บทที่ 7
สถิติของแมกซ์เวล-โบลท์ซ์มาน

ฟิสิกส์สถิติเป็นฟิสิกส์แขนงหนึ่งที่อาศัยความรู้ทางคณิตศาสตร์ด้านสถิติ (Statistics) และทฤษฎีโมเลกุล พิจารณาระบบต่าง ๆ ในลักษณะของสิ่งที่ประกอบด้วยโมเลกุลเป็นจำนวนมาก จากนั้นใช้หลักสถิติและความรู้ทางฟิสิกส์ทำนายพฤติกรรมต่าง ๆ ของระบบในรูปของกฎหรือสูตรโดยไม่ต้องอาศัยการทดลอง หลักการในทางสถิติที่นำมาใช้ทางอุณหพลศาสตร์ ในบางครั้งอาจเรียกว่า กลศาสตร์ทางสถิติ (statistical mechanics) จึงมีความสัมพันธ์อย่างยิ่งกับวิชาอุณหพลศาสตร์และทฤษฎีจลน์ของก๊าซ

นักวิทยาศาสตร์รุ่นแรก ๆ ที่พัฒนาวิธีการเหล่านี้ มี แมกซ์เวล (James Clerk Maxwell, 1831–1879, ชาวอังกฤษ) โบลทซ์มาน (Ludwig Boltzmann, 1844–1906, ชาวออสเตรีย) และ กิบส์ (Josiah Willard Gibbs, 1839–1903, ชาวอเมริกัน) ฟิสิกส์สถิติในรุ่นนั้นเป็น Classical Statistical Physics หรือ Maxwell-Boltzmann Statistics นั่นเอง กฎและสูตรต่าง ๆ สามารถนำมาอธิบายสิ่งต่าง ๆ ได้หลากหลายแต่มีขอบเขตจำกัดและใช้ได้กับระบบบางประเภท ปัจจุบันได้วิวัฒนาการใช้หลักสถิติแบบใหม่ซึ่งอาศัยความรู้ด้านควันตัมเข้าไปช่วย เรียกฟิสิกส์สถิติรุ่นปัจจุบันว่า Quantum Statistical Physics หลักการเหล่านี้เป็นความคิดหรือผลงานของนักวิทยาศาสตร์หลายคน ได้แก่ พลางค์ (Max Planck, 1858–1947, ชาวเยอรมัน) ไอน์สไตน์ (Albert Einstein, 1879–1955, ชาวเยอรมัน) โบเซ่ (Bose) เฟอร์มิ (Enrico Fermi, 1901–1954, ชาวอิตาลี) และดิแรค (Dirac)

7.1 ความน่าจะเป็น (probability)

วิชาสถิติมีความสำคัญในทางฟิสิกส์เกี่ยวกับการศึกษาปรากฏการณ์หรือเหตุการณ์ต่าง ๆ ทั้งที่ได้จากการทดลองและการสังเกต เพื่อให้ได้ผลที่น่าเชื่อถือและถูกต้อง การสังเกตหรือการทดลองต้องทำซ้ำกันหลาย ๆ ครั้งอย่างมีระบบที่แน่นอน จึงจะได้ผลของเหตุการณ์ที่เชื่อถือได้ จะได้อธิบายระบบเชิงสถิติซึ่งจะกล่าวในเทอมของความน่าจะเป็น

ถ้าเรามีระบบใด ๆ และอยากทราบถึงระบบเชิงสถิตินั้น ๆ เราสามารถทำได้โดยการหาระบบแบบเดียวกัน และทำให้อยู่ภายใต้ภาวะเดียวกันกับระบบที่เราสนใจ โดยให้จำนวนของระบบเหล่านั้นมีจำนวนมากเท่ากับ N เมื่อ $N \rightarrow \infty$ เราจะเรียกระบบ N นี้ว่า

ออง**ซอม**เบิล (statistical ensembles) **จากนั้นเราจะสังเกตผลที่แสดงออกมาของระบบแต่ละระบบในอองซอมเบิล ตัวอย่างเช่น พิจารณาระบบหนึ่งซึ่งให้ชื่อว่าระบบ A และจำนวนของระบบมีเป็นจำนวนมากเท่ากับ N เมื่อ $N \to \infty$ เราสนใจผลที่จะได้หรือเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นซึ่งให้ชื่อว่า r จากระบบนั้น เราจะได้จำนวนที่แสดงผลแบบ r คือ N_r จากนั้นหาความน่าจะเป็น จะได้ดังนี้**

เมื่อ $N \to \infty$ $$P_r = \frac{N_r}{N}$$

P_r = ความน่าจะเป็นของผลที่แสดงแบบ r

N_r = จำนวนผลของระบบ หรือเหตุการณ์ที่เกิดขึ้น

N = จำนวนของระบบ เมื่อ $N \to \infty$

ดังนั้น **ความน่าจะเป็นก็คือ อัตราส่วนระหว่างจำนวนของเหตุการณ์ที่สนใจกับจำนวนของเหตุการณ์ที่เป็นไปได้ทั้งหมด** (ซึ่งก็คือจำนวนของระบบ)

ตัวอย่างที่ 1 ในการโยนเหรียญ 1 ครั้ง เราทราบแล้วว่าเหรียญ 1 เหรียญจะมี 2 หน้า คือ หัวและก้อย โอกาสที่เหรียญจะออกหัวจะเท่า ๆ กับออกก้อย จึงมีความน่าจะเป็นเท่ากับ $\frac{1}{2}$

ให้ p = ความน่าจะเป็นที่เหรียญจะออกหัว และ q = ความน่าจะเป็นที่เหรียญจะออกก้อย

$$\therefore p = q = \frac{1}{2}$$

ตัวอย่างที่ 2 ในการทอดลูกเต๋า 1 ลูก (ซึ่งมี 6 หน้า คือ 1, 2, 3, 4, 5, 6) โอกาสที่ลูกเต๋าจะออกหน้าใดหน้าหนึ่งนั้น ความน่าจะเป็นเท่ากับ $\frac{1}{6}$ ของทุก ๆ หน้า

$$\therefore p_1 = \frac{1}{6}, p_2 = \frac{1}{6}, \ldots, p_6 = \frac{1}{6}$$

ในการหาความน่าจะเป็น ถ้าจำนวนของระบบมีจำนวนมาก ๆ จึงไม่สะดวกในทางปฏิบัติ จึงต้องใช้สูตรทางคณิตศาสตร์แทน ซึ่งสูตรของความน่าจะเป็นอาจจะอยู่ในแบบที่ยากหรือง่ายแล้วแต่ความซับซ้อนของระบบ

7.1.1 ความสัมพันธ์เบื้องต้นของความน่าจะเป็น มีดังนี้

(1) $\sum_{r=1}^{\alpha} P_r = 1$ เรียกว่า **normalization condition** หมายความว่า ความน่าจะเป็นมีค่าสูงสุดเท่ากับ 1 หมายถึงเหตุการณ์เกิดขึ้นแน่นอน (เทียบได้เท่ากับ 100%)

สมมติว่าระบบ A มีเหตุการณ์มากมายถึง ∞ เราสนใจเหตุการณ์ที่เกิด r ดังนั้น

$$N = N_1 + N_2 + \ldots + N_\alpha \qquad \ldots\ldots\ldots 7.1$$
$$r = 1, 2, 3, \ldots \alpha$$

เมื่อเอา N หารสมการ (7.1) จะได้ความน่าจะเป็นดังนี้

$$1 = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots + P_\alpha \qquad \ldots\ldots\ldots 7.2$$

เมื่อ
$$P_r = \frac{N_r}{N}$$

สมการ (7.2) เขียนอยู่ในรูปของผลรวม (summation) ได้คือ

$$\sum_{r=1}^{\alpha} P_r = 1 \qquad \ldots\ldots\ldots 7.3$$

(2) ถ้าเหตุการณ์ที่เราสนใจเกิดขึ้น 2 อย่าง คือ r และ s โดยที่มีเหตุการณ์ของ r เกิดขึ้นแล้วจะไม่เกิดเหตุการณ์ของ s หรือในทำนองเดียวกัน ถ้าเหตุการณ์ของ s เกิดขึ้นแล้วก็ไม่เกิดเหตุการณ์ของ r อีก เราจะได้ความน่าจะเป็นของเหตุการณ์เหล่านี้คือ

$$P(r \text{ หรือ } s) = P_r + P_s \qquad \ldots\ldots\ldots 7.4$$

สมมติว่าระบบ N_r ให้เกิดเหตุการณ์ r และระบบ N_s มีเหตุการณ์ s เกิดขึ้น

$$\therefore P(r \text{ หรือ } s) = \frac{N_r + N_s}{N}$$

$$= \frac{N_r}{N} + \frac{N_s}{N}$$

$$P(r \text{ หรือ } s) = P_r + P_s$$

ตัวอย่าง จงหาความน่าจะเป็นในการทอดลูกเต๋า 1 ครั้ง ให้ออกหน้า 2 หรือ 3

$$P(2 \text{ หรือ } 3) = P_2 + P_3$$

$$= \frac{1}{6} + \frac{1}{6}$$

$$= \frac{2}{6}$$

$$\therefore P(2 \text{ หรือ } 3) = \frac{1}{3}$$

(3) **Independent events** เป็นเหตุการณ์ 2 เหตุการณ์ เมื่อเหตุการณ์หนึ่งเกิดขึ้นแล้วไม่กระทบต่อการเกิดของอีกเหตุการณ์หนึ่ง จะได้ความน่าจะเป็นซึ่งเรียกว่า joint probabilities นั่นคือ

$$P_{rs} = P_r P_s \qquad \ldots\ldots\ldots 7.5$$

ตัวอย่าง จงหาความน่าจะเป็นในการทอดลูกเต๋า 2 ลูกพร้อมกัน โดยให้ลูกแรกออกหน้า 3 และลูกหลังออกหน้า 5

เนื่องจากลูกเต๋า 1 ลูก มี 6 หน้า ดังนั้นลูกเต๋า 2 ลูกจะมี 6 × 6 = 36 ในการทอดลูกเต๋า 2 ลูกพร้อมกัน เมื่อเกิดเหตุการณ์ r ก็จะเกิดเหตุการณ์ s ด้วย แต่ทั้ง r และ s เป็นอิสระแก่กัน ทางสถิติ ดังนั้น

$$P_{3.5} = P_3 . P_5 = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$$

(4) **การกระจายแบบไบโนเมียล (binomial distribution)** ถ้าระบบประกอบด้วย N อนุภาคเป็นอิสระแก่กัน มี n อนุภาคแสดงผลที่ต้องการ และมี n′ อนุภาค (n′ = N − n) ที่แสดงผลแบบอื่น เราจะได้ความน่าจะเป็นซึ่งเป็นการกระจายแบบไบโนเมียล ดังนี้

$$P_{(n)} = \frac{N!}{n!n'!} p^n q^{n'} \qquad \text{.........7.6}$$

เมื่อ $P_{(n)}$ = ความน่าจะเป็นที่มี n อนุภาคแสดงผลที่ต้องการและมี n′ อนุภาค แสดงผลแบบอื่น

p = ความน่าจะเป็นที่แต่ละอนุภาคแสดงผลที่ต้องการ

q = ความน่าจะเป็นที่แต่ละอนุภาคแสดงผลแบบอื่น

$$\because n + n' = N$$
$$\therefore n' = N - n$$
$$\because p + q = 1$$
$$\therefore q = 1 - p$$

ตัวอย่าง จงหาความน่าจะเป็นในการทอดลูกเต๋า 5 ลูก โดยให้ 3 ลูกออกหน้า 4 ที่เหลือออกหน้าอื่น ๆ

$$N = 5 \text{ ลูก}$$
$$n = 3 \text{ ลูก}$$
$$n' = 5 - 3 = 2 \text{ ลูก}$$

$\because$ ลูกเต๋า 1 ลูก มี 6 หน้า $\therefore$ ความน่าจะเป็นของแต่ละหน้า = $\frac{1}{6}$

$$\therefore p_4 = \frac{1}{6} = \text{ความน่าจะเป็นของหน้า 4}$$

$$q = \frac{5}{6} = \text{ความน่าจะเป็นของหน้าอื่น ๆ}$$

$$\because P_{(n)} = \frac{N!}{n!n'!} p^n q^{n'}$$

$$\therefore P_{(4)} = \frac{5!}{3!2!} \left(\frac{1}{6}\right)^3 \left(\frac{5}{6}\right)^2$$

$$= \frac{5 \times 4 \times 3!}{3!2!}\left(\frac{25}{6^5}\right)$$

$$P_{(4)} = 250 \times 6^{-5}$$

7.1.2 ค่าเฉลี่ย (mean values) สมมติว่าให้ u เป็นตัวแปรใด ๆ ของระบบ N ซึ่ง N มีจำนวนมาก ($N \to \infty$) เราจะได้ค่าเฉลี่ยของ u คือ $\bar{u}$ ดังนี้

$$N = N_1 + N_2 + \ldots + N_\infty$$

$$u = u_1 + u_2 + \ldots + u_\infty$$

$$\therefore\ \bar{u} = \frac{N_1u_1 + N_2u_2 + \ldots + N_\infty u_\infty}{N_1 + N_2 + \ldots + N_\infty}$$

$$= \frac{N_1u_1 + N_2u_2 + \ldots + N_\infty u_\infty}{N}$$

$$= \frac{N_1}{N}u_1 + \frac{N_2}{N}u_2 + \ldots + \frac{N_\infty}{N}u_2$$

เมื่อ $P_r = \frac{N_r}{N}$

นั่นคือ $P_1 = \frac{N_1}{N}$, $P_2 = \frac{N_2}{N}$ ....

$$\therefore\ \bar{u} = P_1u_1 + P_2u_2 + \ldots + P_\infty u_\infty$$

$$= \sum_{r=1}^{\alpha} \frac{N_ru_r}{N}$$

$$\therefore\ \bar{u} = \sum_{r=1}^{\alpha} P_ru_r \qquad \text{..........7.7}$$

ในทำนองเดียวกัน ถ้าให้ f(u) เป็นฟังก์ชันใด ๆ ของ u จะได้ค่าเฉลี่ยของฟังก์ชัน คือ $[\bar{f}(u)]$ ดังนี้

$$\bar{f}(u) = \sum_{r=1}^{\alpha} P_rf(u_r) \qquad \text{..........7.8}$$

ถ้า f(u) และ g(u) เป็น 2 ฟังก์ชันใด ๆ ของ u จะได้ค่าเฉลี่ยดังนี้

$$\overline{f+g} = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r[f(u_r) + g(u_r)]$$

$$= \sum_{r=1}^{\alpha} P_rf(u_r) + \sum_{r=1}^{\alpha} P_rg(u_r) \qquad \text{..........7.9}$$

หรือ $\overline{f+g} = \bar{f} + \bar{g}$ ..7.10

ถ้า C เป็นค่าคงที่ใด ๆ จะได้ว่า

$$\overline{Cf} = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r[Cf(u_r)]$$

$$= C\sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(u_r) \qquad \text{.........7.11}$$

หรือ $\overline{Cf} = C\bar{f}$ 7.12

ถ้า f = 1 จะได้ว่า ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่จะเท่ากับค่าคงที่นั้น

สมมติว่ามีตัวแปรอยู่ 2 ตัว คือ u และ v ซึ่งจะให้ค่าดังนี้

$$u_1, u_2, \ldots, u_\alpha$$
$$v_1, v_2, \ldots, v_\beta$$

และให้ P_r เป็นความน่าจะเป็นของ u ซึ่งมีค่า u_r กับ P_s เป็นความน่าจะเป็นของ v ซึ่งมีค่า v_s ถ้าทั้ง u และ v ต่างเป็นตัวแปรอิสระแก่กันทางสถิติ

เราจะได้ $P_{rs} = P_r P_s$

ถ้าให้ f(u) เป็นฟังก์ชันใด ๆ ของ u และ g(v) เป็นฟังก์ชันใด ๆ ของ v ดังนั้นค่าเฉลี่ยของผลคูณ fg หาได้จากนิยามของสมการ (7.8) ดังนี้

$$\overline{f(u)g(v)} = \sum_{r=1}^{\alpha}\sum_{s=1}^{\beta} P_{rs} f(u_r) g(v_s) \qquad \text{.........7.13}$$

เมื่อ u_r และ v_s เป็นตัวแปรอิสระทางสถิติ สมการ (7.13) จะได้ดังนี้

$$\overline{f_g} = \sum_r\sum_s P_r P_s f(u_r) g(v_s)$$

$$= \sum_r\sum_s [P_r f(u_r)][P_s g(v_s)]$$

$$= [\sum_r P_r f(u_r)][\sum_s P_s g(v_s)]$$

$$= \bar{f}(u)\bar{g}(v)$$

$$\therefore \quad \overline{f_g} = \bar{f}\bar{g} \qquad \text{.........7.14}$$

7.2 จำนวนสภาวะ (number of states)

เราสามารถบอกสภาวะของระบบได้ 2 อย่าง คือ

1. สภาวะมหภาค (macrostate) เป็นสภาวะที่บอกได้ด้วยตัวแปรของระบบที่ได้โดยการสังเกตคุณสมบัติ เช่น ความกดดัน ปริมาตร และอุณหภูมิ ซึ่งปริมาณเหล่านี้ก็คือโคออร์ดิเนตทางอุณหพลศาสตร์

2. **สภาวะจุลภาค** (microstate) เป็นสภาวะที่บอกได้ด้วยตำแหน่งและโมเมนตัมของอนุภาค ซึ่งเป็นตัวแปรกลศาสตร์ควันตัมของแต่ละอนุภาค

ดังนั้นเราจึงแบ่งระบบออกได้เป็น 2 ระบบ ดังนี้

1. **ระบบมหภาค** (macroscopic system) หมายถึงระบบที่มีขนาดใหญ่เป็นระบบที่ประกอบด้วยหลาย ๆ โมเลกุล และสามารถวัดได้โดยใช้เครื่องมือและวัดตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ได้

2. **ระบบจุลภาค** (microscopic system) หมายถึงระบบที่มีขนาดเล็ก (atomic scale) บอกสภาวะได้ด้วย microstate

สำหรับระบบที่มีขนาดใหญ่ (macroscopic system) นอกจากจะบ่งบอกสภาวะโดย **macrostate แล้ว ยังสามารถบอกสภาวะได้โดย microstates ด้วย โดยมี microstates หลากหลายแบบที่จะทำให้ได้ macrostate แบบเดิม จำนวน microstates เหล่านั้น เรียกว่า number of microstates ใช้สัญลักษณ์ $\underline{\Omega}$ บางทีเรียกว่า Thermodynamic probability ของ macrostate**

ถ้าอนุภาคตัวหนึ่งเคลื่อนที่ทั้ง 3 แกน คือ แกน x, y และ z (บอกตำแหน่ง) และมีโมเมนตัม p_x, p_y และ p_z เราเรียกว่าอนุภาคมี **phase space** ในที่นี้จะเป็น 6 dimension กับ space coordinates x, y และ z และ momentum coordinates p_x, p_y และ p_z ทุก ๆ จุดใน phase space จะแทนสภาวะของการเคลื่อนที่ที่เป็นไปได้ macrostate ก็คือการบ่งบอกจำนวนจุดในแต่ละเซลล์บน space อนุภาคที่มีทั้งตำแหน่งและโมเมนตัมจะมีจำนวนสภาวะเป็นปฏิภาคกับปริมาตรของ phase space **ในแต่ละเซลล์**

ปริมาตร H คือ $d^3r d^3p = (dxdydz)(dp_x dp_y dp_z)$

สำหรับระบบมหภาคอิสระที่มีพลังงานประจำระบบค่าหนึ่ง E และมีจำนวนอนุภาคทั้งหมด N ซึ่งทั้งสองปริมาณต่างก็เป็นค่าคงที่ เนื่องจากเป็นระบบอิสระไม่มีการแลกเปลี่ยนพลังงานในรูปใด ๆ เกิดขึ้นระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมหรือระบบอื่นใด อนุภาคต่าง ๆ เหล่านี้ที่อยู่ภายในและประกอบกันขึ้นเป็นระบบนั้น มีการจัดตัวหรือกระจายกันอยู่ตามขนาดของพลังงาน E ของระบบ และมีจำนวนอนุภาคทั้งหมด N แต่การกระจายพลังงานในระหว่างอนุภาคทั้งหมดอาจเป็นไปได้เท่า ๆ กัน ซึ่งหมายความว่าอนุภาคตัวหนึ่งอาจมีระดับพลังงานค่าหนึ่งได้ และในขณะเดียวกันอนุภาคตัวอื่น ๆ ก็อาจมีระดับพลังงานเดียวกันนี้ก็ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับพลังงาน E ของระบบและจำนวนอนุภาค N ด้วย

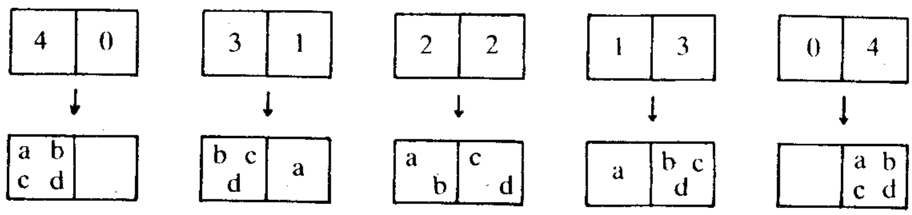
เราอาจจำแนกระบบที่ประกอบขึ้นด้วยอนุภาคจำนวนหลากหลายได้เป็น 2 ประเภทตามลักษณะของอนุภาคดังนี้ ถ้าอนุภาคทั้งหมดของระบบเหมือนกันทุกตัวเป็น **identical** particles หรือ **indistinguishable** แต่ถ้าอนุภาคแต่ละตัวไม่เหมือนกันเลยเป็น **non-identical particles** หรือ **distinguishable**

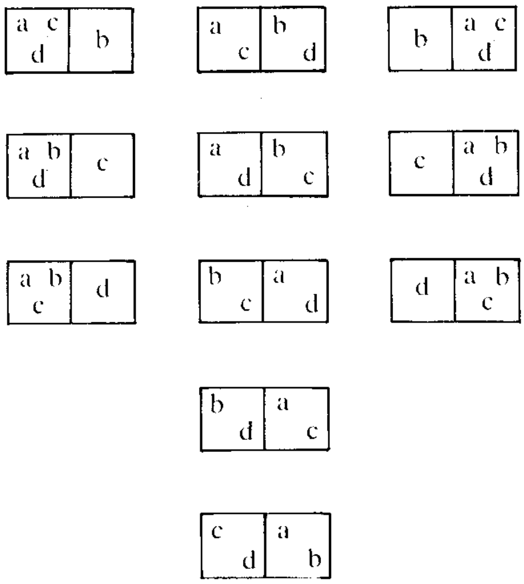
อนุภาคที่เหมือนกัน N ตัว เมื่ออยู่รวมกันจะเรียกว่า **กลุ่ม** หรือ **assemble** โดยที่อนุภาคหนึ่ง ๆ อาจหมายถึงอะตอมตัวหนึ่งหรือกลุ่มของอนุภาคที่เหมือนกันเป็นชุด ๆ หรือ ensemble ในที่นี้จะพิจารณาถึงกลุ่มอนุภาคที่ประกอบด้วยอะตอมโดด ๆ ซึ่งเรียกว่า **กลุ่มหรือระบบ**

การกระจายอนุภาคภายในระบบตามระดับพลังงานมีผลต่อค่าต่าง ๆ ของระบบทั้งหมด เช่น ความกดดัน อุณหภูมิและความจุความร้อน จุดประสงค์ของการนำสถิติมาใช้ในทางอุณหพลศาสตร์ก็คือ การหาความน่าจะเป็นของการกระจายอนุภาคไปตามระดับพลังงาน หรือสภาวะซึ่งอาจเป็นไปได้ทั้งหมดของระบบนั้น ๆ ระดับพลังงานจำแนกออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ สภาวะมหภาค และสภาวะจุลภาค สำหรับประเภทแรกไม่ว่าอนุภาคแต่ละกลุ่มจะเหมือนกันหรือแตกต่างกันก็ตาม จำนวนอนุภาค N_j ในระดับพลังงาน E_j จะกำหนดสภาวะมหภาคของกลุ่ม สำหรับประเภทหลังเฉพาะกรณีที่อนุภาคของกลุ่มเหมือนกัน จึงจะจัดเข้าเป็นสภาวะจุลภาค โดยที่จำนวนทั้งหมดของอนุภาคที่อยู่แต่ละระดับพลังงานจะกำหนดสภาวะจุลภาคของกลุ่ม ในกรณีที่อนุภาคของกลุ่มไม่เหมือนกัน สภาวะของอนุภาคตัวหนึ่ง ๆ จะกำหนดสภาวะจุลภาคของกลุ่มนั้น ซึ่งไม่เพียงแต่จะต้องระบุว่ามีจำนวนอนุภาคเท่าใดในสภาวะหนึ่งเท่านั้น ยังจะต้องบอกด้วยว่าเป็นอนุภาคตัวใด อนุภาคที่เขียนแทนด้วยจุดเหมือนกันหมด อาจเปลี่ยนไปเขียนแทนด้วยเครื่องหมายอย่างอื่นหรืออาจใช้อักษร a, b, c,... แทน

ตัวอย่าง สมมติว่าเรามี 2 cells คือ cell i และ cell j ใน phase space และมี 4 phase points ซึ่งแทนด้วยอักษร a, b, c และ d ให้ N_i และ N_j เป็นจำนวนของ phase points ในแต่ละ cell ให้หา macrostate และจำนวน microstates ของแต่ละ macrostate

N_i	4	3	2	1	0
N_j	0	1	2	3	4





ก่อนที่จะหาจำนวน microstates และ macrostates ให้พิจารณาหา Ω และความน่าจะเป็นเสียก่อน

ถ้ามี N phase points อยู่ในเซลล์ใด ๆ จำนวนสภาวะจุลภาคซึ่งจะให้สภาวะมหภาคที่กำหนดให้หรือความน่าจะเป็นทางอุณหพลศาสตร์ของสภาวะมหภาค คือ Ω หาได้จาก

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!}$$

$$= \frac{N!}{\Pi N_i!} \qquad \text{..........7.15}$$

เมื่อ N = จำนวนอนุภาคทั้งหมด (หรือ phase points)

N_i = จำนวนอนุภาคที่อยู่ในเซลล์

Π = ผลคูณ

จากนิยามของความน่าจะเป็น ถ้าให้ P_r เป็นความน่าจะเป็นของระบบที่มีจำนวน microstate เป็น Ω_r ที่เราสนใจ ดังนั้น P_r หาได้จาก

$$P_r = \frac{\Omega_r}{\Omega_{total}} \qquad \text{..........7.16}$$

โดย $\Omega_{total} = \sum_{r=1}^{\alpha} \Omega_r$ เมื่อ $r = 1, 2, \ldots \alpha$

พิจารณาจากตัวอย่างจะเห็นว่า มี 4 phase points และ 2 เซลล์ ดังนั้น $N = 4$ และ N_i เป็นจำนวน phase point ในแต่ละเซลล์ หา Ω และ P_r ได้ดังนี้

เมื่อ $N_i = 4, N_j = 0$

$$\therefore \Omega_1 = \frac{4!}{4!0!} = 1, \qquad P_1 = \frac{1}{16}$$

$N_i = 3, N_j = 1$

$$\Omega_2 = \frac{4!}{3!1!} = 4, \qquad P_2 = \frac{4}{16} = \frac{1}{4}$$

$N_i = 2, N_j = 2$

$$\Omega_3 = \frac{4!}{2!2!} = 6, \qquad P_3 = \frac{6}{16} = \frac{3}{8}$$

$N_i = 1, N_j = 3$

$$\Omega_4 = \frac{4!}{1!3!} = 4, \qquad P_4 = \frac{4}{16} = \frac{1}{4}$$

$N_i = 0, N_j = 4$

$$\Omega_5 = \frac{4!}{0!4!} = 1, \qquad P_5 = \frac{1}{16}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Omega_{total} &= \Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3 + \Omega_4 + \Omega_5 \\ &= 1 + 4 + 6 + 4 + 1 \\ &= 16 \end{aligned}$$

ดังนั้นจะได้ macrostate 5 แบบ และจำนวน microstates ทั้งหมด 16 แบบ

7.2.2 สัจพจน์ (statistical postulates) มี

1. ถ้าพบว่าระบบโดดเดี่ยวมีความน่าจะเป็นเท่า ๆ กันในแต่ละสภาวะที่เป็นไปได้ (accessible states) ระบบจะมีสภาวะสมดุล หรือกล่าวว่า ความน่าจะเป็นที่พบในระบบของแต่ละสภาวะไม่ขึ้นกับเวลา (time-independent) ดังนั้นค่าเฉลี่ยต่าง ๆ ที่ได้จากการวัดตัวแปรมหภาคของระบบจะไม่ขึ้นกับเวลาด้วย

2. ถ้าระบบโดดเดี่ยวมีความน่าจะเป็นในแต่ละสภาวะที่เป็นไปได้ไม่เท่ากันแล้ว ระบบก็จะไม่อยู่ในสภาวะสมดุล ถ้าเวลาผ่านไปมันก็จะเปลี่ยนไปจนได้สภาวะสมดุล จนในที่สุดพบว่ามีความน่าจะเป็นเท่ากันในแต่ละสภาวะที่เป็นไปได้

3. ถ้าระบบโดดเดี่ยวอยู่ในสภาวะสมดุล จะพบว่าระบบมีความน่าจะเป็นเท่ากันในแต่ละสภาวะที่เป็นไปได้

ข้อความในข้อ 3 เป็นสัจพจน์เบื้องต้นที่ใช้สร้างทฤษฎีของระบบมหภาคขึ้นใน

สภาวะสมดุล บางทีเรียกว่า **postulate of equal a priori probabilities** เช่น การโยนเหรียญจะได้ความน่าจะเป็นเท่ากัน คือ ออกหัวหรือก้อย

7.3 การกระจายพลังงานระหว่างระบบมหภาค (Distribution of Energy between Macroscopic Systems)

พิจารณาระบบมหภาค 2 ระบบ คือ A และ A′ แลกเปลี่ยนพลังงาน (ความร้อน) กันโดยทั้งหมดเป็นระบบโดดเดี่ยวซึ่งมีพลังงานเป็น E และ E′ ตามลำดับ

ให้ $\Omega(E)$ เป็นจำนวนสภาวะที่ระบบ A มีพลังงานอยู่ระหว่าง E กับ $E + \delta E$

$\Omega'(E')$ เป็นจำนวนสภาวะที่ระบบ A′ มีพลังงานอยู่ระหว่าง E′ กับ $E' + \delta E$

เนื่องจาก δE มีค่าน้อยมาก ประมาณเอาว่า $\Omega(E)$ ก็คือจำนวนสภาวะของระบบ A มีพลังงาน E และ $\Omega'(E')$ คือจำนวนสภาวะของระบบ A′ มีพลังงาน E′ ด้วย เมื่อระบบ A และ A′ รวมกันเป็นระบบ A^* ในระบบโดดเดี่ยว จะมีพลังงานรวมทั้งหมด E^* ซึ่งไม่เปลี่ยนแปลง มีค่าคงที่

$$A + A' = A^*$$

$$E + E' = E^* = \text{constant}$$

$$\therefore E' = E^* - E$$

ถ้าพิจารณาว่าระบบ A และระบบ A′ อยู่ในสภาวะสมดุลซึ่งกันและกัน หมายความว่าระบบ A^* ก็อยู่ในสมดุลด้วย

ให้ $\Omega^*(E)$ เป็นจำนวนสภาวะของระบบ A^*

Ω^*_{total} เป็นจำนวนสภาวะทั้งหมดที่เป็นไปได้ของระบบ A^*

P(E) เป็นความน่าจะเป็นของระบบ A ที่มีพลังงาน E

$$\therefore P(E) = \frac{\Omega^*(E)}{\Omega^*_{total}} = C\Omega^*(E) \qquad \text{..........7.17}$$

ซึ่ง $C = \dfrac{1}{\Omega^*_{total}}$ เป็นค่าคงที่ไม่ขึ้นกับ E

จำนวนสภาวะ $\Omega^*(E)$ สามารถแปลงให้อยู่ในเทอมของจำนวนสภาวะที่เป็นไปได้ของระบบ A และระบบ A′ ตามลำดับ โดยเมื่อระบบ A มีพลังงาน E จะมีจำนวนสภาวะที่เป็นไปได้ คือ $\Omega(E)$ และระบบ A′ มีพลังงาน E′ จะมีจำนวนสภาวะที่เป็นไปได้ $\Omega'(E')$ หาได้ดังนี้

$$\because E' = E^* - E$$

$$\therefore \Omega'(E') = \Omega'(E^* - E)$$

ทุก ๆ สภาวะที่เป็นไปได้ของ A สามารถรวมกับทุก ๆ สภาวะที่เป็นไปได้ของ

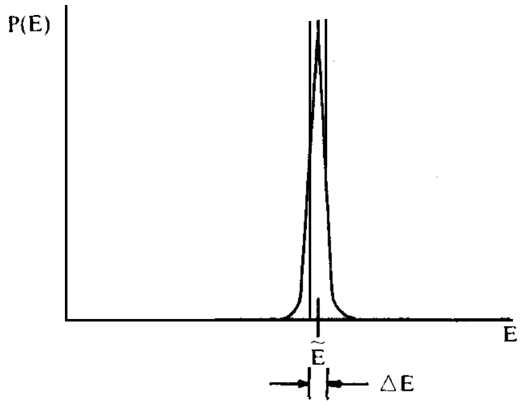
A' ซึ่งจะให้ความต่างของสภาวะที่เป็นไปได้ของระบบทั้งหมด A^* ดังนั้นจำนวนสภาวะที่เป็นไปได้ของ A^* เมื่อ A มีพลังงาน E จะอยู่ในรูปของผลคูณ คือ

$$\Omega^*(E) = \Omega(E)\Omega'(E^* - E) \qquad \text{..........7.18}$$

จากสมการ (7.17) ความน่าจะเป็นของระบบ A ที่มีพลังงาน E จะเป็น

$$P(E) = C\Omega(E)\Omega'(E^* - E) \qquad \text{..........7.19}$$

พิจารณาความน่าจะเป็น P(E) เนื่องจากระบบ A และ A' มีจำนวนการเป็นอิสระหลากหลาย และเราทราบว่า $\Omega(E)$ และ $\Omega'(E')$ จะเป็นฟังก์ชันที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของพลังงาน E และ E' จากสมการ (7.19) ถ้าพิจารณาเฉพาะฟังก์ชัน E ที่เพิ่มขึ้น จะได้ว่า $\Omega(E)$ จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ขณะที่ $\Omega'(E^* - E)$ กลับลดลงทันที ทำให้ผลคูณของทั้งสองจำนวนนี้มีค่าสูงสุดเฉพาะค่าหนึ่งของ E เท่านั้น จะได้ว่า P(E) มีค่าสูงสุด (maximum) เมื่อ $E \sim \tilde{E}$ และอยู่ในช่วง $\Delta E <<< \tilde{E}$ ดังรูป 7.1



รูปที่ 7.1 P(E) จะมีค่าสูงสุด $E \sim \tilde{E}$ ในช่วง $\Delta E <<< \tilde{E}$

เราใส่ล็อกในสมการ 7.19 จะได้

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E') \qquad \text{..........7.20}$$

เมื่อ $E' = E^* - E$ ดังนั้น ค่า $E = \tilde{E}$ และ P(E) จะมีค่าสูงสุดจากสมการ (7.20)

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln P = \frac{1}{P}\frac{\partial P}{\partial E} = 0$$

$$\therefore \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'(E')(-1)}{\partial E'} = 0$$

$$\therefore \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \qquad \text{..........7.21}$$

เครื่องหมายลบ (-) มีเนื่องจากเปลี่ยนพลังงานจาก $E \rightarrow E'$ และการเปลี่ยนแปลงของพลังงาน E ตรงข้ามกับ E′ นั่นคือ ถ้า E เพิ่มขึ้น E′ จะลดลง

นิยามให้ $\beta(E) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \qquad = \frac{1}{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial E}$

สมการ (7.21) จะเป็น $\beta(E) = \beta'(E)$ 7.22

สมการ (7.22) เป็นภาวะเบื้องต้นใช้ในการหาค่าพลังงานเฉพาะ $\tilde{E}$ ของ A และค่าพลังงานเฉพาะ $\tilde{E} \equiv E^* - E$ ของ A′ ซึ่งจะทำให้ได้ความน่าจะเป็นสูงสุด

สำหรับค่า β (ซึ่งเป็นส่วนกลับของพลังงาน) ขึ้นอยู่กับค่า k ซึ่งมีค่าคงที่ เรียกว่า Boltzmann's constant

$$\frac{1}{\beta} \equiv kT \qquad ....7.23$$

T เป็นหน่วยวัดพลังงานในหน่วยของ k ซึ่งเรียกว่าอุณหภูมิสัมบูรณ์ของระบบ มีหน่วยเป็นองศา แต่

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E} \qquad ....7.24$$

$$\because \beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

$$\therefore \frac{\partial S}{\partial E} = k\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

$$\therefore S \equiv k \ln \Omega \qquad ....7.25$$

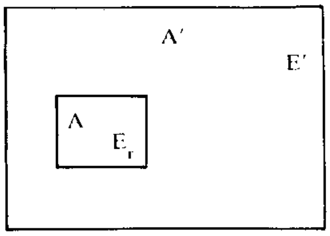
S คือเอนโทรปีของระบบ เมื่อ P(E) มีค่าสูงสุด จะได้ว่า เอนโทรปี $S^* \equiv k \ln \Omega^*$ ของระบบทั้งหมดก็จะมีค่าสูงสุดด้วย เมื่อเทียบกับระบบ A มีพลังงาน E เมื่อ P(E) มีค่าสูงสุด จะได้ว่า

$S^* = S + S' =$ ค่าสูงสุด (maximum) 7.26

ดังนั้น $T = T'$ 7.27

ความน่าจะเป็นจะมีค่ามากที่สุด เมื่อระบบมีการแลกเปลี่ยนพลังงานกัน นั่นคือ ระบบ A มีพลังงาน E เปลี่ยนไปจนทำให้เอนโทรปีของระบบโดดเดี่ยวทั้งหมด S* มีค่ามากที่สุด แสดงว่าระบบรวม A* จะมีจำนวนสภาวะต่าง ๆ กันได้เป็นจำนวนมากที่สุด โดยที่อุณหภูมิของแต่ละระบบเท่ากัน และระบบต้องอยู่ในสภาวะสมดุลด้วย

7.4 ระบบที่สัมผัสกับแหล่งความร้อน (System in Contact with a Heat Reservoir)



รูปที่ 7.2 ระบบที่สัมผัสกับแหล่งความร้อน

แหล่งความร้อน (heat reservoir) คือระบบที่มีความจุความร้อนเป็นอนันต์ หมายความว่าได้รับความร้อนหรือเสียความร้อนไปเท่าใดก็ตาม อุณหภูมิก็ยังคงที่ อาจคิดว่าเป็นระบบที่มีขนาดใหญ่มาก

จากรูปที่ 7.2 A' คือแหล่งความร้อนที่มีพลังงาน E' และ A คือระบบเล็ก ๆ ที่มีพลังงาน E_r ที่สภาวะ r ดังนั้น เมื่อระบบ A สัมผัสกับแหล่งความร้อน A' เมื่อรวมระบบ A **และแหล่งความร้อน** A' **จนเป็นระบบ** A^* **จะมีพลังงานรวม** E^* **ซึ่งมีค่าคงที่ เราจะหาความน่าจะเป็น** P_r **ซึ่งระบบ** A **อยู่ในสภาวะ** r **ที่มีพลังงาน** E_r

เมื่อระบบ A **อยู่ในสภาวะ** r **ที่มีพลังงาน** E_r **แหล่งความร้อน** A' **ต้องมีพลังงานใกล้เคียง** $E' = E^* - E_r$ **จะมีจำนวนสภาวะ** $\Omega'(E^* - E_r)$ **ที่เป็นไปได้ของ** A' **การอนุรักษ์พลังงาน** (conservation of energy) **เขียนได้ว่า**

$$E_r + E' = E^*$$

$$\therefore E' = E^* - E_r \qquad \text{..........7.28}$$

$$\Omega'(E') = \Omega'(E^* - E_r)$$

ตามสัจพจน์เบื้องต้นที่กล่าวว่า ระบบโดดเดี่ยว A^* **พบว่ามีจำนวนสภาวะที่เป็นไปได้เท่ากัน** ดังนั้นความน่าจะเป็นของสภาพที่เกิดขึ้นซึ่งระบบ A จะอยู่ในสภาวะ r **จะเป็นปฏิภาคกับจำนวนสภาวะที่เป็นไปได้ของ** A^* **[คือ** $\Omega'(E^* - E_r)$**] เขียนได้ว่า**

$$P_r \propto \Omega'(E^* - E_r) \qquad \text{..........7.29}$$

เนื่องจาก $E_r <<< E^*$ เพราะว่าพลังงานของแหล่งความร้อน A' มีค่ามากกว่าพลังงานของระบบ A ดังนั้นพลังงานทั้งหมดจึงยังคงมีมากกว่าพลังงานของระบบเช่นกัน เราจะกระจายฟังก์ชันล็อกของ $\Omega'(E')$ โดยมีค่าของ $E' = E^*$ ดังนั้น

$$\ln \Omega'(E^* - E_r) = \ln \Omega'(E^*) - \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}\right] E_r$$

$$= \ln \Omega'(E^*) - \beta E_r \qquad \ldots 7.30$$

$$\because \beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}\right]$$

$$\therefore \beta E_r = \ln \Omega'(E^*) - \ln \Omega'(E^* - E_r)$$

$$= \ln \frac{\Omega'(E^*)}{\Omega'(E^* - E_r)}$$

เมื่อ $E' = E^*$ และ $\beta = (kT)^{-1}$ จะได้

$$e^{\beta E_r} = \frac{\Omega'(E^*)}{\Omega'(E^* - E_r)}$$

$$\Omega'(E^* - E_r) = \Omega'(E^*)e^{-\beta E_r}$$

เนื่องจาก $\Omega'(E^*)$ คงที่ไม่ขึ้นกับ r ดังนั้น สมการ (7.29) จะเป็น

$$P_r = Ce^{-\beta E_r} \qquad \ldots 7.31$$

C เป็นค่าคงที่ของปฏิภาคที่ไม่ขึ้นกับ r

ค่า $e^{-\beta E_r}$ เรียกว่า **Boltzmann factor** การกระจายของความน่าจะเป็นในสมการ (7.31) เรียกว่า **canonical distribution** หรือ **Boltzmann distribution**

ค่า C ในสมการ (7.31) หาได้จาก normalization condition ซึ่งกล่าวว่าระบบจะมีความน่าจะเป็นสูงสุดเท่ากับหนึ่ง เขียนได้ว่า

$$\because \sum_r P_r = 1$$

แทนค่า P_r

$$\therefore \sum_r Ce^{-\beta E_r} = C\sum_r e^{-\beta E_r} = 1 \text{ ด้วย}$$

$$\therefore C = \frac{1}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

แทนค่า c ในสมการ (7.31) จะได้ P_r ดังนี้

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{1}{z}e^{-\beta E_r} \qquad \ldots 7.32$$

$\Sigma e^{-\beta E_r}$ เรียกว่า **partition function** หรือ **sum over state** ใช้แทนด้วย **z** ซึ่งมาจากภาษาเยอรมันเรียกว่า Zustandssumme

สรุป

ฟิสิกส์สถิติเป็นฟิสิกส์ที่อาศัยความรู้ทางสถิติและทฤษฎีโมเลกุล สูตรที่ได้ไม่ต้องอาศัยการทดลอง ฟิสิกส์สถิติแบ่งออกเป็น 2 ยุค ยุคแรกเป็น Classical Statistical Physics ยุคปัจจุบันเป็น Quantum Statistical Physics สถิติที่กล่าวถึงในบทนี้ คือ ความน่าจะเป็น ผลรวมของความน่าจะเป็นเท่ากับหนึ่ง เรียกว่า normalization condition ซึ่งนำไปหาค่าคงที่ของฟิสิกส์สถิติ การกระจายของความน่าจะเป็นจะใช้สูตรของการกระจายของไบโนเมียลและการหาค่าเฉลี่ย จำนวนสภาวะของระบบแบ่งออกได้ 2 แบบ คือ สภาวะมหภาคและสภาวะจุลภาค และระบบจึงแบ่งออกเป็นระบบมหภาคและระบบจุลภาคเช่นกัน ระบบมหภาคยังสามารถบ่งบอกสภาวะได้ด้วยสภาวะจุลภาค โดยมีสภาวะจุลภาคหลาย ๆ แบบที่จะทำให้ได้สภาวะมหภาคแบบเดิม จำนวนสภาวะจุลภาคนั้นคือ Ω ซึ่งเรียกว่า number of microstates หรือ Thermodynamic probabitily ของ macrostate อนุภาคมี phase space จะต้องประกอบด้วย coordinates และ momentum ซึ่งจะเป็นปริมาตร ($d^3rd^3p = dxdydzdp_xdp_ydp_z$) การกระจายพลังงานของระบบมหภาค จะได้ว่า $\beta(E) = \beta'(E')$ และ $S^* = S + S'$ มีค่าสูงสุด เมื่อ $T = T'$ ระบบที่สัมผัสกับแหล่งความร้อน จะได้ความน่าจะเป็น $P_r = \frac{1}{Z}e^{-\beta E_r}$ ซึ่งเรียกว่า canonical distribution หรือ Boltzmann distribution z คือ $\Sigma e^{-\beta E_r}$ เรียกว่า partition function หรือ sum over state