภูมิ 0 K

$$n_1 = N$$

$$n_2 = n_3 = \dots = 0$$

ทำให้เทอม

$$\begin{aligned} \sum_1 k \ln n_1! &= k [\ln n_1! + \ln n_2! + \dots] \\ &= k [\ln N! + \ln 0! + \ln 0! + \dots] \\ &= k \ln N! \end{aligned}$$

จากสมการ 51

$$g = f(N,0,0,\dots) + k \ln N!$$

ให้ เอนโทรปีของระบบที่อุณหภูมิ 0 K (S_0)

$$S_0 = f(N,0,0,\dots)$$

จึงเขียนเป็น

$$g = S_0 + k \ln N! \dots\dots\dots 52$$

แทน $f(n_1, n_2, n_3, \dots)$ ด้วย S ตามสมการ 46 ก็จะได้สมการ 52 เป็น

$$\begin{aligned} S &= -\sum_1 k \ln n_1! + S_0 + k \ln N! \\ &= -k [\ln n_1! + \ln n_2! + \dots] + S_0 + k \ln N! \\ &= -k \ln (n_1! n_2! \dots) + S_0 + k \ln N! \\ &= -k \ln \left(\prod_1 n_1! \right) + S_0 + k \ln N! \\ &= k \ln \frac{N!}{\prod_1 n_1!} + S_0 \dots\dots\dots 53 \end{aligned}$$

แต่ว่า $\frac{N!}{\prod_1 n_1!}$ คือ ความน่าจะเป็นอุณหพลวัตซึ่งแสดงถึงความยุ่งเหยิงของระบบหรือสถานะจุลทรรศน์ของระบบ ซึ่ง

$$\frac{N!}{\prod_1 n_1!} = \Omega$$

ส่วน S_0 คือ เอนโทรปีที่อุณหภูมิ 0 K ซึ่งตามกฎข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์นั้นผลึกสมบูรณ์มี

$$S_0 = 0$$

สมการ 53 จึงเขียนเป็น

$$S = k \ln \Omega \dots\dots\dots 54$$

นี่คือ สมการของโบลต์ซมันน์ ซึ่งเป็นความหมายของเอนโทรปีเชิงสถิติ เราสามารถนำสมการโบลต์ซมันน์ไปหาเอนโทรปีของระบบที่อยู่ในสมดุลเชิงสถิติ โดยแทน Ω ในสมการ 54 ด้วย $\frac{N!}{\prod n_i!}$

$$\begin{aligned} S &= k \ln \frac{N!}{\prod n_i!} \\ &= k [\sum_1 n_i \ln g_i - \sum_1 n_i \ln n_i + \sum_1 n_i] \\ &= -k \sum_1 n_i \ln \left(\frac{n_i}{g_i} \right) + kn \quad \dots\dots\dots 55 \end{aligned}$$

จากกฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ สมการ 28

$$\begin{aligned} n_i &= \frac{N}{Q} g_i e^{-E_i/kT} \\ \ln \frac{n_i}{g_i} &= \ln \frac{N}{Q} - \frac{E_i}{kT} = -\ln \frac{Q}{N} - \frac{E_i}{kT} \end{aligned}$$

แทนลงในสมการ 55

$$\begin{aligned} S &= -k [\sum_1 n_i \left(-\ln \frac{Q}{N} - \frac{E_i}{kT} \right) + kn] \\ &= k \sum_1 n_i \ln \frac{Q}{N} + k \sum_1 n_i \frac{E_i}{kT} + kn \\ &= k (\sum_1 n_i) \ln \frac{Q}{N} + \frac{1}{T} \sum_1 n_i E_i + kn \\ &= kN \ln \frac{Q}{N} + \frac{E_1}{T} + kn \quad \dots\dots\dots 56 \end{aligned}$$

สมการนี้ใช้สำหรับหาเอนโทรปี (S) ของระบบที่อยู่ในสมดุลเชิงสถิติ และถ้าระบบนี้เป็นแก๊สอุดมคติ จากสมการ 33

$$E_{tot} = \frac{3}{2} NkT$$

และสมการ 31

$$Q = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

แทนค่า E_{tot} และ Q ลงในสมการ 56 จะได้

$$\begin{aligned}
S &= kN \ln \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} + \frac{3}{2} \frac{NkT}{T} + kN \\
&= kN \ln \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} + \frac{3}{2} Nk + kN \\
&= \frac{5}{2} kN + kN \ln \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \quad \dots\dots\dots 57
\end{aligned}$$

