

## บทที่ 6

### การแจกแจงแบบบัญญัติและการประยุกต์กับแก๊สอุดมคติ (Canonical Distribution and Application to an Ideal Gas)

#### 6.1 พลังงานเฉลี่ยของแก๊สอุดมคติ (Mean energy of an ideal gas)

พิจารณาแก๊สชนิดหนึ่งมี  $N$  โมเลกุลที่มีลักษณะเหมือนกัน (identical) แต่ละโมเลกุลมีมวล  $m$  ถูกขังอยู่ในกล่องซึ่งมีขนาด  $L_x, L_y$  และ  $L_z$  สมมติว่าแก๊สนี้เจือจางมากซึ่งหมายถึงว่ามีจำนวน  $N$  โมเลกุล (ในปริมาตร  $V=L_x L_y L_z$  ที่กำหนดให้) อยู่จำนวนน้อยมาก จึงทำให้ระยะระหว่างโมเลกุลมีค่ามากจึงสอดคล้องกับเงื่อนไข 2 อย่างต่อไปนี้

1. พลังงานศักย์เฉลี่ยของอันตรกิริยาซึ่งเกิดระหว่างโมเลกุลมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานจลน์เฉลี่ย (ดังนั้นแก๊สนี้จึงถือเป็นแก๊สอุดมคติ)
2. อาจพิจารณาโมเลกุลใดโมเลกุลหนึ่งได้ ถึงแม้ว่าเป็นการยากที่จะแยกโมเลกุลออกจากกัน (แก๊สดังกล่าวจึงมีลักษณะ nondegenerate)

เมื่อเราสมมติว่าแก๊สเจือจางมากก็จะสอดคล้องกับเงื่อนไขทั้งสองนี้

สมมติแก๊สนี้อยู่ในภาวะสมดุลที่อุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$  เมื่ออาศัยเงื่อนไขข้อที่ 2. เราพิจารณาโมเลกุลหนึ่งของแก๊สโดยให้เป็นระบบเล็ก ๆ ที่สัมผัสเชิงความร้อนกับแหล่งความร้อน (ที่อุณหภูมิ  $T$ ) ซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลที่เหลือทั้งหมดของแก๊สนี้ ความน่าจะเป็นที่จะพบโมเลกุลนี้ที่สถานะใด ๆ ของสถานะควอนตัม  $r$  ซึ่งมีพลังงาน  $E_r$  จึงกำหนดได้จากการแจกแจงแบบบัญญัติ (5.45a) หรือ (5.47) นั่นคือ

$$P_r = e^{-\beta E_r} / \sum_r e^{-\beta E_r} \quad \text{เมื่อ } \beta = 1/kT \quad \dots (6.1)$$

ในการคำนวณค่า  $E_r$  ของโมเลกุล อาศัยเงื่อนไข 1. เราจึงสามารถตัดพลังงานที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลได้

พิจารณาตัวอย่าง กรณีแก๊สอะตอมเดี่ยว (monatomic gas) เช่น ฮีเลียม (He) หรืออาร์กอน (Ar) ซึ่งแต่ละโมเลกุลมีอะตอมเดี่ยว พลังงานของโมเลกุลดังกล่าวจึงถือได้ว่ามีเฉพาะพลังงานจลน์ แต่ละสถานะควอนตัม  $r$  ที่จะเป็นไปได้

ของโมเลกุลหนึ่งจึงอาจบอกได้ด้วยเลขควอนตัม 3 ตัว ( $n_x, n_y, n_z$ ) และมีพลังงานกำหนดตามสมการ (3.15) คือจะได้

$$E_r = (h^2/8m)(n_x^2/L_x + n_y^2/L_y + n_z^2/L_z) \dots (6.2)$$

ความน่าจะเป็นที่จะพบโมเลกุลอยู่ในสถานะใด ๆ ดังกล่าวนี้จึงมีค่าตามสมการ (6.1)

ในทางตรงข้าม พิจารณากรณีแก๊สหลายอะตอม (polyatomic gas) เช่น ออกซิเจน ( $O_2$ ) ไนโตรเจน ( $N_2$ ) และมีเทน ( $CH_4$ ) ซึ่งแต่ละโมเลกุลมีหลายอะตอม ดังนั้นพลังงานของแต่ละโมเลกุล ( $E$ ) จึงมีค่า

$$E = E_k + E_{in} \dots (6.3)$$

โดยที่  $E_k$  คือพลังงานจลน์เนื่องจากการเคลื่อนที่เชิงเส้น (translation motion) ของศูนย์กลางมวลของโมเลกุล และ  $E_{in}$  คือพลังงานภายในของโมเลกุล (intramolecular energy) ซึ่งเกิดจากการหมุน (rotation) และการสั่น (vibration) ของอะตอมทั้งหลายเกี่ยวกับศูนย์กลางมวล เนื่องจากศูนย์กลางมวลเคลื่อนที่เหมือนอนุภาคปรกติซึ่งมีมวล (ของโมเลกุล) หนึ่ง สถานะควอนตัมของการเคลื่อนที่เชิงเส้นของโมเลกุลจึงกำหนดโดยเลขควอนตัม 3 ตัว คือ  $[n_x, n_y, n_z]$  และมีค่าพลังงาน  $E_k$  ตามสมการ (6.2) ส่วนสถานะควอนตัมของการเคลื่อนที่ภายในโมเลกุลกำหนดโดยเลขควอนตัม 1 ตัวหรือมากกว่า (ที่มักกำหนดเป็น  $n_1$ ) ซึ่งจะบอกสถานะของการหมุนและการสั่นของอะตอมเหล่านี้ในโมเลกุล โดยมีค่า  $E_{in}$  ขึ้นอยู่กับ  $n_1$  ดังนั้นสถานะเฉพาะ  $r$  ใด ๆ ของโมเลกุลจึงกำหนดด้วยเลขควอนตัม  $(n_x, n_y, n_z, n_1)$  และมีพลังงานที่คล่องจอง  $E_r$  มีค่า

$$E_r = E_k(n_x, n_y, n_z) + E_{in}(n_1) \dots (6.4)$$

ให้สังเกตว่าการเคลื่อนที่เชิงเส้นของโมเลกุลเกิดขึ้นภายในภาชนะ ดังนั้น  $E_k$  จึงขึ้นกับขนาดของ  $L_x, L_y, L_z$  ของภาชนะดังเห็นในสมการ (6.2) ในทางตรงข้ามการเคลื่อนที่ภายในโมเลกุลของอะตอมเหล่านี้จะเกี่ยวกับศูนย์กลางมวลของโมเลกุลไม่เกี่ยวข้องกับขนาดของภาชนะ นั่นคือ

$$E_{in} \text{ ไม่ขึ้นกับ } L_x, L_y, L_z \dots (6.5)$$

การคำนวณหาพลังงานเฉลี่ย (the mean energy)

ถ้าพบว่าโมเลกุลหนึ่งมีความน่าจะเป็น  $P_r$  ที่จะอยู่ในสถานะ  $r$  ใด ๆ ซึ่งมีพลังงาน  $E_r$  เราสามารถหาพลังงานเฉลี่ยได้จาก

$$E_{\text{avg}} = \sum_r P_r E_r = \sum_r e^{-(-E_r/kT)} E_r / \sum_r e^{-(-E_r/kT)} \dots (6.6)$$

ซึ่งได้จากสมการ(6.1) และรวมสถานะ  $r$  ที่จะเป็นไปได้ทั้งหมดของโมเลกุลนั้น สมการ(6.6)นี้อาจทำให้อยู่ในรูปที่ง่ายขึ้น โดยนำผลรวมของตัวเศษให้อยู่ในรูปของตัวส่วนนั้นคือเราสามารถเขียน

$$\sum_r e^{-(-\epsilon_r)} E_r = -\sum_r d[e^{-(-\epsilon_r)}]/d\beta = -d[\sum_r e^{-(-\epsilon_r)}]d\beta$$

โดยที่เราอาศัยความจริงที่ว่าอนุพันธ์(derivative)ของผลรวมของพจน์เหล่านี้ มีค่าเท่ากับผลรวมของอนุพันธ์ของพจน์เหล่านี้ ถ้าให้ตัวเศษในสมการ(6.6) เป็น

$$Z = \sum_r e^{-(-\epsilon_r)} \dots\dots\dots(6.7)$$

สมการ(6.6)จึงเขียนได้ใหม่เป็น

$$E_{\text{avg}} = -(dZ/d\beta)/Z = -(1/Z)dZ/d\beta$$

หรือ

$$E_{\text{avg}} = -d(\ln Z)/d\beta \dots\dots\dots(6.8)$$

ดังนั้นการคำนวณพลังงานเฉลี่ย  $E_{\text{avg}}$  จึงจำเป็นเพียงหาค่าผลรวม  $Z$  ตัวเดียว ในสมการ(6.7) ผลรวม  $Z$  ที่ทุกสถานะของโมเลกุลหนึ่งมีชื่อว่าฟังก์ชันพาร์ทิชัน (partition function) ของโมเลกุลนั้น

ในกรณีแก๊สอะตอมเดี่ยว(a monatomic gas) ระดับพลังงานมีค่าตามสมการ(6.2)ทำให้ผลรวม  $Z$  ในสมการ(6.7)กลายเป็น

$$Z = \sum_x \sum_y \sum_z \exp[(-\beta h^2/8m)(n_x^2/L_x^2 + n_y^2/L_y^2 + n_z^2/L_z^2)] \dots(6.9)$$

$$n_x n_y n_z$$

โดยที่ผลรวมทั้งสามเป็นค่าที่เป็นไปได้ทั้งหมดของ  $n_x, n_y$  และ  $n_z$  โดยที่มีช่วงการรวมทั้งหมดตั้งแต่ 1 ถึง อนันต์ สอดคล้องตามสมการ(3.14) พิจารณาตัวประกอบของฟังก์ชันชกกำลังก็คือผลคูณของค่าชกกำลัง นั่นคือ

$$\exp[(-\beta h^2/8m)(n_x^2/L_x^2 + n_y^2/L_y^2 + n_z^2/L_z^2)]$$

$$= \exp[(-\beta h^2/8m)(n_x^2/L_x^2)] \cdot \exp[(-\beta h^2/8m)(n_y^2/L_y^2)]$$

$$\cdot \exp[(-\beta h^2/8m)(n_z^2/L_z^2)]$$

ซึ่งจะมี  $n_x$  ปรากฏอยู่เฉพาะตัวประกอบแรก  $n_y$  ปรากฏอยู่เฉพาะตัวประกอบที่สอง และมี  $n_z$  ปรากฏอยู่เฉพาะตัวประกอบที่สาม ดังนั้นผลรวมสมการ(6.9) จึงอยู่ในรูปผลคูณ

$$Z = Z_x Z_y Z_z \dots\dots\dots(6.10)$$

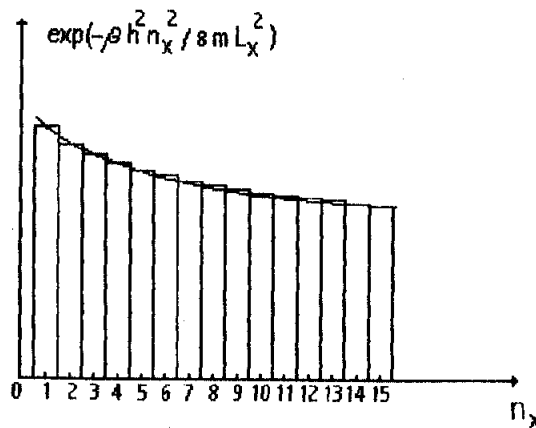
โดยที่

$$Z_x = \sum_{n_x} \exp[-(\rho h^2 / 8m)(n_x^2 / L_x^2)] \quad \dots\dots (6.11a)$$

$$Z_y = \sum_{n_y} \exp[-(\rho h^2 / 8m)(n_y^2 / L_y^2)] \quad \dots\dots (6.11b)$$

$$Z_z = \sum_{n_z} \exp[-(\rho h^2 / 8m)(n_z^2 / L_z^2)] \quad \dots\dots (6.11c)$$

ก็เหลือเฉพาะการคำนวณผลรวม เช่น  $Z_x$  ซึ่งจะไม่ยากถ้าเราสังเกตว่าภาชนะใด ๆ ซึ่ง  $L_x$  มีขนาดแบบแมโครสโคปิก ดังนั้นสัมประสิทธิ์ของ  $n_x^2$  ในสมการ (6.11a) จึงมีค่าน้อยมากเว้นเสียแต่  $\rho$  มีค่าโต (หรือ  $T$  มีค่าน้อยมาก) เนื่องจากพจน์ต่าง ๆ ที่ติดต่อกันในผลรวมมีขนาดต่างกันน้อยมากจึงอาจแทนผลรวมได้ด้วยอินทิกรัล (integral) โดยพิจารณาว่าพจน์ในผลรวมเป็นฟังก์ชันของ  $n_x$  โดยให้เป็นตัวแปรต่อเนื่องให้ดูรูปที่ 6.1 ประกอบ



รูปที่ 6.1 ไดอะแกรมแสดงการแทนผลรวมตลอดทุกช่วง  $n_x$  (ผลรวมมีค่าเท่ากับพื้นที่รูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าทั้งหลาย) ด้วยอินทิกรัลตลอดค่าที่ต่อเนื่องของ  $n_x$  (ค่าอินทิกรัลมีค่าเท่ากับพื้นที่ใต้เส้นโค้ง)

ดังนั้นผลรวม  $Z_x$  จึงมีค่า

$$Z_x = \int_{1/2}^{\infty} \exp[-(\rho h^2 / 8m)(n_x^2 / L_x^2)] dn_x$$

$$= (8m/\beta)^{1/2} (L_x/h) \int_0^{\infty} \exp(-u^2) du \dots (6.14)$$

โดยที่  $u = (\beta/8m)^{1/2} (h/L_x) n_x \dots (6.15)$

หรือ  $n_x = (8m/\beta)^{1/2} (L_x/h) u$

ขอบเขตด้านล่าง (lower limit) ในอินทิกรัลของสมการ (6.14) แทนด้วยศูนย์ก็ไม่ทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนพอที่จะสังเกตได้เนื่องจากสัมประสิทธิ์ของ  $n_x$  ในสมการ (6.15) มีค่าน้อยมาก ค่าอินทิกรัลในสมการ (6.14) เท่ากับค่าคงที่ค่าหนึ่ง  $(\pi^{1/2}/2)$  ดังนั้นสมการ (6.14) จึงอยู่ในรูป

$$Z_x = bL_x/\beta^{1/2} \dots (6.16)$$

โดยที่  $b$  คือค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับมวลของโมเลกุล มีค่า

$$b = (2\pi m)^{1/2} / h$$

ในทำนองเดียวกันค่าของ  $Z_y$  และ  $Z_z$  ก็คล้ายกับสมการ (6.16) ดังนั้นสมการ (6.10) จึงมีค่า

$$Z = (bL_x/\beta^{1/2})(bL_y/\beta^{1/2})(bL_z/\beta^{1/2})$$

หรือ

$$Z = b^3 V/\beta^{3/2} \dots (6.17)$$

โดยที่  $V=L_x L_y L_z$  คือปริมาตรของกล่อง ในที่สุดเราจะได้ว่า

$$\ln Z = \ln V - (3/2) \ln \beta + 3 \ln b \dots (6.18)$$

จริง ๆ แล้วสมการ (6.8) ทำให้เราได้พลังงานเฉลี่ย  $E_{ave}$  ของโมเลกุลหนึ่งมีค่าเป็น

$$E_{ave} = -d(\ln Z)/d\beta = -(-3/2\beta) = (3/2\beta)$$

จึงได้บทสรุปที่สำคัญคือ สำหรับโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมเดี่ยว (monatomic molecule) จะมีพลังงานเฉลี่ยต่อโมเลกุล

$$E_{ave} = (3/2)kT \dots (6.19)$$

ดังนั้นพลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลหนึ่ง ๆ จึงไม่ขึ้นกับขนาดของภาชนะแต่เป็นสัดส่วนกับอุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$  ของแก๊ส

ถ้าโมเลกุลของแก๊สไม่เป็นแบบอะตอมเดี่ยว (แต่ละโมเลกุลประกอบด้วย 2 อะตอมหรือมากกว่า) ก็จะเป็นไปตามสมการ (6.3) จึงทำให้พลังงานเฉลี่ยของแต่ละโมเลกุลมีค่า

$$E_{ave} = E_{k,ave} + E_{in,ave} = (3/2)kT + E_{in,ave}(T) \dots (6.20)$$

เนื่องจากพลังงานจลน์เชิงเส้นเฉลี่ย  $E_{k, \dots, v_{\text{rms}}}$  ของศูนย์กลางมวลมีค่าตามสมการ (6.19) ส่วนพลังงานภายในโมเลกุลเฉลี่ย  $E_{i, k, \dots, v_{\text{rms}}}$  มีค่าตามสมการ (6.5) คือไม่ขึ้นกับขนาดของภาชนะ ดังนั้นจึงเป็นฟังก์ชันแต่เพียงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$

เนื่องจากแก๊สดังกล่าวเป็นแก๊สอุดมคติดังนั้นจึงจะอินทรีย์ระหว่างโมเลกุลได้ พลังงานเฉลี่ยทั้งหมด  $E_{\text{tot}, \dots, v_{\text{rms}}}$  ของแก๊สดังกล่าวจึงอยู่ในรูปผลรวมของพลังงานเฉลี่ยของ  $N$  โมเลกุล เราจึงได้

$$E_{\text{tot}, \dots, v_{\text{rms}}} = N E_{\text{avg}} \dots \dots \dots (6.21)$$

แม้แต่กรณีทั่วไป พลังงานเฉลี่ยของแก๊สอุดมคติก็ไม่ขึ้นกับขนาดของภาชนะแต่จะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิเท่านั้น นั่นคือกรณีแก๊สอุดมคติ

$$E_{\text{tot}, \dots, v_{\text{rms}}} = E_{\text{tot}, \dots, v_{\text{rms}}}(T) \dots \dots \dots (6.22)$$

ไม่ขึ้นกับขนาดของภาชนะ

จากผลสรุปที่ได้มากรณีแก๊สอุดมคติพลังงานจลน์เชิงเส้นและพลังงานภายในของแต่ละโมเลกุลจะไม่ขึ้นกับระยะระหว่างโมเลกุล ดังนั้นการเปลี่ยนขนาดภาชนะ (ที่อุณหภูมิคงที่  $T$ ) ไม่ทำให้พลังงานเหล่านี้เปลี่ยนแปลงไปโดย  $E_{\text{tot}, \dots, v_{\text{rms}}}$  ยังมีค่าคงที่แต่ถ้าไม่ใช้แก๊สอุดมคติจะสรุปดังกล่าวไม่ได้เพราะถ้าขนาดของภาชนะเปลี่ยนไป (ที่อุณหภูมิคงที่  $T$ ) เป็นผลให้ระยะระหว่างโมเลกุลเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลกระทบต่อพลังงานศักย์ซึ่งรวมอยู่ในพลังงานเฉลี่ยทั้งหมด  $E_{\text{tot}, \dots, v_{\text{rms}}}$  ของแก๊ส

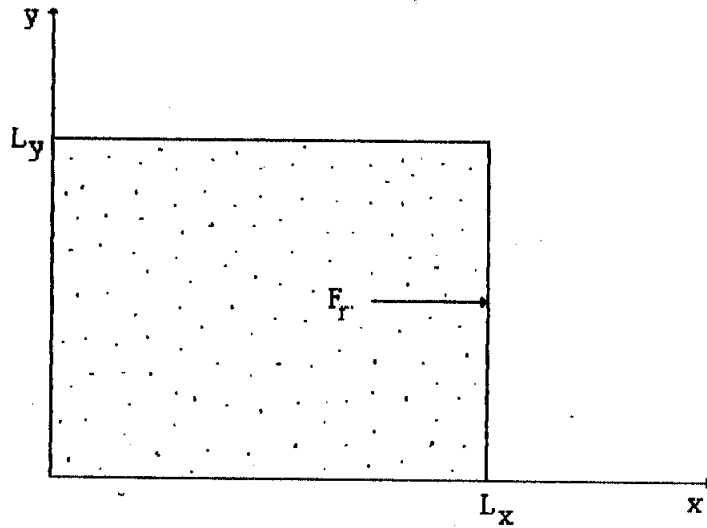
## 6.2 ความดันเฉลี่ยของแก๊สอุดมคติ

(Mean pressure of an ideal gas)

การวัดความดันเฉลี่ย (หรือแรงดันต่อพื้นที่) ที่กระทำต่อผนังของภาชนะที่บรรจุแก๊สนั้นทำได้ง่ายจากการทดลอง ที่นี้มาพิจารณาว่าเราจะคำนวณหาความดันเฉลี่ยของแก๊สอุดมคติได้อย่างไร ดูรูปที่ 6.2 ให้  $F$  เป็นแรงในทิศทาง  $x$  ที่เกิดจากโมเลกุลหนึ่งกระทำต่อผนังด้านขวา (ผนัง  $x=L_x$ ) ของกล่องซึ่งบรรจุแก๊สนี้ ให้  $F_x$  เป็นค่าของแรงนี้เมื่อโมเลกุลนี้อยู่ในสถานะเชิงควอนตัม  $r$  โดยมีพลังงาน  $E_r$  สมมติว่าผนังด้านขวาของกล่องขยับไปทางขวาอย่างช้า ๆ เป็นระยะทาง  $dL_x$  ในกระบวนการนี้โมเลกุลดังกล่าวกระทำต่อผนังได้งาน  $F_x dL_x$  ซึ่งมีค่าเท่ากับพลังงานที่ลดลงของโมเลกุลด้วยค่า  $-dE_r$  ดังนั้น

$$F_x dL_x = -dE_r$$

หรือ 
$$F_x = -\partial E_r / \partial L_x \dots \dots \dots (6.23)$$



รูปที่ 6.2 กล่องบรรจุแก๊สอุดมคติโมเลกุลหนึ่ง  
 ที่อยู่ในสถานะ  $r$  มีแรงกระทำต่อผนังด้านขวา  
 ด้วยแรง  $F_r$  ในทิศทาง  $x$

ในสมการ(6.23)นั้นเราได้เขียนอนุพันธ์ย่อยเพื่อแสดงว่าเราสมมุติให้ขนาด  $L_x$   
 และ  $L_y$  คงที่

แรงเฉลี่ย  $F_{avg}$  ของโมเลกุลหนึ่งที่กระทำต่อผนังหาได้จากการเฉลี่ยแรง  
 $F_r$  ที่ทุกสถานะ  $r$  ที่จะเป็นไปได้ของโมเลกุลนี้ ดังนั้น

$$F_{avg} = \sum_r P_r F_r = \sum_r e^{-\beta E_r} (-\partial E_r / \partial L_x) / \sum_r e^{-\beta E_r} \dots (6.24)$$

ซึ่งได้จากการใช้สมการ(6.1)เพื่อหาค่าความน่าจะเป็น  $P_r$  ที่จะพบโมเลกุลหนึ่งใน  
 สถานะใด ๆ  $r$  ความสัมพันธ์ตามสมการ(6.24)นี้อาจทำให้ง่ายขึ้น โดยให้ผล  
 รวมของตัวเศษอยู่ในพจน์ของผลรวมของตัวส่วน ดังนั้นตัวเศษจึงเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} -\sum_r e^{-\beta E_r} (\partial E_r / \partial L_x) &= -\sum_r (-1/\beta) \partial e^{-\beta E_r} / \partial L_x \\ &= (1/\beta) \partial \sum_r e^{-\beta E_r} / \partial L_x \end{aligned}$$

ใช้ตัวย่อ  $Z$  ตามสมการ(6.7)อีกครั้งสมการ(6.24)จึงเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} F_{avg} &= [(1/\beta) \partial Z / \partial L_x] / Z \\ &= (1/Z\beta) \partial Z / \partial L_x \end{aligned}$$

หรือ

$$F_{p,v} = (1/\beta) \partial \ln Z / \partial L_x \dots (6.25)$$

ความสัมพันธ์ทั่วไปที่ได้นี้สามารถนำมาใช้กับสมการ(6.18)ซึ่งมีค่า  $\ln Z$  ของโมเลกุลที่มีอะตอมเดี่ยวได้ ให้จำไว้ว่า  $V=L_x L_y L_z$  เมื่อหาอนุพันธ์ย่อยจะได้

$$F_{p,v} = (1/\beta) \partial \ln Z / \partial L_x = (1/\beta) \partial \ln V / \partial L_x = 1/\beta L_x$$

หรือ

$$F_{p,v} = kT/L_x \dots (6.26)$$

ถ้ากรณีโมเลกุลไม่เป็นแบบอะตอมเดี่ยว สมการ(6.23)จะมีค่า  $F_p$  ตามสมการ(6.4)เป็น

$$F_p = \partial [E_{k,r} + E_{in,r}] / \partial L_x = -\partial E_{k,r} / \partial L_x$$

ในที่นี้เราอาศัยความจริงตามสมการ(6.5)ที่ว่าพลังงานภายในโมเลกุล  $E_{in}$  ไม่ขึ้นกับขนาด  $L_x$  ของกล่อง ดังนั้น  $F_p$  จึงคำนวณได้จากพลังงานเชิงเส้นของศูนย์กลางมวลอย่างเดี่ยว การคำนวณก่อนหน้านี้เกี่ยวข้องกับพลังงานเชิงเส้นจึงเป็นจริงกับกรณีโมเลกุลที่มีหลายอะตอม สมการ(6.26)ในการคำนวณ  $F_{p,v}$  นี้เป็นคำตอบกรณีทั่วไป

เนื่องจากแก๊สที่เราพิจารณานี้เป็นแก๊สอุดมคติ โมเลกุลทั้งหลายเคลื่อนที่ไปมาโดยไม่มีอิทธิพลต่อกัน ดังนั้นแรงปรกติเฉลี่ยทั้งหมดหรือแรงในทิศ  $x$  ที่กระทำต่อผนังด้านขวาที่เกิดจากทุกโมเลกุลหาได้จากการคูณระหว่าง(แรงเฉลี่ย  $F_{p,v}$  ที่เกิดจากโมเลกุลเดี่ยว)กับ(จำนวนโมเลกุลทั้งหมด  $N$ ) เมื่อหารผลลัพธ์นี้ด้วยพื้นที่  $L_y L_z$  ของผนังจะได้ความดันเฉลี่ย  $p_{p,v}$  ที่แก๊สกระทำต่อผนังด้านนี้ ดังนั้นจากสมการ(6.26)จะได้คำตอบ

$$p_{p,v} = N F_{p,v} / L_y L_z = (N/L_y L_z) \cdot kT/L_x = (N/V)kT$$

ดังนั้น  $p_{p,v} V = NkT \dots (6.27)$

หรือ  $p_{p,v} = nkT \dots (6.28)$

โดยที่  $V=L_x L_y L_z$  คือปริมาตรของภาชนะและ  $n=N/V$  คือ จำนวนโมเลกุลของแก๊สต่อปริมาตร ให้สังเกตว่าสมการ(6.28)ไม่ได้เจาะจงว่าเป็นผนังแบบใด ดังนั้นจึงสามารถนำไปใช้คำนวณได้กับผนังทุกแบบ

**สมการเทียบเท่า**

สมการ(6.27)และ(6.28)อาจทำให้อยู่ในรูปอื่นได้ เนื่องจากจำนวน  $N$  โมเลกุลของแก๊สนี้มาจากการวัดแบบแมโครสโคปิกจากที่มีแก๊สจำนวน  $N$  โมลในภาชนะ และเนื่องจากจำนวนโมเลกุลต่อโมลก็คือเลขอาโวกาโดร  $N_A$  ซึ่งจะได้



$N = N_0$  ดังนั้นสมการ(6.28)จึงอาจเขียนได้อีกรูปคือ

$$p_{avg} V = N RT \quad \dots\dots (6.29)$$

โดยที่เราจะได้ค่าคงที่ตัวใหม่  $R$  ซึ่งเรียกว่าค่าคงที่ของแก๊สอุดมคติซึ่งมีค่านิยามตามสมการ

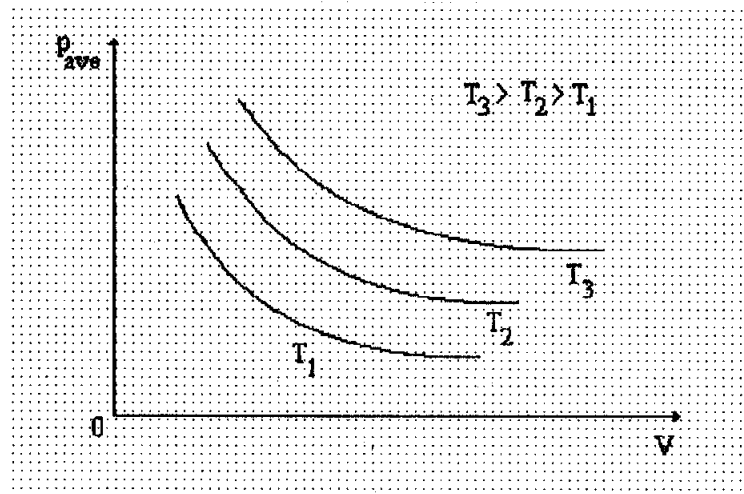
$$R = N_0 k \quad \dots\dots (6.30)$$

สมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดัน ปริมาตรและอุณหภูมิสัมบูรณ์ของสารในสถานะสมดุลเราเรียกว่า สมการแสดงสถานะ (equation of state) ของสาร สมการ(6.27)ถึง(6.9)เป็นรูปแบบสมการต่าง ๆ ของแก๊สอุดมคติ สมการแสดงสถานะของแก๊สที่เราได้มานี้สามารถใช้คำนวณ

(1) ถ้ามีแก๊สจำนวนหนึ่งซึ่งเจือจางจนเข้าลักษณะแก๊สอุดมคติ เมื่อมีอุณหภูมิคงที่จากสมการ(6.27)จะได้

$$p_{avg} V = \text{ค่าคงที่} \quad \dots\dots (6.31)$$

นั่นคือความดันจะแปรผกผันกับปริมาตร ผลที่ได้มานี้พบจากการทดลองโดยบอยล์ (Robert Boyle) ในปี ค.ศ.1662 (ก่อนการค้นพบทฤษฎีอะตอมของสาร) จึงได้เรียกกฎของบอยล์ (Boyle's law)



รูปที่ 6.3 ความดันเฉลี่ย  $p_{avg}$  ของแก๊สแปรผกผันกับปริมาตร ที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ต่าง ๆ  $T$ ,  $2T$  และ  $3T$

(2) กำหนดแก๊สปริมาตรหนึ่งมาให้ซึ่งเจือจางจนถือเป็นแก๊สอุดมคติ เมื่อให้มีปริมาตรคงที่ความดันเฉลี่ยจะเป็นสัดส่วนกับอุณหภูมิสัมบูรณ์

(3) สมการแสดงสถานะ (6.27) นี้ขึ้นอยู่กับจำนวนของโมเลกุลแต่ไม่ขึ้นกับลักษณะของโมเลกุลเหล่านี้ ดังนั้นสมการแสดงสถานะสามารถนำมาใช้ได้กับแก๊สใด ๆ (ไม่ว่าจะเป็น He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> เป็นต้น) ตราบเท่าที่แก๊สเหล่านี้เจือจางพอที่จะเข้าลักษณะแก๊สอุดมคติ

### 6.3 การประมาณแบบแผนเดิม

#### ( The classical approximation )

การอธิบายระบบของอนุภาคตามทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมนั้นเราสามารถใช้อกลศาสตร์แผนเดิม (classical mechanics) มาอธิบายได้โดยการประมาณ

#### 6.3.1 ความถูกต้องของการประมาณแบบแผนเดิม

การประมาณแบบแผนเดิมจะไม่ถูกต้องถ้าอนุภาคมีสัมบูรณ์มีค่าต่ำมาก สมมติพลังงานความร้อน  $kT$  มีค่าน้อยกว่า (หรือใกล้เคียง) ช่วงห่างเฉลี่ย (average spacing)  $\Delta E$  ระหว่างระดับพลังงานของระบบ จะทำให้เราคิดว่าพลังงานที่จะเป็นไปได้ของระบบจะมีลักษณะควอนไทซ์ (quantized) คือมีค่าที่แยกออกจากกันเป็นช่วง ๆ (discrete) เมื่อนำการแจกแจงแบบบัญญัติตามสมการ (5.49) มาพิจารณาจะเห็นว่าความน่าจะเป็นที่จะพบระบบนี้อยู่ในสถานะที่มีพลังงาน  $E$  หรืออยู่ในสถานะพลังงานที่เป็นไปได้สูงกว่าถัดไป  $E + \Delta E$  มีค่าแตกต่างกันมาก แต่ในทางตรงข้ามถ้า  $kT \gg \Delta E$  ความน่าจะเป็นดังกล่าวจากสถานะหนึ่งไปยังสถานะหนึ่งจะแตกต่างกันน้อยมากจากความจริงดังกล่าวจึงอาจสรุปได้ว่า

$$\text{การอธิบายแบบแผนเดิมจะผิดถ้า } kT < \sim \Delta E \quad \dots \dots (6.32)$$

การประมาณแบบแผนเดิมจะถูกต้องถ้าพบว่าการอธิบายนั้นไม่จำเป็นต้องใช้อกลศาสตร์ควอนตัมมาช่วยอธิบาย ขอบเขตของการอธิบายด้วยกลศาสตร์ควอนตัมหรือไม่ขึ้นอาศัยหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก (the Heisenberg uncertainty principle) ซึ่งได้จากการพิจารณาอนุภาคอยู่ในพิกัดของตำแหน่ง  $q$  และมีโมเมนตัม  $p$  ที่สอดคล้อง โดยที่การหาค่าทั้งสองนั้นไม่อาจหาได้แน่นอน (infinite precision) เนื่องจากอนุภาคมีขนาดเล็กมากจนไม่มีเครื่องมือใช้วัดค่าทั้งสองได้แน่นอนพร้อม ๆ กันจึงมีความคลาดเคลื่อนในการวัดเกิดขึ้น ถ้าวัดตำแหน่งได้ดีความคลาดเคลื่อนน้อยแล้วจะทำให้การวัดโมเมนตัมคลาดเคลื่อนไปมาก หรือในทางตรงกันข้ามก็เกิดเช่นเดียวกัน ดังนั้นในการวัดจึงได้ค่าไม่แน่นอน ค่าความไม่แน่นอนที่น้อยที่สุดที่เกิดขึ้นได้จากเอาความไม่แน่นอนในการวัด

โมเมนตัม  $\Delta p$  ความไม่แน่นอนในการวัดตำแหน่ง  $\Delta q$  นั่นคือไฮเซนเบิร์กพบความสัมพันธ์ว่า

$$\Delta p \Delta q \geq h/2\pi \quad \dots\dots\dots(6.33)$$

โดยที่  $h$  คือค่าคงที่ของพลังค์(Plank's constant) นี่เป็นการพิจารณาตามทฤษฎีควอนตัม ที่เราลองมาพิจารณาการอธิบายแบบแผนเดิมดูบ้าง ระบบที่มีอนุภาคมีค่าหนึ่ง การอธิบายแบบแผนเดิมจะอธิบายได้เมื่อเราสามารถที่จะพบว่ามีอนุภาคในระบบอยู่ในบริเวณซึ่งมีค่าอย่างน้อยที่สุดเป็นระยะ  $x_0$  ขณะที่อนุภาคนี้มีค่าโมเมนตัม  $p_0$  โดยที่  $x_0$  และ  $p_0$  โดมากจะได้ว่า

$$x_0 \cdot p_0 \gg h/2\pi$$

ดังนั้นเราสามารถตัดข้อจำกัดของไฮเซนเบิร์กทิ้งได้เพราะค่าต่างกันมาก การอธิบายแบบแผนเดิมจึงนำมาใช้ได้ เราจึงสรุปได้ว่า

*การอธิบายแบบแผนเดิมจะถูกต้อง(valid) ถ้า*

$$x_0 \cdot p_0 \gg h/2\pi \quad \dots\dots\dots(6.34a)$$

หรือ  $x_0 \gg h/2\pi p_0 \quad \dots\dots\dots(6.34b)$

สมการหลังจะมีความยาวคลื่นเดอบรอกลี(De Broglie wavelength) อยู่ด้วย เดอบรอกลีเป็นผู้เสนอทฤษฎีเกี่ยวกับ"อนุภาคมีสมบัติเป็นคลื่น(wave property of particle)"ซึ่งสามารถอธิบายอนุภาคด้วยฟังก์ชันคลื่น(wave function) ได้จึงมีความยาวคลื่นที่เกี่ยวข้องเกิดขึ้นซึ่งเราเรียก"ความยาวคลื่นเดอบรอกลี"ตามชื่อของเขา โดยที่นิยามว่า

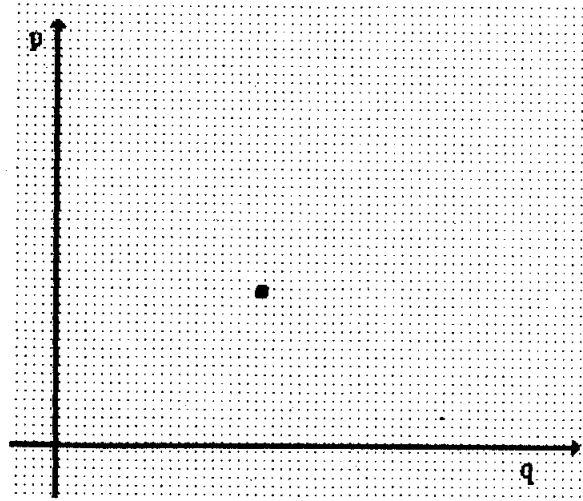
$$\text{ความยาวคลื่นเดอบรอกลี} = h/p_0 \quad \dots\dots\dots(6.35)$$

สมการ(5.34b) จะชี้ให้เห็นว่าผลทางควอนตัมอาจตัดทิ้งได้ถ้าขนาดที่วัดแบบแผนเดิมที่มีนัยสำคัญน้อยที่สุด( $x_0$ ) มีค่ามากกว่าความยาวคลื่นเดอบรอกลีของอนุภาคมาก นั่นคือสมบัติคลื่นของอนุภาคจึงไม่สำคัญในกรณีนี้

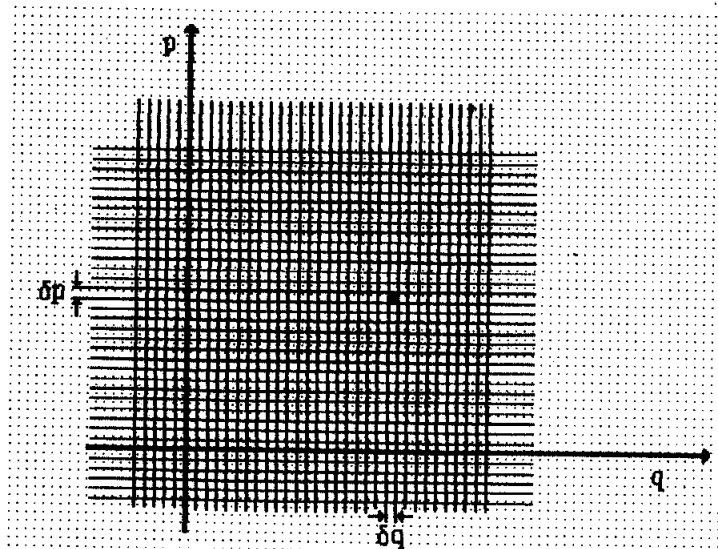
### 6.3.2 การอธิบายแบบแผนเดิม

เราจะอธิบายสถานะไมโครสโคปิกของระบบในรูปของการอธิบายแบบแผนเดิมได้อย่างไรเราลองมาพิจารณากรณีง่าย ๆ ระบบหนึ่งประกอบด้วยอนุภาคตัวเดียวเคลื่อนที่แบบ 1 มิติ ตำแหน่งของอนุภาคนั้นจึงใช้พิกัดเดียวให้เป็น  $q$  ดังนั้นการกำหนดระบบให้สมบูรณ์ตามกลศาสตร์แผนเดิมจึงต้องรู้พิกัด  $q$  และโมเมนตัม  $p$  ที่คล้อยจอง(ตามกลศาสตร์แผนเดิมต้องวัดค่า  $p$  และ  $q$  ในเวลาเดียวกันได้อย่างถูกต้องหรือมีค่าที่แน่นอน) จึงสามารถนำเอามาเขียนเชิงเรขาคณิตแสดงค่าได้ดังรูปที่ 6.4  $p$  และ  $q$  จึงถูกกำหนดให้เป็นจุดในสเปซ 2 มิติที่มักเรียกว่า

เฟส สเปซ(phase space)



รูปที่ 6.4 เฟส สเปซของอนุภาคตัวหนึ่ง  
เคลื่อนที่ในพิกัด  $q$  โดยมี  $p$  ที่คงจาง



รูปที่ 6.5 เฟส สเปซแบบ 2 มิติของ  
รูปที่ 6.4 ซึ่งแบ่งเป็นเซลล์ย่อยขนาด  
เท่ากันจะได้พื้นที่  $\delta q \cdot \delta p = h_0$

เพื่ออธิบายสถานะการเคลื่อนที่เกี่ยวกับตัวแปรต่อเนื่อง  $p$  และ  $q$  โดยมีสถานะที่เป็นไปได้ของอนุภาคมีค่านับได้ซึ่งกระทำได้โดยแบ่งช่วงของตัวแปร  $p$  และ  $q$  ออกเป็นช่วงเล็ก ๆ ตัวอย่าง เช่น เราสามารถแบ่งช่วงให้เป็น  $dq$  สำหรับตัวแปร  $q$  และแบ่งช่วงให้เป็น  $dp$  สำหรับตัวแปร  $p$  จากรูปที่ 6.5 เฟสสเปซถูกแบ่งออกเป็นเซลล์เล็ก ๆ มีขนาดเท่า ๆ กันจะมีความจุ 2 มิติ (หมายถึงพื้นที่) เป็น

$$dp \cdot dq = h_0$$

โดยที่  $h_0$  เป็นค่าคงที่น้อย ๆ (มีมิติเป็นโมเมนตัมเชิงมุม) การอธิบายสถานะของอนุภาคอาจกำหนดเป็นพิกัดที่อยู่ของอนุภาคว่าอยู่ในช่วงระหว่าง  $q$  และ  $q+dq$  และมีโมเมนตัมอยู่ในช่วง  $p$  และ  $p+dp$  นั่นคือกำหนดว่าค่าของเลข  $[q, p]$  มีค่าอยู่ในช่วงเฉพาะ รูปเชิงเรขาคณิตจะบอกว่าจุดที่แทน  $[q, p]$  จะอยู่ในเซลล์หนึ่งของเฟสสเปซ

จากที่กล่าวมาแล้วนี้เราจะนำมาเป็นข้อสรุปสำหรับกรณีทั่ว ๆ ไปได้ว่า สำหรับระบบที่ซับซ้อน (complex system) ใด ๆ อาจอธิบายได้ด้วยจำนวน  $f$  พิกัด  $q_1, \dots, q_f$  และจำนวน  $f$  โมเมนตัมที่คล้องจอง  $p_1, \dots, p_f$  นั้นหมายถึงว่ามีจำนวนตัวเลขทั้งหมด  $2f$  จำนวน (เหมือนกับเคยกล่าวมาแล้วว่าพิกัดอิสระ  $f$  จำนวนนี้มีชื่อว่าจำนวนของระดับขั้นความเสรีของระบบ) ในการอธิบายตัวแปรต่อเนื่องในลักษณะที่มีจำนวนสถานะของระบบเป็นจำนวนนับได้นั้นก็เช่นกัน เราแบ่งพิกัดที่จะเป็นไปได้ตัวที่  $i$  หรือ  $q_i$  ออกเป็นช่วงเล็ก ๆ ขนาดเท่า ๆ กัน  $dq_i$  และโมเมนตัมที่จะเป็นไปได้ที่  $i$  หรือ  $p_i$  ออกเป็นช่วงเล็ก ๆ ขนาดเท่า ๆ กัน  $dp_i$  ดังนั้นแต่ละ  $i$  จะมีขนาดของส่วนแบ่งในช่วงพื้นที่ตามผลคูณ

$$dq_i \cdot dp_i = h_0 \quad \dots \dots \dots (6.36)$$

โดยที่  $h_0$  คือค่าคงที่ขนาดน้อย ๆ ไม่ขึ้นกับ  $i$  ดังนั้นสถานะของระบบจึงอาจกำหนดได้ด้วยพิกัดและโมเมนตัมเป็นเซตของค่าต่าง ๆ (set of values)

$$[q_1, q_2, \dots, q_f ; p_1, p_2, \dots, p_f]$$

ซึ่งเป็นเซตของช่วงเล็ก ๆ เซตหนึ่ง เมื่ออธิบายในเชิงเรขาคณิต เซตของค่าต่าง ๆ นี้เราให้เป็น "จุดหนึ่ง" ในเฟสสเปซแบบ  $2f$  มิติ แต่ละแกนแทนแต่ละพิกัดหรือโมเมนตัมแล้วแบ่งแต่ละแกนออกเป็นช่วงเล็ก ๆ ขนาดเท่า ๆ กันทำให้เกิดเป็นเซลล์เล็ก ๆ ที่มีขนาดเท่ากันเป็น

$$[dq_1, dq_2, \dots, dq_f, dp_1, dp_2, \dots, dp_f] = h_0^f$$

ดังนั้น สถานะของระบบหนึ่งจึงสามารถบอกได้ด้วยเซตของช่วงเล็ก ๆ เซตหนึ่ง

(หมายถึงเซลล์หนึ่งในเฟส สเปซ) ของพิกัด  $q_1, q_2, \dots, q_r$  และโมเมนตัม  $p_1, p_2, p_3, \dots, p_r$  ของระบบนั้นที่อยู่ในพิกัดเหล่านี้ เพื่อความสะดวกเราจะให้แต่ละเซลล์ของช่วงเล็ก ๆ (หรือเซลล์ในเฟส สเปซ) มีเครื่องหมายเป็น  $r$  ดังนั้นเซลล์ที่จะเป็นไปได้อันทั้งหมดจะจัดเรียงตามลำดับ  $r=1, 2, 3, \dots$  จึงสรุปได้ว่า

"สถานะของระบบหนึ่งในกลศาสตร์แบบเดิมสามารถอธิบายได้ด้วยการระบุด้วยเซลล์  $r$  ในเฟส สเปซ ซึ่งเป็นที่จะพบพิกัดและโมเมนตัมของระบบนั้น"

การระบุสถานะของระบบใด ๆ ในกลศาสตร์แบบเดิม จึงคล้ายคลึงกับการระบุในกลศาสตร์ควอนตัมแต่มีความแตกต่างกันคือในกรณีแบบแผนเดิมจะเป็นจริงขึ้นอยู่กับขนาดของเซลล์ในเฟส สเปซ (หรือขนาดค่าคงที่  $h_0$ ) ที่จะเลือกใช้ ส่วนในแบบควอนตัมจะมีค่าซึ่งสัมพันธ์กับค่าคงที่ของพลังค์หรือ  $h/2\pi$  ซึ่งมีค่านั่น

#### 6.4 การแจกแจงความเร็วแบบแมกซ์เวลล์ (Maxwell velocity distribution)

พิจารณาก๊าซอุดมคติที่ถูกขังไว้ในภาชนะปริมาตร  $V$  และอยู่ในภาวะสมดุลมีอุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$  แก๊สนี้อาจประกอบด้วยโมเลกุลรูปแบบใดก็ได้ โดยเราสมมติว่าโมเลกุลเหล่านี้สอดคล้องกับเงื่อนไขที่สามารถอธิบายได้ในฟิสิกส์แบบเดิม ในหัวข้อ (6.5.3) เราจะทำการตรวจสอบช่วงของเงื่อนไขที่การอธิบายแบบนี้ยังคงเป็นจริงได้ เราพิจารณาโมเลกุลหนึ่งในจำนวนหลายโมเลกุลของแก๊สตามแบบแผนเดิม โมเลกุลนี้เป็นระบบเล็ก ๆ ที่สัมผัสเชิงความร้อนกับแหล่งความร้อนอุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$  จึงนำเอาการแจกแจงแบบบัญญัติมาใช้ได้ สมมติว่าแก๊สนี้มีโมเลกุลเป็นแบบอะตอมเดี่ยวโดยตัดค่าสนามจากแรงภายนอกทั้ง (เช่นความโน้มถ่วง) พลังงาน  $E$  ของโมเลกุลนี้จึงอยู่ในรูปของพลังงานจลน์เขียนได้เป็น

$$E = (1/2)mv^2 = \sum (1/2)p^2/m \quad \dots \dots \dots (6.37)$$

โดยที่  $v$  คือความเร็ว และ  $p=mv$  คือโมเมนตัมของโมเลกุลนี้ซึ่งมีมวล  $m$  และเราสมมติว่าแก๊สนี้เจือจางมากจนเข้าลักษณะเป็นแก๊สอุดมคติ ดังนั้นจึงไม่มีพลังงานศักย์เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล ดังนั้นพลังงานของโมเลกุลนี้  $\epsilon$  ที่ใด ๆ ภายในภาชนะจึงไม่ขึ้นกับเวกเตอร์ของตำแหน่ง ( $r$ ) ของโมเลกุลนี้

สถานะของโมเลกุลตัวนี้จึงอยู่ในพจน์ของพิกัดของตำแหน่งแบบ 3 มิติ  $x, y, z$  และองค์ประกอบของโมเมนตัมทั้งสามคือ  $p_x, p_y, p_z$  เราจะหาความน่าจะเป็น

เป็นที่พบโมเลกุลนี้อยู่ในช่วงระหว่าง  $r+dr$  (หรือ พิกัด  $x+dx$ ,  $y+dy$  และ  $z+dz$ ) และโมเมนตัมขณะอยู่ในพิกัดดังกล่าวในช่วง  $p+dp$  (หรือ  $p_x+dp_x$ ,  $p_y+dp_y$  และ  $p_z+dp_z$ ) ช่วงของตำแหน่งและโมเมนตัมดังกล่าวแปรเปลี่ยนไปตามความจุของเฟส สเปซ ( $dx dy dz dp_x dp_y dp_z = d^3r d^3p$ ) ซึ่งเราอาจให้ตัวย่อ

$$d^3r = dx dy dz$$

และ  $d^3p = dp_x dp_y dp_z \dots\dots\dots (6.38)$

ที่แทนส่วนหนึ่งของความจุที่เป็นสเปซและส่วนหนึ่งของความจุที่เป็นโมเมนตัมตามลำดับ เมื่อนำเอาการแจกแจงแบบบัญญัติตามสมการ (5.49) ซึ่งมีความหนาแน่นของความน่าจะเป็น (probability density)

$$P_r \propto e^{-\beta E_r} \text{ หรือ } \exp[-\beta E_r]$$

มาใช้กับกรณีนี้ได้ความน่าจะเป็น  $P(r,p) d^3r d^3p$  ที่โมเลกุลนี้อยู่ในตำแหน่งในช่วง  $r$  และ  $r+dr$  และโมเมนตัมในช่วง  $p$  และ  $p+dp$  จะได้คำตอบเป็น

$$P(r,p) d^3r d^3p \propto \exp(-\beta p^2/2m) d^3r d^3p \dots\dots (6.39)$$

โดยมี  $\beta = (kT)^{-1}$  และมีพลังงานจลน์ของโมเลกุล  $E = p^2/2m$  หรือ พิจารณาตามสมการ (6.37) เราแทน  $p^2 = p^2$  และเห็นได้ชัดว่าในพจน์ของความเร็ว  $v = p/m$  เราจะได้ความน่าจะเป็น  $P'(r,v) d^3r d^3v$  ที่โมเลกุลนี้อยู่ในตำแหน่งระหว่าง  $r$  และ  $r+dr$  และความเร็วระหว่าง  $v$  และ  $v+dv$  มีค่า

$$P'(r,v) d^3r d^3v \propto \exp[-(1/2)\beta m v^2] d^3r d^3v \dots\dots (6.40)$$

โดยที่  $d^3v = dv_x dv_y dv_z$  และ  $v^2 = v^2$

ความน่าจะเป็นตามสมการ (6.40) นี้เป็นกรณีทั่วไปซึ่งให้รายละเอียดเกี่ยวกับตำแหน่งและความเร็วของโมเลกุลใด ๆ ของแก๊ส ทำให้เราสามารถนำไปพิจารณาหาคำตอบในรูปแบบเฉพาะต่าง ๆ ได้เช่น เราอาจถามว่ามีโมเลกุลที่มีความเร็วอยู่ในช่วงเฉพาะใด ๆ หรือยิ่งกว่านั้น ถ้าแก๊สประกอบด้วยโมเลกุลต่างชนิดกันซึ่งมีผลต่าง (เช่น โมเลกุลของฮีเดียมและอาร์กอน) เราอาจถามว่ามีโมเลกุลของชนิดหนึ่งที่มีความเร็วในช่วงที่กำหนด เมื่อพิจารณาเฉพาะโมเลกุลที่ระบุ เราจึงต้องหา

$$f(v) d^3v = \text{จำนวนโมเลกุลเฉลี่ย (ของชนิดที่ระบุ) ต่อหน่วยปริมาตร} \\ \text{ที่มีความเร็วระหว่าง } v \text{ และ } v+dv \dots\dots\dots (6.41)$$

เนื่องจากมีแก๊สอุดมคติอยู่  $N$  โมเลกุลที่เคลื่อนที่อย่างอิสระไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน แก๊สนี้ประกอบเป็นกลุ่มของระบบโมเลกุลที่คล้ายคลึงกันเชิงสถิติ ซึ่งมีจำนวนเป็นเศษส่วนกำหนดด้วยความน่าจะเป็น (สมการ 6.40) ที่จะอยู่ในตำแหน่ง  $r$  และ

$r+dr$  และความเร็วยระหว่าง  $v$  และ  $v+dv$  ดังนั้นจำนวนเฉลี่ย  $f(v)d^3v$  ในสมการ(6.41)จึงหาได้จากการคูณความน่าจะเป็น(สมการ 6.40)กับ  $N$  (หรือจำนวนโมเลกุลชนิดนี้ทั้งหมด)แล้วหารด้วยปริมาตร  $d^3r$  ดังนั้น

$$f(v)d^3v = N P'(r,v)d^3rd^3v / d^3r$$

$$\text{หรือ } f(v)d^3v = C \exp[-(1/2)\rho m v^2] d^3v \quad \dots\dots(6.42)$$

โดยที่  $C$  คือ ค่าคงที่ของสัดส่วน และ  $\rho=(kT)^{-1}$  สมการ(6.42)มีชื่อว่า"การแจกแจงความเร็วแบบแมกซ์เวลล์"ซึ่งตั้งตามผู้คิดคือแมกซ์เวลล์(James Clerk Maxwell)ในปี ค.ศ.1859 เป็นที่น่าสังเกตว่าความน่าจะเป็น  $P'$  ในสมการ(6.40)หรือค่าเฉลี่ย( $f$ )ในสมการ(6.42)ไม่ได้ขึ้นอยู่กับตำแหน่ง  $r$  ของโมเลกุลซึ่งเป็นจริงเนื่องจากความสมมาตรโดยที่โมเลกุลหนึ่ง ๆ อยู่ที่ใดก็ได้ในสเปซซึ่งไม่มีสนามของแรงภายนอกผ่านเข้ามาและที่น่าสังเกตอีกอย่างก็คือ  $P'$  (หรือ  $f$ ) ขึ้นอยู่เพียงกับขนาดของ  $v$  โดยไม่ขึ้นกับทิศทางนั่นคือ

$$f(v) = f(v) \quad \dots\dots\dots(6.43)$$

โดยที่  $v =$  ค่าสัมบูรณ์ของ  $v$  ซึ่งเหมือนกันเนื่องจากความสมมาตรพิจารณาทิศทางใดก็ได้ทราบเท่าที่ภาชนะ(รวมถึงศูนย์กลางมวลของแก๊สทั้งหมด)ยังคงอยู่หนึ่งการคำนวณหาค่าคงที่  $C$

ค่าคงที่  $C$  อาจคำนวณได้ดังต่อไปนี้ รวมสมการ(6.42)ทุกความเร็วที่จะเป็นไปได้ ซึ่งจะมีค่าเท่ากับ"จำนวนเฉลี่ยทั้งหมด"  $n$  โมเลกุล(ของแก๊สที่กำลังพิจารณา)ต่อหน่วยปริมาตร ดังนั้น

$$C \int \exp[-(1/2)\rho m v^2] d^3v = n \quad \dots\dots\dots(6.44)$$

$$\text{หรือ } C \iiint \exp[-(1/2)\rho m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] dv_x dv_y dv_z = n$$

ดังนั้น

$$C \iiint \exp[-\rho m v_x^2 / 2] \cdot \exp[-\rho m v_y^2 / 2] \cdot \exp[-(\rho m v_z^2 / 2)] dv_x dv_y dv_z = n$$

หรือ

$$C \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\rho m v_x^2 / 2] dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\rho m v_y^2 / 2] dv_y \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(\rho m v_z^2 / 2)] dv_z = n$$

โดยแต่ละอินทิกรัลมีค่าเหมือนกัน[ดูภาคผนวกประกอบ]แบบ

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\rho m v_x^2 / 2] dv_x = [\pi / (\rho m / 2)]^{1/2} = [2\pi / (\rho m)]^{1/2}$$



ดังนั้น

$$C = n[\rho m / (2\pi)]^{3/2} \dots \dots \dots (6.45)$$

และ

$$f(v)d^3v = n[\rho m / (2\pi)]^{3/2} \exp[-(1/2)\rho m v^2] d^3v \dots \dots (6.46)$$

กรณีโมเลกุลแบบหลายอะตอม (Polyatomic molecules)

ถ้าแก๊สที่กำลังพิจารณาไม่ใช่โมเลกุลแบบอะตอมเดี่ยว ภาชนะที่เงื่อนไขในหัวข้อนี้การเคลื่อนที่ของศูนย์กลางมวลของโมเลกุลนี้จึงยังคงใช้การประมาณแบบแผนเดิมได้แม้การเคลื่อนที่ภายในโมเลกุลเนื่องจากการหมุนและการสั่นของศูนย์กลางมวลปรกติต้องใช้กลศาสตร์ควอนตัมมาอธิบาย สถานะของโมเลกุลนี้จึงอธิบายด้วยพิกัด  $r$  และโมเมนตัม  $p$  ที่เป็นไปได้ของศูนย์กลางมวล และใช้สถานะทางควอนตัม  $s$  บ่งบอกการเคลื่อนที่ภายในโมเลกุล ดังนั้นพลังงานของโมเลกุลนี้จึงมีค่า

$$E = p^2 / 2m + E_{i,n,s} \dots \dots \dots (6.47)$$

โดยที่พจน์แรกทางขวาคือพลังงานจลน์ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของศูนย์กลางมวล และพจน์ที่สองคือพลังงานภายในโมเลกุลที่เกิดจากการหมุนและการสั่นในสถานะ  $s$  เมื่อนำการแจกแจงแบบบัญญัติมาใช้จะได้น่าจะเป็น  $P_{i,n,s}(r,p)d^3rd^3p$  ที่โมเลกุลนี้จะอยู่ในสถานะที่ศูนย์กลางมวลอยู่ที่ตำแหน่ง  $r$  และ  $r+dr$  และโมเมนตัมในช่วง  $p$  และ  $p+dp$  โดยการเคลื่อนที่ภายในโมเลกุลกำหนดเป็นสถานะ  $s$  นั่นคือ

$$P_{i,n,s}(r,p)d^3rd^3p \propto \exp[-\rho(p^2/2m + E_{i,n,s})] d^3rd^3p \\ \propto \exp[-\rho p^2/2m] d^3rd^3p \cdot \exp[-\rho E_{i,n,s}] \dots (6.48)$$

การคำนวณหาความน่าจะเป็น  $P_{i,n,s}(r,p)d^3rd^3p$  ซึ่งศูนย์กลางมวลอยู่ที่ตำแหน่ง  $r$  และ  $r+dr$  และโมเมนตัมในช่วง  $p$  และ  $p+dp$  (โดยไม่คำนึงลำดับสถานะของโมเลกุลจากการเคลื่อนที่ภายในโมเลกุล) ทำได้โดยการรวมสมการ(6.48) ทุกสถานะ  $s$  ของโมเลกุลที่จะเป็นไปได้ทั้งหมดแต่เนื่องจากสมการ(6.48) เป็นผลคูณของสองตัวประกอบ ผลรวมของค่าที่จะเป็นไปได้ทั้งหมดของตัวประกอบที่สองให้ค่าออกมาเป็นค่าคงที่คูณกับตัวประกอบตัวแรก ดังนั้นผลลัพธ์ของสมการ(6.48) จึงลดรูปลงเป็นสมการในแบบสมการ(6.39) ที่ใช้อธิบายศูนย์กลางมวลของโมเลกุล ดังนั้นสมการ(6.40) และการแจกแจงความเร็วแบบแมกซ์เวลล์สมการ(6.42) จึงเป็นคำตอบทั่วไปซึ่งยังคงเป็นจริงสำหรับการอธิบายการเคลื่อนที่ของศูนย์กลางมวลของแก๊สที่เป็นโมเลกุลแบบหลายอะตอม

## 6.5 พิจารณาการแจกแจงแบบแมกซ์เวลล์

จากการแจกแจงความเร็วแบบแมกซ์เวลล์ตามสมการ (6.42) เราสามารถนำมาพิจารณาหาการแจกแจงความเร็วเฉลี่ยและอัตราเร็วที่จะเป็นไปได้ของโมเลกุลแก๊ส ค่าเหล่านี้สามารถทดลองหาได้แต่ในหัวข้อนี้เราจะพิจารณาหาในเชิงสถิติ

### 6.5.1 การแจกแจงส่วนประกอบของความเร็ว

( Distribution of a velocity component )

สมมุติเราสนใจส่วนประกอบของความเร็วของโมเลกุลหนึ่งในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง เช่น ทิศ x เราต้องใช้ปริมาณต่อไปนี้จะพิจารณากับโมเลกุลชนิดหนึ่งที่กำหนดให้คือ ให้

$g(v_x)dv_x$  แทนค่าเฉลี่ยของจำนวนโมเลกุลต่อปริมาตรที่มีส่วนประกอบของความเร็วในทิศ x ซึ่งอยู่ในช่วง  $v_x$  และ  $v_x + dv_x$  (โดยไม่คำนึงถึงค่าของส่วนประกอบของความเร็วอื่น ๆ) เราสามารถหาค่านี้ได้โดยรวมทุกโมเลกุลที่มีส่วนประกอบของความเร็วในแนวแกน x ในช่วงนี้ นั่นคือจะได้

$$g(v_x)dv_x = \int_y \int_z f(v) d^3v$$

โดยที่ผลรวม (หมายถึงการอินทิเกรต) ขยายถึงส่วนประกอบของความเร็วในแนวแกน y และ z ที่จะเป็นไปได้ทั้งหมดของโมเลกุลทั้งหลายด้วย ดังนั้นสมการ (6.42) จะได้ผลลัพธ์เป็น

$$g(v_x)dv_x = C \int_y \int_z \exp[-(1/2)\rho m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] dv_y dv_z$$

หรือ

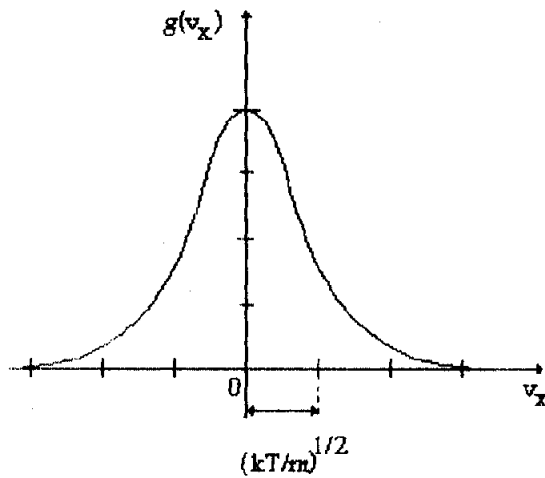
$$g(v_x)dv_x = C' \exp[-(1/2)\rho m v_x^2] dv_x \dots\dots\dots (6.49)$$

โดยการอินทิเกรตทุกค่าที่เป็นไปได้ของ  $v_y$  และ  $v_z$  ให้ค่าคงที่ซึ่งเราสามารถรวมเป็น  $C'$  เป็นค่าคงที่ใหม่ โดยค่า  $C'$  นี้สามารถคำนวณหาได้จากการนำค่าเฉลี่ยของจำนวนโมเลกุลต่อปริมาตรทั้งหมดมารวมกันเท่ากับค่า  $n$  นั่นคืออาศัยเงื่อนไขจะได้

$$\int_{+\infty}^{-\infty} g(v_x)dv_x = C' \int_{+\infty}^{-\infty} \exp[-(1/2)\rho m v_x^2] dv_x = n$$

ซึ่งจะได้

$$C' = n[\rho m / (2\pi)]^{1/2} \dots\dots\dots (6.50)$$



รูปที่ 6.6 การแจกแจงแบบแมกซ์เวลล์แสดงค่าเฉลี่ย  $g(v_x)dv_x$  ของจำนวนโมเลกุลต่อปริมาตรซึ่งมีส่วนประกอบของความเร็วในช่วง  $v_x$  และ  $v_x+dv_x$

ผลลัพธ์ตามสมการ(6.49)แสดงองค์ประกอบความเร็ว  $v_x$  ซึ่งแจกแจงไปอย่างสมมาตรรอบ ๆ ค่า  $v_x=0$  ดูรูปที่ 6.6 ค่าเฉลี่ยขององค์ประกอบความเร็วใด ๆ ของโมเลกุลหนึ่งจึงมีค่าเป็นศูนย์เสมอ นั่นคือ

$$v_{x,ave} = 0 \dots\dots\dots (6.51)$$

ซึ่งเป็นจริงเนื่องจากความสมมาตรขององค์ประกอบความเร็วในแกน x ของโมเลกุลใด ๆ มีค่าไปทางบวกพอ ๆ ก็กับไปทางลบ เมื่อใช้สถิติหาค่าเฉลี่ยจะได้

$$v_{x,ave} = (1/n) \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) v_x dv_x$$

ในที่นี้ตัวถูกอินทิเกรต(integrand)เป็นฟังก์ชันคี่ของ  $v_x$  (หมายถึงจะให้เครื่องหมายตรงข้ามเมื่อ  $v_x$  มีเครื่องหมายตรงข้าม) เพราะ  $g(v_x)$  เป็นฟังก์ชันคู่ของ  $v_x$  (เครื่องหมายไม่เปลี่ยนเมื่อ  $v_x$  มีเครื่องหมายตรงข้ามเนื่องจากขึ้นกับ  $v_x^2$ ) ดังนั้นจึงมีผลทำให้ค่าตัวถูกอินทิเกรตจาก  $+v_x$  และ  $-v_x$  หักล้างซึ่งกันและกัน ให้สังเกตว่า  $g(v_x)$  มีค่าสูงสุดเมื่อ  $v_x=0$  และมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว

เมื่อ  $|v_x|$  มีค่าเพิ่มขึ้น และจะมีค่าน้อยจนตัดทิ้งได้เมื่อ  $|\rho m v_x^2| \gg 1$  นั่นคือ  
 ถ้า  $|v_x| \gg (kT/m)^{1/2}$   $g(v_x) \rightarrow 0$  ..... (6.52)

ดังนั้นการแจกแจง  $g(v_x)$  จึงมีค่าสูงขึ้นใกล้ ๆ  $v_x = 0$  ถ้าอุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$  มีค่า  
 ลดลง นั้นมีผลให้เห็นจริงว่าพลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลหนึ่งมีค่าน้อยลงมาก  
 เมื่อ  $T \rightarrow 0$

ในทำนองเดียวกันกับการหาค่าตอบขององค์ประกอบความเร็ว  $v_x$  และ  $v_y$   
 จะได้ค่าเหมือนกันโดยอาศัยลักษณะความสมมาตร

### 6.5.2 การแจกแจงอัตราเร็วของโมเลกุล

(Distribution of molecular speeds)

พิจารณาโมเลกุลชนิดหนึ่งซึ่งมีปริมาณที่เราสนใจคือ

$F(v)dv$  = ค่าเฉลี่ยของโมเลกุลต่อปริมาตรที่มีอัตราเร็ว  $v = |v|$  ในช่วงระหว่าง  
 $v$  และ  $v+dv$  เราจะหาปริมาณนี้ได้โดยรวมทุกโมเลกุลซึ่งมีอัตราเร็วในช่วงนี้  
 โดยไม่คำนึงถึงทิศทางของความเร็ว ดังนั้น

$$F(v)dv = \int f(v) d^3v \quad \dots\dots\dots (6.53)$$

โดยที่เครื่องหมาย ' (prime) หลังอินทิกรัลบ่งบอกว่าการอินทิเกรตนั้นทำตลอดทุก  
 ความเร็วที่สอดคล้องกับเงื่อนไข

$$v < |v| < v+dv$$

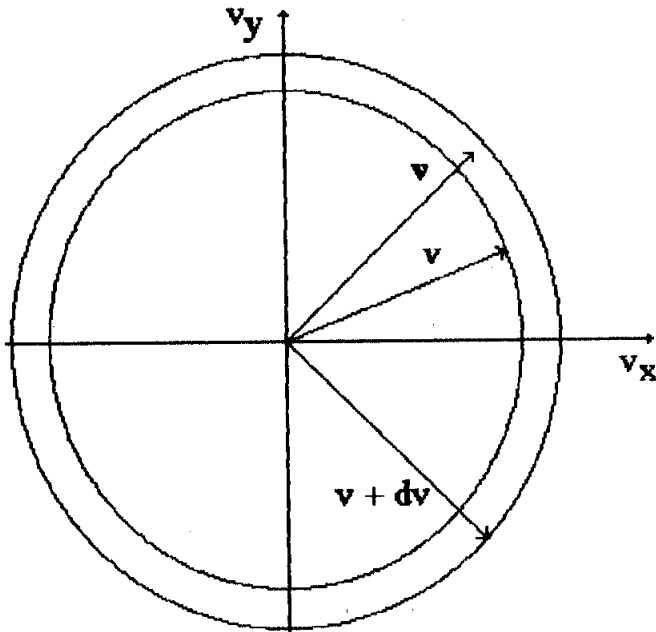
โดยหมายถึงอินทิเกรตทุกเวกเตอร์ความเร็วซึ่งสิ้นสุดลงที่เปลือกของทรงกลมซึ่ง  
 มีรัศมีภายใน  $v$  และภายนอก  $v+dv$  จากรูปที่ 6.7 ทั้งนี้เมื่อพิจารณาว่า  $dv$  เป็น  
 ปริมาณที่น้อยมากและ  $f(v)$  ขึ้นอยู่กับขนาดของ  $v$  ดังนั้นฟังก์ชัน  $f(v)$  จึงพอถือ  
 ได้ว่ามีค่าคงที่ขนาด  $f(v)$  ตลอดทุกโดเมนของการอินทิเกรตในสมการ (6.53)  
 ดังนั้นเราจึงเอาออกนอกอินทิกรัลได้ ส่วนอินทิกรัลที่เหลือก็คือปริมาตรในสเปซ  
 ของความเร็วในช่วงของทรงกลมรัศมี  $v$  และความหนา  $dv$  ปริมาตรนี้มีค่าเท่า  
 กับพื้นที่  $4\pi v^2$  ของเปลือกทรงกลมคูณด้วยความหนา  $dv$  ดังนั้นสมการ (6.53)  
 จึงอยู่ในรูป

$$F(v)dv = 4\pi f(v)v^2 dv \quad \dots\dots\dots (6.54)$$

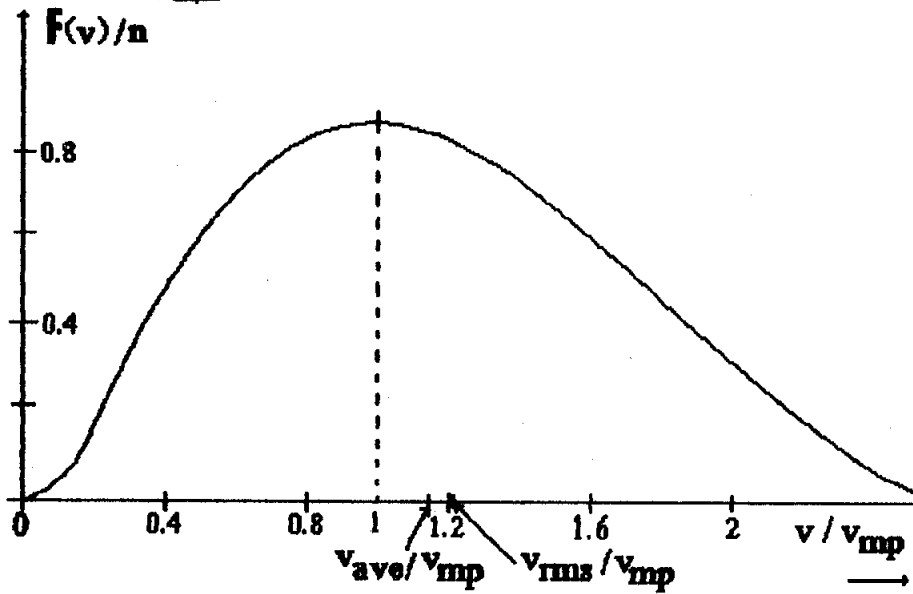
ใช้สมการ (6.42) จะได้

$$F(v)dv = 4\pi C \exp[-(1/2)\rho m v^2] v^2 dv \quad \dots\dots (6.55)$$

โดยที่  $C$  หาได้จากสมการ (6.45) ความสัมพันธ์ในสมการ (6.55) นี้คือ *การแจก  
 แจกอัตราเร็วของแมกซ์เวลล์* (Maxwell distribution of speed) เป็นที่  
 น่าสังเกตว่าเมื่อ  $v$  มีค่าเพิ่มขึ้นตัวประกอบยกกำลังจะมีค่าลดลงแต่ปริมาตรของ



รูปที่ 6.7 สเปซความเร็วแบบ  
2 มิติ ส่วนมิติ  $v_x$  ชี้ขึ้นตั้งฉาก  
กระดาษ เปลือกทรงกลมทุก  
โมเลกุลที่มีความเร็ว  $v$  โดยที่  
 $v < |v| < v + dv$



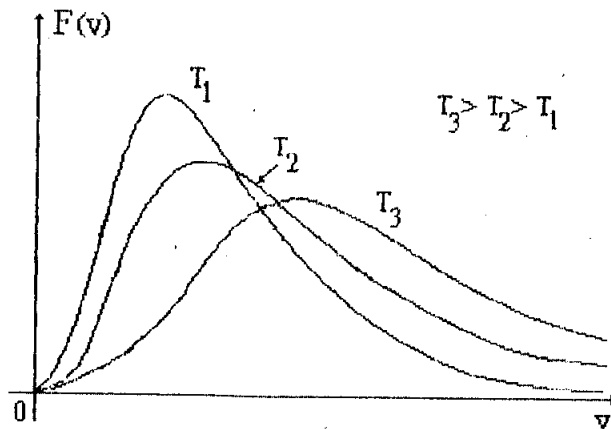
รูปที่ 6.8 การแจกแจงแบบแมกซ์เวลล์แสดงค่าเฉลี่ย  
 $F(v)dv$  ของโมเลกุลต่อปริมาตร ที่มีอัตราเร็วระหว่าง  
 $v$  และ  $v+dv$  อัตราเร็ว  $v$  ในที่นี้อยู่ในพจน์ของอัตราเร็ว  
ที่จะเป็นไปได้สูงสุด  $v_{mp} = (2kT/m)^{1/2}$  ในรูปยังแสดง  
อัตราเร็วเฉลี่ย  $v_{ave}$  และรากที่สองของอัตราเร็วยก  
กำลังสองเฉลี่ย  $v_{rms} = (v_{ave}^2)^{1/2}$

เฟสแปรที่โมเลกุลเป็นส่วนกับ  $v^2$  ก็จะมีค่าเพิ่มขึ้น ผลลัพธ์ก็ได้จากผลคูณของค่าเหล่านี้และค่าสูงสุดที่ได้มีลักษณะเนินสูงเรียบให้ดูรูปที่ 6.8

เมื่อเรารวม  $F(v)dv$  ตลอดทุกค่าอัตราเร็วที่จะเป็นไปได้ทั้งหมด  $v=|v|$  ผลที่ได้ก็คือจำนวนเฉลี่ยทั้งหมด  $n$  (โมเลกุลต่อปริมาตร) นั่นคือ

$$\int_0^{\infty} F(v)dv = n \quad \dots\dots\dots (6.56)$$

ขีดจำกัดล่างของอินทิกรัลบอกถึงความจริงที่ว่าตามนิยามของอัตราเร็ว  $v = |v|$  ของโมเลกุลไม่ติดลบ



รูปที่ 6.9 กราฟเปรียบเทียบโดยประมาณการแจกแจงอัตราเร็วของโมเลกุลแบบแมกซ์เวลล์เป็นฟังก์ชันขึ้นกับอุณหภูมิ

เมื่อนำ  $F(v)$  ซึ่งเป็นฟังก์ชันขึ้นกับอัตราเร็ว  $v$  ที่อุณหภูมิต่าง ๆ มาเขียนกราฟจะได้ดังรูปที่ 6.9 ที่อัตราเร็ว  $v=v_{mp}$  ซึ่ง  $F(v)$  มีค่าสูงสุดเราเรียกว่าเป็น อัตราเร็วที่จะเป็นไปได้สูงสุด ซึ่งหาได้จาก  $dF/dv = 0$  ดังนั้นเมื่อนำสมการ(6.55)มาใช้ตามเงื่อนไขจะได้

$$-\beta m v (\exp[-(1/2)\beta m v^2])v^2 + (\exp[-(1/2)\beta m v^2])2v = 0$$

ดังนั้น

$$v_{mp} = (\beta m / 2)^{-1/2} = (2kT/m)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (6.57)$$

ตัวอย่าง

กรณี แก๊สไนโตรเจน ( $N_2$ ) ที่อุณหภูมิห้องหรือ  $T \sim 300$  K เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) ของ  $N_2$  มีค่า 28 และเลขอาโวกาโดรมีค่าเท่ากับ  $6 \times 10^{23}$  โมเลกุล/กิโลโมล มวลของโมเลกุล  $N_2$  มีค่า

$$m \sim 28 / (6 \times 10^{23}) = 4.6 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

ดังนั้นตามสมการ (6.57) เราใช้ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ จูล / (โมเลกุล เคลวิน)}$$

จะได้ผลลัพธ์ของอัตราเร็วที่จะเป็นไปได้สูงสุดของโมเลกุล  $N_2$  คือ

$$v_{\text{max}} \sim (2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 / 4.6 \times 10^{-26})^{1/2} \text{ เมตร/วินาที}$$
$$\sim 424 \text{ เมตรต่อวินาที}$$

ซึ่งเป็นตัวเลขขนาดอัตราเร็วของเสียงในแก๊ส

### 6.5.3 ความถูกต้องของการอธิบายแก๊สแบบแผนเดิม

ต่อไปนี้จะตรวจสอบว่าภายใต้เงื่อนไขอย่างไรที่การอธิบายแก๊สอุดมคติและการแจกแจงความเร็วของแมกซ์เวลล์ในแบบแผนเดิมจะถูกต้องเป็นจริง ซึ่งเกณฑ์ (criterion) ของความถูกต้องคือเงื่อนไขตามสมการ (6.34) ซึ่งพิจารณาจากหลักแห่งความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก ถ้าสอดคล้องตามสมการ (6.34) แล้วการอธิบายแบบแผนเดิมถือว่าใช้ได้เป็นจริงเพราะไม่มีการอธิบายซึ่งขัดกับขอบเขตจำกัดในแนวคิดตามทฤษฎีควอนตัม เนื่องจากเราสนใจค่าของขนาด เราจึงพิจารณาแนวทางการประมาณค่าซึ่งอยู่ในสมการ (6.34) ขนาดของ  $p_0$  หรือโมเมนตัมของโมเลกุลหนึ่งซึ่งมีมวล  $m$  เป็นแก๊สที่มีอุณหภูมิ  $T$  ที่จะพบว่ามีค่าของอัตราเร็วที่จะเป็นไปได้มากที่สุดเป็น  $v_{\text{max}}$  ดังนั้นตามสมการ (6.57) จะได้

$$p \sim mv_{\text{max}} = (2mkT)^{1/2}$$

จะได้ความยาวคลื่นเดอบรอกลีของโมเลกุลนี้มีค่าตามสมการ

$$\text{ความยาวคลื่นเดอบรอกลี} = h/2\pi p \sim h/[2\pi(2mkT)^{1/2}] \dots\dots 6.59$$

การอธิบายแบบแผนเดิมจะพิจารณาโมเลกุลต่าง ๆ ที่สามารถสังเกตเห็นได้มีความแตกต่างกัน (distinguishable) ซึ่งเคลื่อนที่ไปในทางที่กำหนดได้แน่นอน แนวคิดนี้จะ เป็นจริงถ้าไม่เข้าสู่ขอบเขตที่ต้องใช้กลศาสตร์ควอนตัมมาอธิบายที่บ่งชี้ว่าอนุภาคต้องอยู่ในบริเวณที่ไม่โตไปกว่าระยะ  $s$  ซึ่งเป็นระยะห่างระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันที่สุด นั่นคือการอธิบายแบบแผนเดิมต้องเป็นไปตามสมการ (6.34) นั่นคือ

$$s \gg \text{ความยาวคลื่นเดอบรอกลี} \dots\dots\dots (6.60)$$

ถ้าหากไม่เป็นไปตามนี้ต้องใช้กลศาสตร์ควอนตัมอธิบายเนื่องจากเราไม่สามารถสังเกตเห็นความแตกต่างของโมเลกุลทั้งหลายได้ การประมาณค่า  $s$  หรือระยะห่างระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้ชิดกันที่สุดได้จากการพิจารณาว่าแต่ละโมเลกุลเป็นศูนย์กลางของลูกบาศก์เล็ก ๆ ซึ่งมีแต่ละด้านยาว  $s$  ลูกบาศก์เหล่านี้รวมกันเป็นปริมาตร  $V$  ของแก๊สที่มี  $N$  โมเลกุล ดังนั้น

$$s^3 \cdot N = V$$

หรือ 
$$s = (V/N)^{1/3} = (1/n)^{1/3} \dots\dots\dots (6.61)$$

โดย  $n=N/V$  คือจำนวนโมเลกุลต่อปริมาตร เงื่อนไขตามสมการ(6.60)สำหรับการเป็นจริงของการอธิบายแบบแผนเดิมจึงกลายเป็น

$$\begin{aligned} (\text{ความยาวคลื่นเดอบรอยล์} / s) \sim h \cdot n^{1/3} / [2\pi(2mkT)^{1/2}] \\ \ll 1 \dots\dots (6.62) \end{aligned}$$

นี้แสดงให้เห็นว่าการประมาณแบบแผนเดิมจะถูกต้องถ้าแก๊สเจือจางพอที่จะให้  $n$  มีค่าน้อยหรือถ้าอุณหภูมิ  $T$  มีค่าสูงพอและถ้ามวล  $m$  ของโมเลกุลไม่เล็กเกินไป ตัวอย่างการประมาณเชิงตัวเลข

การประมาณค่าของ  $s$  กรณีแก๊สฮีเลียม(helium=He)ที่อุณหภูมิห้อง และความดันบรรยากาศ(760 mmHg) จากสิ่งที่กำหนดให้ดังกล่าวจะมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องคือ

$$\begin{aligned} \text{ความดันเฉลี่ย} &= p_{\text{v.v.}} = 760 \text{ mmHg} \\ &= 1.013 \times 10^5 \text{ นิวตันต่อตารางเมตร} \end{aligned}$$

$$\text{อุณหภูมิ } T = 300 \text{ K}$$

ส่วนค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์  $k=1.38 \times 10^{-23}$  จูล/(โมเลกุล เคลวิน) เราจะได้

$$kT = 4.14 \times 10^{-21} \text{ จูล/โมเลกุล}$$

มวลของหนึ่งโมเลกุล

$$\begin{aligned} m &= 4 / (6 \times 10^{23}) \text{ g} \\ &\sim 6.6 \times 10^{-24} \text{ g} = 6.6 \times 10^{-27} \text{ กิโลกรัม} \end{aligned}$$

จากสมการแสดงสถานะของแก๊สอุดมคติ จะได้

$$n = p_{\text{v.v.}} / kT = 2.5 \times 10^{25} \text{ โมเลกุลต่อลูกบาศก์เมตร}$$

ดังนั้น จากสมการ(6.59)และ(6.61)จะได้

$$\text{ความยาวคลื่นเดอบรอยล์ของแก๊สฮีเลียม} \sim 0.14 \text{ \AA (angstroem)}$$

และ 
$$s \sim 33 \text{ \AA}$$

โดยที่  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$  ซึ่งสอดคล้องตามสมการ(6.60)ดังนั้นจึงสามารถอธิบาย



ตามแบบแผนเดิมได้ แก๊สส่วนใหญ่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่านี้จึงมีค่าความยาวคลื่นเดอบรอรีน้อยกว่านี้ ดังนั้นค่าที่ได้จึงสอดคล้องกับเงื่อนไขสมการ (6.60)

กรณีอื่น ๆ พิจารณาอิเล็กตรอนตัวนำ (conduction electrons) ในโลหะ เช่นทองแดง ในการประมาณครั้งแรกอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนเหล่านี้ อาจตัดทิ้งได้ ดังนั้นจึงประพฤติตัวเป็นเหมือนแก๊สอุดมคติแต่ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ มีค่าแตกต่างไปมากจากกรณีที่แล้ว เนื่องจากมวลของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยมากโดยมีค่าประมาณ  $10^{-30}$  kg หรือน้อยกว่าอะตอม He ประมาณ 7,300 เท่า จึงทำให้ได้ค่าความยาวคลื่นเดอบรอรีมีค่าโตมาก

$$\text{ความยาวคลื่นเดอบรอรีของอิเล็กตรอน} = h/[2\pi(2mkT)^{1/2}] \\ \sim 0.14 \times (7,300)^{1/2} = 11.96 \text{ \AA}$$

เนื่องจากเราประมาณได้ว่ามีอิเล็กตรอนตัวนำเพียงตัวเดียวต่ออะตอมในโลหะนี้ และระยะระหว่างอะตอมมีค่าประมาณ  $2 \text{ \AA}$  หรือ  $s \sim 2 \text{ \AA}$  ดังนั้นจะเห็นว่าระยะระหว่างอะตอมมีค่าน้อยกว่ากรณีของแก๊ส He มาก นั่นคืออิเล็กตรอนในโลหะนี้รวมตัวกันอยู่อย่างหนาแน่น จากการประมาณแสดงให้เห็นว่าไม่สอดคล้องกับเงื่อนไขตามสมการ (6.60) ดังนั้นจึงอธิบายอิเล็กตรอนในโลหะนี้ด้วยกลศาสตร์แบบแผนเดิมไม่ได้ ต้องอธิบายด้วยกลศาสตร์ควอนตัมจึงจะถูกต้องซึ่งจะมีการนำหลักการกีดกันเพาลี (Pauli exclusion principle) มาใช้กับอิเล็กตรอนดังกล่าวนี้

## 6.6 ทฤษฎีบทการแบ่งส่วนที่เท่ากัน

(The equipartition theorem)

ถ้าระบบ A อยู่ในภาวะสมดุลเชิงความร้อนกับแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิสัมบูรณ์  $T=1/k\theta$  จะได้ว่าความน่าจะเป็น  $P_r$  ที่จะพบระบบนี้ในสถานะ  $r$  ซึ่งมีพลังงาน  $E_r$  กำหนดตามสมการ (5.45a) นั่นคือ

$$P_r \propto e^{-\beta E_r} \dots \dots \dots (6.63)$$

ในที่นี้สถานะ  $r$  หมายถึงเซตใด ๆ ของเฟส สเปซซึ่งพิกัดและโมเมนตัมของ A มีค่า  $(q_1, \dots, q_r; p_1, \dots, p_r)$  สอดคล้องกับพลังงาน  $E_r$  ซึ่งแทนพลังงาน  $E$  ของระบบซึ่งมีพิกัดและโมเมนตัมค่าดังกล่าว นั่นคือ

$$E_r = E(q_1, \dots, q_r; p_1, \dots, p_r) \dots \dots \dots (6.64)$$

เนื่องจากพลังงานของ A เป็นฟังก์ชันของพิกัดและโมเมนตัม

เราจะเปลี่ยนรูปการแจกแจงแบบบัญญัติตามสมการ (6.63) ให้อยู่ในรูปของความหนาแน่นของความน่าจะเป็นได้โดยให้

$$P(q_1, \dots, q_r; p_1, \dots, p_r) dq_1 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r$$

= ความน่าจะเป็นที่ระบบ A ซึ่งสัมพันธ์กับแหล่งความร้อนถูกพบว่ามีพิกัดแรกอยู่ในช่วงระหว่าง  $q_1$  และ  $q_1 + dq_1, \dots$ , พิกัด  $f$  อยู่ในช่วงระหว่าง  $q_r$  และ  $q_r + dq_r$  และโมเมนต์ัมแรกอยู่ในช่วงระหว่าง  $p_1$  และ  $p_1 + dp_1, \dots$ , โมเมนต์ัมที่  $f$  อยู่ในช่วงระหว่าง  $p_r$  และ  $p_r + dp_r$  ..... (6.65)

ในที่นี้เราสมมุติว่า  $dq_1$  และ  $dp_1$  มีขนาดเล็กที่ทำให้พลังงาน  $E$  ของระบบ A ไม่เปลี่ยนไปให้สังเกตได้เมื่อ  $q_1$  เปลี่ยนไปด้วยปริมาณ  $dq_1$  หรือ  $p_1$  เปลี่ยนไปด้วยปริมาณ  $dp_1$  แต่อย่างไรก็ตามเราสมมุติว่าให้โตกว่าช่วงเล็ก ๆ ที่เราแบ่งเป็นเฟส สเปซ นั่นคือ  $dq_1 \gg \delta q_1$  และ  $dp_1 \gg \delta p_1$  ทำให้ส่วนที่เป็นปริมาณ  $(dq_1 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r)$  ของเฟส สเปซจึงประกอบด้วยเซลล์จำนวนมาก โดยมีปริมาณแต่ละเซลล์เป็น  $(\delta q_1 \dots \delta q_r \delta p_1 \dots \delta p_r) = h_0^f$  ให้ดูรูปที่ 6.10 ประกอบ แต่ละเซลล์จะมีพลังงานของ A และความน่าจะเป็นตามสมการ (6.63) มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นความน่าจะเป็นตามสมการ (6.65) ที่จะพบ A ในเซลล์ที่กำหนดให้ในเฟสสเปซหาได้จากคูณสมการ (6.63) ด้วย  $(dq_1 \dots dp_r) / h_0^f$  ของเซลล์เหล่านั้นทั้งหมด จะได้

$$P(q_1, \dots, p_r) dq_1 \dots dp_r \propto e^{-\beta E} (dq_1 \dots dp_r) / h_0^f$$

หรือ

$$P(q_1, \dots, p_r) dq_1 \dots dp_r \propto C e^{-\beta E(q_1, \dots, p_r)} (dq_1 \dots dp_r) \dots \dots \dots (6.67)$$

โดยที่ C คือ ค่าคงที่ของสัดส่วน (ซึ่งรวมค่าคงที่  $h_0^f$ ) ซึ่งเราสามารถหาได้จากเงื่อนไขปรกติ นั่นคือ

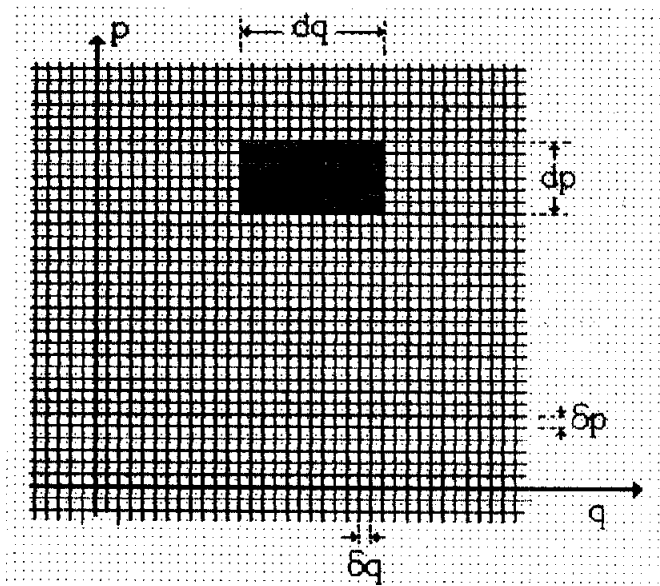
$$\int P(q_1, \dots, p_r) dq_1 \dots dp_r = 1$$

โดยอินทิเกรตตลอดอวกาศของเฟส สเปซที่ประกอบกันเป็นระบบ A ดังนั้นจะได้

$$C \int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_r)} dq_1 \dots dp_r = 1 \dots \dots \dots (6.68)$$

ในสมการ (6.68) เราก็จะได้ค่า C ตามต้องการ

ที่นี่เราจะนำเอาสิ่งที่เราได้มาข้างบนนี้มาหาที่มาของทฤษฎีบทการแบ่งส่วนที่เท่ากันโดยการพิจารณาว่าระบบใด ๆ ที่อธิบายด้วย  $f$  พิกัด  $q_1, \dots, q_r$  และ  $f$  โมเมนต์ัมที่คล้องจอง  $p_1, \dots, p_r$  ระบบนี้จะมีพลังงาน  $E_r$  เป็นฟังก์ชันของ



รูปที่ 6.10 เฟส สเปซแบบ 2 มิติ ซึ่งแบ่งเป็นหลายเซลล์ แต่ละเซลล์มีปริมาตร  $oqop=h_o$  พื้นที่แลเงาเป็นส่วนที่มีปริมาตรขนาด  $dqdp$  ซึ่งประกอบด้วยหลายเซลล์

ตัวแปรเหล่านี้ นั่นคือ

$$E_r = E(q_1, \dots, p_r)$$

ซึ่งมักจะมีการติดต่อไปนั่นคือ

$$E_r = E_1(p_1) + E'(q_1, \dots, p_r) \dots \dots (6.69)$$

โดยที่  $E_1$  เป็นฟังก์ชันของโมเมนตัม  $p_1$  เท่านั้น ส่วน  $E'$  ขึ้นอยู่กับทุกพิกัดและโมเมนตัมยกเว้น  $p_1$  [ตัวอย่างของฟังก์ชันในรูปแบบตามสมการ(6.69) เกิดขึ้นกรณีพลังงานจลน์ของระบบขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของโมเมนตัมเท่านั้น ขณะที่พลังงานศักย์ขึ้นกับตำแหน่ง] ถ้าสมมติว่าระบบที่เราพิจารณานี้อยู่ในภาวะสมดุลเชิงความร้อนกับแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$  เราจะหาพลังงานเฉลี่ยของ  $E_1$  (หรือ  $E_{1, \dots}$ ) ในสมการ(6.69)

เนื่องจากความน่าจะเป็นที่จะพบระบบในพิกัด และโมเมนตัมในช่วงของค่า  $(q_1, \dots, q_r; p_1, \dots, p_r)$  กำหนดโดยการแจกแจงแบบบัญญัติตามสมการ(6.67) โดยมีค่าคงที่  $C$  หาได้จากสมการ(6.68) จากนั้นหาค่าเฉลี่ยของ  $E_1$  หาได้จากการรวม(หรืออินทิเกรต)ทุกสถานะที่จะเป็นไปได้ของระบบ นั่นคือ

$$E_{1, \dots} = \frac{[ \int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_r)} E_1 dq_1 \dots dp_r ]}{[ \int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_r)} dq_1 \dots dp_r ]} \dots \dots (6.70)$$

โดยอินทิเกรตตลอดทุกค่าที่จะเป็นไปได้ของพิกัด  $q_1, \dots, q_r$  และทุกค่าที่จะเป็นไปได้ของโมเมนตัม  $p_1, \dots, p_r$  ดังนั้นจากสมการ(6.69)สมการ(6.70)จึงอยู่ในรูป

$$E_{1, \dots, r} = \frac{[fe^{-\epsilon(\sum_i + \sum_i')} E_i dq_1 \dots dp_r]}{[fe^{-\epsilon(\sum_i + \sum_i')} dq_1 \dots dp_r]}$$

$$E_{1, \dots, r} = \frac{[fe^{-\epsilon \sum_i} E_i dp_1 \dots fe^{-\epsilon \sum_i'} dq_1 \dots dp_r]}{[fe^{-\epsilon \sum_i} dp_1 \dots fe^{-\epsilon \sum_i'} dq_1 \dots dp_r]}$$

โดยที่อินทิกรัลตัวหลังนี้ ทั้งเศษและส่วนเป็นการอินทิเกรตทุกค่าของพิกัด  $q$  และโมเมนตัม  $p$  ยกเว้น  $p_1$  และมีค่าเหมือนกันจึงตัดกันได้จึงเหลือคำตอบเป็น

$$E_{1, \dots, r} = fe^{-\epsilon \sum_i} E_i dp_1 / fe^{-\epsilon \sum_i} dp_1 \dots \dots \dots (6.71)$$

และจากที่  $E_i$  เกี่ยวข้องกับตัวแปร  $p_1$  เท่านั้นตัวแปรอื่น ๆ ไม่เกี่ยวข้องในการคำนวณ  $E_{1, \dots, r}$

สมการ(6.71) เรายังสามารถจัดให้อยู่ในรูปที่ง่ายกว่านี้ได้โดย

$$E_{1, \dots, r} = -d[fe^{-\epsilon \sum_i} dp_1] d\epsilon / fe^{-\epsilon \sum_i} dp_1$$

หรือ

$$E_{1, \dots, r} = -d \ln [fe^{-\epsilon \sum_i} dp_1] d\epsilon \dots \dots \dots (6.72)$$

โดยมีขอบเขตของการอินทิเกรตของตัวแปรโมเมนตัมซึ่งจะมีได้ตั้งแต่ลบอนันต์ถึงบวกอนันต์

พิจารณาที่  $E_i$  อยู่ในรูปยกกำลังสองของ  $p_1$  ซึ่งเป็นกรณีของพลังงานจลน์ซึ่งสมมติว่า  $E_i$  อยู่ในรูป

$$E_i = cp_1^2 \dots \dots \dots (6.73)$$

โดยที่  $c$  คือค่าคงที่ ดังนั้นอินทิกรัลในสมการ(6.72)จึงเขียนได้เป็น

$$fe^{-\epsilon \sum_i} dp_1 = \int \exp(-\epsilon kp_1^2) dp_1$$

$$= \epsilon^{-1/2} \int \exp(-ky^2) dy$$

เมื่อเราให้ตัวแปร  $y = \epsilon^{1/2} p_1$  ดังนั้น

$$\ln [fe^{-\epsilon \sum_i} dp_1] = -(1/2) \ln \epsilon + \ln [\int \exp(-ky^2) dy]$$

แต่อินทิกรัลขวามือไม่เกี่ยวข้องกับ  $\epsilon$  เลย ดังนั้นเมื่อหาอนุพันธ์สมการ(6.72)จะได้

$$E_{1, \dots, r} = -d[-(1/2) \ln \epsilon] d\epsilon = 1/2\epsilon$$

นั่นคือ

$$E_{1, \dots, r} = kT/2 \dots \dots \dots (6.74)$$

ถ้าฟังก์ชันตามสมการ(6.69)และ(6.73)มีรูปแบบที่เหมือนกัน(ยกเว้นส่วน

ที่เกี่ยวข้องกับพิกัด  $q_i$ ) แล้วการพิจารณาแบบที่ผ่านมายังคงให้คำตอบเป็นไปตามสมการ(6.74) ดังนั้นจะได้ใจความที่เป็นทฤษฎีบทการแบ่งส่วนที่เท่ากันเป็น

"ถ้าระบบใด ๆ ซึ่งอธิบายได้ด้วยกลศาสตร์สถิติอยู่ในภาวะสมดุลที่อุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$  แล้ว ทุกพจน์อิสระยกกำลังสองซึ่งเป็นส่วนของพลังงานจะมีค่าเฉลี่ยเป็น  $(1/2)kT$ " .....(6.75)

ในหัวข้อข้อต่อไปจะกล่าวถึงการนำเอาข้อความในสมการ(6.75)มาประยุกต์ใช้หาค่าความร้อนจำเพาะ พลังงานจลน์ของโมเลกุลแก๊ส และองค์ประกอบความเร็วของอนุภาคซึ่งเคลื่อนที่แบบบราวเนียน

### 6.6.1 การหาค่าความร้อนจำเพาะของแก๊สอุดมคติแบบอะตอมเดี่ยว

(Specific heat of a monatomic ideal gas)

พลังงานจลน์ของแก๊สโมเลกุลหนึ่งซึ่งเป็นแก๊สอุดมคติแบบอะตอมเดี่ยว มีรูปตามสมการ(6.37)

$$E = (1/2)mv^2 = (1/2)p^2/m$$

$$= (1/2m)(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad \dots\dots(6.76)$$

อาศัยทฤษฎีบทการแบ่งส่วนที่เท่ากันจะได้ค่าเฉลี่ยของแต่ละพจน์มีค่าเท่ากัน เป็น  $kT/2$  ดังนั้นจะได้

$$E_{\text{avg}} = (3/2)kT \quad \dots\dots\dots(6.77)$$

เนื่องจาก 1 โมลของแก๊สมี  $N_A$  โมเลกุล(หรือเลขอาโวกาโดร์) ดังนั้นพลังงานเฉลี่ยต่อโมลของแก๊สจึงมีค่าเป็น

$$E_{\text{avg}} = N_A(3/2)kT = (3/2)RT \quad \dots\dots(6.78)$$

โดยที่  $R=N_A k$  คือค่าคงที่ของแก๊ส ดังนั้นกรณีแก๊สมีปริมาตร  $V$  ค่าคงที่ไม่มีการกระทำต่อระบบและมีปริมาณความร้อน  $d'Q=dE_{\text{avg}}$  จากนิยามของค่าความจุความร้อนจะได้

$$C_V = [d'Q/dT]_V = [\partial E_{\text{avg}}/\partial T]_V$$

หรือในรูปความร้อนจำเพาะโมลาร์(molar specific heat)  $c_v$  ที่ปริมาตร  $v$  คงที่ มีค่าเป็น

$$c_v = C_V/n = [\partial E_{\text{avg}}/\partial T]_V = (3/2)R \quad \dots\dots(6.79)$$

### 6.6.2 พลังงานจลน์ของโมเลกุลแก๊สใด ๆ

พิจารณาแก๊สใด ๆซึ่งไม่จำเป็นต้องเป็นแก๊สอุดมคติ พลังงานแต่ละโมเลกุลซึ่งมีมวล  $m$  จะอยู่ในรูป

$$E = E_k + E'$$

โดยที่  $E_k = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$  คือพลังงานจลน์ของโมเลกุลซึ่งขึ้นกับองค์ประกอบของโมเมนตัม  $p_x, p_y, p_z$  ของศูนย์กลางมวล ส่วน  $E'$  เกี่ยวข้องกับตำแหน่งของศูนย์กลางมวลของโมเลกุล (เช่น เมื่อโมเลกุลนี้อยู่ในสนามของแรงภายนอกหรือเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลอื่น) ที่เกี่ยวข้องกับศักย์และโมเมนตัมที่อธิบายการหมุนและการสั่นของอะตอมที่ประกอบกันเป็นโมเลกุล (เทียบกับศูนย์กลางมวลที่ไม่ใช่โมเลกุลที่เป็นอะตอมเดี่ยว) แต่ไม่เกี่ยวข้องกับศูนย์กลางมวลของโมเมนตัม  $p$  ดังนั้นอาศัยทฤษฎีบทการแบ่งส่วนที่เท่ากันสรุปได้ว่า

$$[p_x^2/2m]_{\text{avg}} = (mv_x^2/2)_{\text{avg}} = kT/2 \quad \dots\dots (6.80)$$

หรือ

$$(v_x^2)_{\text{avg}} = kT/m \quad \dots\dots\dots (6.81)$$

เนื่องจาก  $v_{x, \text{avg}} = 0$  เพราะลักษณะสมมาตรดังกล่าวมาแล้วในสมการ (6.51) สมการ (6.81) จึงแทนการกระจาย (dispersion) หรือ  $[(\Delta v_x)^2]_{\text{avg}}$  ขององค์ประกอบความเร็ว  $v_x$  ด้วย พจน์ยกกำลังสองทั้งสามของพลังงานจลน์  $E_k$  เมื่อทำให้อยู่ในรูปของค่าเฉลี่ยจะเหมือนสมการ (6.77) คือ

$$E_{k, \text{avg}} = (3/2)kT \quad \dots\dots\dots (6.82)$$

### 6.6.3 การเคลื่อนที่แบบบราวเนียน

พิจารณาอนุภาคขนาดไมโครสโคปิก ( $\sim 1$  micron) มวล  $m$  ซึ่งแขวนลอยในของเหลวที่อุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$  พลังงานของอนุภาคนี้อาจเขียนได้ในรูป

$$E = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m + E'$$

ในที่นี้พจน์แรกคือพลังงานจลน์ซึ่งเกี่ยวข้องกับความเร็ว  $v$  หรือโมเมนตัม  $p=mv$  จากการเคลื่อนที่ของศูนย์กลางมวลของโมเมนตัม ส่วน  $E'$  คือพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของอะตอมทั้งหมดเทียบกับศูนย์กลางมวลของอนุภาค เมื่ออาศัยทฤษฎีบทการแบ่งส่วนที่เท่ากันจะได้คำตอบตามสมการ (6.80) และ (6.81) นั่นคือ

$$(v_x^2)_{\text{avg}} = kT/m \quad \dots\dots\dots (6.83)$$

และเนื่องจาก  $v_{x, \text{avg}} = 0$  เพราะมีลักษณะสมมาตร สมการ (6.83) จึงเป็นการกระจายขององค์ประกอบความเร็ว  $v_x$  ด้วย ผลที่ได้ในสมการ (6.83) จึงเป็นตัวบ่งบอกว่าอนุภาคนี้อยู่หนึ่งแฉะจะมีความเร็วเปลี่ยนแปลงไปเรื่อย ๆ ปรากฏการณ์นี้เคยกล่าวมาแล้วในบทที่ 1 มีข้อสังเกตว่าถ้ามวล  $m$  ของอนุภาคมีค่ามากพอแล้วการเปลี่ยนแปลงความเร็วของอนุภาคนี้นี้จะมีค่าน้อยจนดูเหมือนว่าไม่มีการเคลื่อนที่

### สรุปท้ายบท

มีนิยามและสมการสำคัญที่ควรจำดังนี้

**เฟส สเปซ** หมายถึงสเปซที่มีหลายมิติแบบคาร์ทีเซียน (Cartesian multidimensional space) ซึ่งแกนเหล่านี้แสดงพิกัดและโมเมนตัมที่อธิบายระบบในกลศาสตร์แผนเดิม จุดใด ๆ ในสเปซนี้จะบ่งบอกพิกัดและโมเมนตัมทั้งหมดของระบบ พลังงานทั้งหมดของโมเลกุลแก๊สหลายอะตอม (polyatomic gas)

$$E = E_k + E_{in}$$

โดยที่  $E_k$  คือพลังงานจลน์เนื่องจากการเคลื่อนที่เชิงเส้นของศูนย์กลางมวลของโมเลกุล และ  $E_{in}$  คือพลังงานภายในโมเลกุล (intramolecular energy) ที่เกิดจากการหมุนและการสั่นของอะตอมทั้งหลายเทียบกับศูนย์กลางมวลโมเลกุล โมเลกุลหนึ่งที่มีความน่าจะเป็น  $P_r$  ที่จะอยู่ในสถานะ  $r$  ใด ๆ ซึ่งมีพลังงาน  $E_r$  เราสามารถหา พลังงานเฉลี่ย ได้จาก

$$E_{ave} = \sum_r P_r E_r = -d(\ln Z)/d\beta$$

โดยที่  $Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$  และ  $\beta = 1/kT$

โมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมเดี่ยว (monatomic molecule) มีพลังงานเฉลี่ยต่อโมเลกุล

$$E_{ave} = (3/2)kT$$

ดังนั้นพลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลหนึ่ง ๆ จึงไม่ขึ้นกับขนาดของภาชนะแต่เป็นสัดส่วนกับอุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$  ของแก๊ส  
กรณีโมเลกุลแก๊สไม่เป็นแบบอะตอมเดี่ยว (แต่ละโมเลกุลมีหลายอะตอม) พลังงานเฉลี่ยของแต่ละโมเลกุล มีค่า

$$E_{ave} = E_{k,ave} + E_{in,ave} = (3/2)kT + E_{in,ave}(T)$$

โดยที่ พลังงานจลน์เชิงเส้นเฉลี่ย  $E_{k,ave}$  ของศูนย์กลางมวลมีค่าตามสมการ (6.19) ส่วนพลังงานภายในโมเลกุลเฉลี่ย  $E_{in,ave}$  มีค่าตามสมการ (6.5) คือไม่ขึ้นกับขนาดของภาชนะ ดังนั้นจึงเป็นฟังก์ชันแต่เพียงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$   
ความดันเฉลี่ย  $p_{ave}$  ของแก๊สอุดมคติ

$$p_{ave} = nkT$$

เมื่อมีแก๊สภายในภาชนะจำนวน  $n$  = จำนวนโมเลกุลต่อปริมาตร  
ถ้ามีแก๊สจริงจำนวนหนึ่งซึ่ง เจือจางจนเข้าลักษณะแก๊สอุดมคติ เมื่อมีอุณหภูมิคงที่

จะมี

$$p_{gas} V = \text{ค่าคงที่}$$

นั่นคือความดันจะแปรผกผันกับปริมาตร เรียกสมการนี้ว่ากฎของบอยล์ (Boyle's law)

การแจกแจงความเร็วแบบแมกซ์เวลล์

$$f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = C \exp[-(1/2)\rho m \mathbf{v}^2] d^3\mathbf{v}$$

การอธิบายแบบแผนเดิมจะถูกตัดเมื่อ

$$x_0 \gg h/2\pi p_0$$

-----



## แบบฝึกหัด

1. อนุภาคตัวหนึ่งถูกขังในกล่อง 1 มิติเคลื่อนที่อย่างอิสระกลับไปกลับมาภายในกล่องนี้ซึ่งยาว  $L$  พิกัดที่อยู่ที่เป็นไปได้ของอนุภาคนี้จึงเป็น  $0 < x < L$  พลังงานของอนุภาคนี้ซึ่งมีมวล  $m$  จึงอยู่ในรูปของพลังงานจลน์

$$E = (1/2)mv^2 = (1/2)p^2/m$$

เมื่อ  $v$  คือความเร็วและ  $p=mv$  คือโมเมนตัมของอนุภาคนี้ อนุภาคแบบนี้จะมีพลังงานคงที่ที่อยู่ในช่วงน้อย ๆ  $E$  และ  $E+dE$  จงเขียนกราฟแสดงย่านของเฟส สเปซในแบบ 2 มิติ  $xp$  ที่จะเป็นไปได้ของอนุภาคนี้

2. แก๊สอุดมคติที่มีอุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$  อยู่ในภาวะสมดุลในสนามของความโน้มถ่วงซึ่งมีความเร่ง  $g$  ในทิศลง (แกน  $-z$ ) ให้แต่ละโมเลกุลแก๊สมีมวล  $m$

- 2.1 ให้ใช้การแจกแจงแบบบัญญัติในรูปแผนเดิมาหาความน่าจะเป็น  $P(r,p) d^3r d^3p$  ที่จะพบโมเลกุลหนึ่งอยู่ ณ ตำแหน่งระหว่าง  $r$  และ  $r+dr$  และโมเมนตัมในช่วง  $p$  และ  $p+dp$

- 2.2 ให้หาความน่าจะเป็น (ในรูปค่าปริพันธ์ซึ่งไม่ต้องใช้ค่าคงที่ของสัดส่วน)  $P'(v) d^3v$  ที่จะพบโมเลกุลหนึ่งมีความเร็วระหว่าง  $v$  และ  $v + dv$  โดยไม่คำนึงถึงตำแหน่งในสเปซเปรียบเทียบกับผลที่ได้กับความน่าจะเป็นกรณีไม่มีสนามของความโน้มถ่วง

- 2.3 ให้หาความน่าจะเป็น (ในรูปค่าปริพันธ์ซึ่งไม่ต้องใช้ค่าคงที่ของสัดส่วน)  $P'(z) dz$  ที่จะพบโมเลกุลหนึ่งอยู่ที่ตำแหน่งความสูงระหว่าง  $z$  และ  $z+dz$  โดยไม่คำนึงถึงความเร็วหรือตำแหน่งในแนวระนาบอื่น ๆ

3. สำหรับแก๊สที่สอดคล้องกับการแจกแจงความเร็วของแมกซ์เวลล์ให้หา

- 3.1 อัตราเร็วที่จะเป็นไปได้สูงสุด (the most probable speed) ของโมเลกุล ( $v_{mp}$ )

- 3.2 พลังงานจลน์ที่จะเป็นไปได้สูงสุดของโมเลกุล

- 3.3 อัตราเร็วเฉลี่ยของโมเลกุล ( $v_{rms}$ )

- 3.4 รากที่สองของอัตราเร็วเฉลี่ย ( $v_{rms}$ )

- 3.5 พลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุล

- 3.6 อัตราส่วนระหว่าง  $v_{rms}$  และ  $v_{mp}$

4. สำหรับโมเลกุลแก๊สซึ่งแต่ละโมเลกุลมีมวล  $m$  เมื่ออยู่นิ่งในสภาวะสมดุลเชิงความร้อนที่อุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$  ใช้สัญลักษณ์แทนความเร็วของโมเลกุลหนึ่งด้วย

$v$  องค์ประกอบคาร์ทีเซียนทั้งสามแทนด้วย  $v_x, v_y$  และ  $v_z$  และแทนอัตราเร็วด้วย  $v$  ให้หาค่าเฉลี่ยต่อไปนี้

4.1  $v_x \cdot v_y$

4.2  $(v_x^2)_{ave}$

4.3  $(v^2 \cdot v_x)_{ave}$

4.4  $(v_x^2 \cdot v_y)_{ave}$

4.5  $[(v_x + bv_y)^2]_{ave}$  เมื่อ  $b$  คือค่าคงที่

5. อัตราเร็วของเสียงในแก๊สอุดมคติแบบอะตอมเดี่ยวอยู่ในรูปความดัน  $p$  และความหนาแน่น  $D$  ตามสมการ  $v = (5p/3D)^{1/2}$  ให้เปรียบเทียบอัตราเร็วนี้กับรากที่สองของอัตราเร็วเฉลี่ย ( $v_{rms}$ ) และกับอัตราเร็วที่จะเป็นไปได้สูงสุด ( $v_{max}$ ) ของโมเลกุลแก๊สนี้

6. อนุภาคตัวหนึ่งซึ่งมีมวล  $m$  มีการกวัดแกว่งแบบฮาร์โมนิกอย่างง่าย (simple harmonic) ในแนว 1 มิติ พลังงานของอนุภาคนี้จึงอยู่ในรูป

$$E = p_x^2 / 2m + \alpha x^2 / 2$$

โดยที่พจน์แรกคือพลังงานจลน์ของอนุภาคซึ่งมีโมเมนตัม  $p_x$  ส่วนพจน์ที่สองคือพลังงานศักย์ซึ่งปริมาณกระจัด (displacement) ทำให้เกิดแรงที่สะสมไว้ ( $-\alpha x$ ) โดย  $\alpha$  คือค่าคงที่ของสปริง ถ้าตัวกวัดแกว่ง (oscillator) นี้อยู่ในสภาวะสมดุลกับแหล่งความร้อนอุณหภูมิ  $T$  ซึ่งมีค่าสูงพอที่จะอธิบายในแบบกลศาสตร์แผนเดิมได้พลังงานดังกล่าว จงหาพลังงานเฉลี่ยของตัวกวัดแกว่งนี้

-----