สมการนี้ คือ สมการแซคควัวร์-เทตโตรอด (Sackur-Tetrode equation) สำหรับหาค่าเอนโทรปีของแก๊สอุดมคติ

บทสรุป

กลศาสตร์เชิงสถิติแผนเดิม มีกฎการแจกแจง คือ กฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมันน์ ใช้สำหรับระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคที่เหมือนกันและมีระยะห่างเฉลี่ยระหว่างอนุภาคใหญ่กว่าความไม่แน่นอนของตำแหน่งอนุภาคจึงได้กฎการแจกแจงเป็น

$$n_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\beta E_i}$$

สามารถนำไปใช้อธิบายระบบของแก๊สอุดมคติ ในด้านที่เกี่ยวกับค่าเฉลี่ยของพลังงานและความเร็วได้เป็นอย่างดี

แบบฝึกหัด

1. ระบบของอนุภาคระบบหนึ่ง ประกอบด้วยสถานะของพลังงานเป็น $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots, n\epsilon, \dots$

ก. จงแสดงว่า ถ้าความน่าจะเป็นสำคัญของแต่ละสถานะเท่ากับ 1 จะมีฟังก์ชันแบ่งส่วนเป็น

$$Q = (1 - e^{-\epsilon/kT})^{-1}$$

ข. ค่าพลังงานเฉลี่ยของอนุภาคต่างๆ

2. จงหาอุณหภูมิที่ทำให้จำนวนโมเลกุลของแก๊สอุดมคติที่มีพลังงาน 3.2×10^{-21} J เป็นครึ่งหนึ่งของแก๊สอุดมคติที่มีพลังงาน 1.6×10^{-21} J

3. จงหาอัตราส่วนของจำนวนโมเลกุลแก๊สอุดมคติที่มีพลังงานระหว่าง 0.32×10^{-19} – 0.032×10^{-19} J ที่อุณหภูมิต่างๆ 100, 200, 500 K

4. จงหา v_{rms} , v_{mp} และ \bar{v} ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่สถานะมาตรฐาน (STP)

5. ระบบหนึ่งประกอบด้วยแก๊สจำนวน 1 โมล ที่สถานะหนึ่ง พบว่ามีแก๊สจำนวน 7,782 โมเลกุลที่มีอัตราเร็วระหว่าง $495 - 505 \text{ m s}^{-1}$ จงหาฟังก์ชันการแจกแจงความเร็วของแก๊สที่ 500 m s^{-1}

6. จงหาว่าที่อุณหภูมิ 25°C แก๊สไฮโดรเจนที่มีความเร็วเกิน 1,000 เมตรต่อวินาทีคิดเป็นร้อยละเท่าใด

7. โมเลกุลแก๊สที่ 27°C ที่สถานะกระตุ้นแรกมีเศษส่วนเป็นเท่าใด สำหรับระบบที่เป็น

ก. แก๊สไนโตรเจน

ข. แก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์

8. แก๊สออกซิเจน 1 โมล ที่ 25°C ปริมาตร 25.0 ลิตร จะมีเอนโทรปีเป็นเท่าใดตามสมการ

Sackur – Tetrode

9. เอนโทรปีตามความหมายของโบลต์ซมันน์ คือ

$$S = k \ln \Omega$$

ให้ผลสอดคล้องกับความหมายของเอนโทรปีตามอุณหพลศาสตร์ คือ

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

หรือไม่อย่างไร

10. จากข้อตกลงสำหรับกฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมันน์ จงพิจารณาว่า ระบบใดสามารถใช้กฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมันน์ได้หรือไม่ได้

- ก. แก๊สไฮโดรเจนเจน 1 โมล ซึ่งมีมวลโมเลกุล 2 ที่สถานะมาตรฐาน (STP)
- ข. อิเล็กตรอนตัวนำในโลหะทองคำที่ 273.15 K ให้โลหะทองคำมีความหนาแน่น $19,320 \text{ kg m}^{-3}$ มีอิเล็กตรอนเวเลนซ์ 1 และมวลอะตอม 197.0

มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี