

บทที่ 8

การประยุกต์สิ่งของแมกซ์เวล-โนลท์มาน

8.1 พลังงานเฉลี่ยของก๊าซอุดมคติ (Mean energy of an ideal gas)

พิจารณาแก๊สซึ่งมี N โมเลกุล อยู่ในภาชนะที่มีผิวน้ำยา L_x , L_y และ L_z แต่ละโมเลกุล มีมวล m สมมติว่าแก๊สนี้เจือจากเพื่อว่าจำนวน N โมเลกุล มีปริมาตร $V = L_x L_y L_z$ และให้พลังงานศักย์เฉลี่ยเนื่องจากการประทระหัวงโมเลกุลมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานจลน์เฉลี่ย

เมื่อก้าซอยู่ในสภาวะสมดุลที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T และมี N ไมเลกุล ให้ไมเลกุลเฉพาะของก้าซเป็นระบบเล็ก ๆ ที่สัมผัสกับแหล่งความร้อน (ที่มีอุณหภูมิ T) ซึ่งประกอบด้วยไมเลกุลอื่น ๆ ทั้งหมดของก้าซ ดังนั้นความน่าจะเป็นที่จะพบไมเลกุลอยู่ที่สภาวะควันเด้ม τ ซึ่งมีพลังงาน E จึงเป็นแบบ canonical distribution เราจะได้

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$$

$$\text{เมื่อ } \beta = \frac{1}{kT}$$

สำหรับกําaziที่เป็นอะตอมเดี่ยว (monatomic gas) เช่น กําaziไฮเลียม หรือกําaziอาร์กอน ซึ่งแต่ละโมเลกุลมี 1 อะตอมเท่านั้น พลังงานของโมเลกุลจะเป็นพลังงานจลน์ โดยมีสภาวะควันตัม r และมีจำนวนควันตัม 3 ค่า (n_x , n_y และ n_z) พลังงานจะเป็น $\frac{1}{2} \hbar^2 / m r^2$

$$E_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad \dots \dots \dots 8.1$$

เมื่อ n_x , n_y และ $n_z = 1, 2, 3, \dots$, integer เป็นตัวเลขที่แสดงถึงส่วนของ r ได้ๆ

\bar{h} = ค่าเฉลี่ย ของ h คือ ค่าคงที่ของ Planck

L_x , L_y และ L_z เป็นด้านของปริมาตรของภาชนะที่ใส่ก้าช

เฉลี่ยหนาพื้นที่งานเคมี (mean energy)

ไม่เลกุลซึ่งมีความน่าจะเป็น P , อญูในสภาวะ r และมีพลังงาน E , ดังนั้น หากพลังงานเฉลี่ย \bar{E} ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{พิจารณา } \sum_r e^{-\beta E_r} E_r &= - \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta E_r}) \\ &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_r e^{-\beta E_r} \right) \end{aligned}$$

$\therefore z = \sum_r e^{-\beta E_r}$ เป็น partition function ของโมเลกุล 8.3

$$\therefore \sum_r e^{-\beta E_r} E_r = -\frac{\partial z}{\partial \beta}$$

ดังนั้น สมการ (8.2) จะเป็น

$$\begin{aligned}
 \bar{E} &= -\frac{\frac{\partial z}{\partial \beta}}{z} \\
 &= -\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta} \\
 \bar{E} &= -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \quad \dots \dots \dots .84
 \end{aligned}$$

ในการนี้ของก้าวที่เป็นอะตอมเดียว ซึ่งระดับพลังงานกำหนดจากสมการ (8.1) แทนค่าสมการ (8.1) ลงในสมการ (8.3) จะได้ผลดังนี้

จากสมการ (8.1)

$$E_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

และสมการ (8. 3)

$$\begin{aligned} z &= \sum_r e^{-\beta E_r} \\ \therefore z &= \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] \quad \dots \dots \dots 8.5 \\ \Rightarrow \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] &= \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \\ \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_z^2}{L_z^2} \right] & \end{aligned}$$

ดังนั้น สมการ (8.5) จะกล่าวเป็น

$$z = z_x z_y z_z$$

$$z_x = \frac{1}{n_x} \sum_{m=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right]$$

$$z_y = \frac{1}{n_y} \sum_{m=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_y^2}{L_y^2} \right]$$

$$z_z = \frac{1}{n_z} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\mu_m} \left[\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_z^2}{L_z^2} \right]$$

จากการอินทิเกรต z_x , z_y และ z_z จะได้ว่า

$$z_x = b \frac{L_x}{\beta^{\frac{1}{2}}} ,$$

$$z_y = b \frac{L_y}{\beta^{\frac{1}{2}}} ,$$

$$z_z = b \frac{L_z}{\beta^{\frac{1}{2}}}$$

๑๕๘

$$z = \left(b \frac{L_x}{\beta^{\frac{1}{2}}} \right) \left(b \frac{L_y}{\beta^{\frac{1}{2}}} \right) \left(b \frac{L_z}{\beta^{\frac{1}{2}}} \right)$$

$$= b^3 \frac{L_x L_y L_z}{\beta^3}$$

$$z = b^3 \frac{V}{\beta^2}$$

..... 8.6

เมื่อ $v = L_x L_y L_z$ = ปริมาตรของภาชนะ

จากสมการ (8.6)

$$\ln z = 3 \ln b + \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta$$

จะเห็นว่าสำหรับก้าชอดอมเดี่ยวนั้น พลังงานจนน์เฉลี่ยของโนเมเลกุลไม่เข้ากับขนาดของภาษาหนะ แต่จะเข้ากับอุณหภูมิสัมบูรณ์ T ของก้าช

ถ้าไม่เลกุลของกําชประกอบด้วยหลายอะตอม (polyatomic gas) ได้แก่ อ๊อกซิเจน (O_2) ในໂຕເຈນ (N_2) หรือມີເກນ (CH_4) ທີ່ງແຕ່ລະໄມເລກຸຈະມີສອງอะຕອມຫຼືອຳນວຍກວ່າ ຈະມີພລັງງານບາງສ່ວນເພີ່ມຂຶ້ນມາ ທີ່ງເກີດຈາກກາຮົມຫຼືອກາຮົມສັນຂອງอะຕອມ ພລັງງານສ່ວນນີ້ ທ້າໄດ້ຈາກກລຄາສົດຮ່ວມດັ່ງ ທີ່ມີຂຶ້ນກຳນົມຕີ (dimension) ຂອງກາຮົມ (L_x, L_y, L_z) ແຕ່ຈະເປັນພົງກັນຂັ້ນຂອງອຸນຫມູນສັນບັບຕົ້ນ T ເທົ່ານັ້ນ ດັ່ງນັ້ນພລັງງານແລ້ວຢ່າງໄມເລກຸຈະເບີຍໃນຮູບຂອງ

โดย E_K เป็นค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของศูนย์กลางของมวล

$\bar{E}_i(T)$ เป็นค่าเฉลี่ยของผลังงานระหว่างโมเลกุลซึ่งเกิดจากการหมุนหรือการสั่นของอะตอม และขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ T

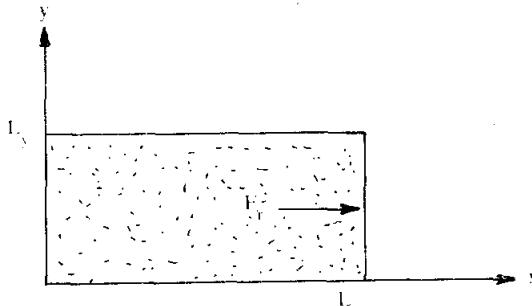
ถ้าเป็นกําชอุดมคติ (ideal gas) ซึ่งแรงปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลน้อยมาก (ดัดทึ้งไปได้) ดังนั้นพลังงานเฉลี่ยทั้งหมดของกําช (\bar{E}_{total}) จะเท่ากับผลรวมของพลังงานเฉลี่ยของแต่ละโมเลกุลของ N

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

สำหรับก้าวอุดมคติ พลังงานเฉลี่ยไม่เข้มกับมิติของภาษาชนะ แต่เป็นพังก์ชันของอุณหภูมิเท่านั้น

$$\text{ดังนั้น } \bar{E}_{\text{total}} = \bar{E}(T)$$

8.2 สมการสภาวะของก้าชุดมคติ



รูปที่ 8.1 กล่องใส่ก้าชุดมดดี

พิจารณา $\frac{\partial M}{\partial x}$ ตามคติที่บรรจุอยู่ในกล่องตามรูปที่ 8.1 ให้ F_r เป็นแรงกระทำของโมเลกุลเดี่ยวๆ ในทิศทาง x บนด้านขวาของผนังกล่อง (ผนังกล่องทางทิศ x คือ L_x) เมื่อโมเลกุลของแก๊สอยู่ในสภาวะควนตั้ม r ซึ่งมีพลังงาน E_r ดังนั้นแรงกระทำในสภาวะนี้จึงเป็น F_r ในกระบวนการนี้จะได้งานเกิดขึ้นคือ $F_r dL_x$ ซึ่งจะเท่ากับพลังงานที่เสียไปคือ $-dE_r$ ดังนี้

$$\therefore F_r = - \frac{\partial E_r}{\partial L_x} \quad \dots \dots \dots 8.9$$

แรงเฉลี่ย \bar{F} หาได้จาก

$$\begin{aligned}\bar{F} &= \sum_r P_r F_r = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} F_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \\ &= \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} \left(-\frac{\partial E_r}{\partial L_x} \right)}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad \dots \dots \dots 8.10\end{aligned}$$

พิจารณา

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

$$\begin{aligned} \therefore \bar{F}_z &= \frac{\frac{1}{\beta} \frac{\partial z}{\partial L_x}}{z} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial L_x} \\ \bar{F}_z &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln z}{\partial L_x} \quad \dots\dots\dots 8.11 \end{aligned}$$

ในรูปแบบของ $In z$ ซึ่งได้กล่าวมาแล้วสำหรับก้าวที่เป็นอะตอมเดียว สำหรับก้าวที่มีหลายอะตอม จะมีเทอมหนึ่งเพิ่มขึ้นมา แต่มิได้เป็นพังก์ชันของ L_x , L_y , L_z ดังนั้นเจึงไม่มีผลต่อ \bar{F} หรือกล่าวได้ว่าแรงเฉลี่ย \bar{F} จะเหมือนกันหมดสำหรับก้าวใด ๆ ไม่ว่าจะเป็นอะตอมเดียวหรือหลายอะตอม

สมการ (8.12) เป็นแรงเฉลี่ยที่ได้ละเอโมเลกุลกระทำต่อผนังกล่องด้านขวา ถ้ากําชุมีจำนวนโมเลกุลทั้งหมด N โมเลกุล ดังนั้นแรงเฉลี่ยทั้งหมดที่กระทำต่อผนังด้านขวา จะเป็น

$$\begin{aligned}\bar{F}_{\text{total}} &= N \frac{kT}{L_x} \\ \therefore p &= \frac{\bar{F}}{A} \\ &= \frac{\bar{F}_{\text{total}}}{L_y L_z} \\ &= \frac{NkT}{L_x L_y L_z}\end{aligned}$$

$$= \frac{NkT}{V}$$

เมื่อ $V = L_x L_y L_z$ เป็นปริมาตรของกล่อง, $n = \frac{N}{V}$ คือจำนวนโมเลกุลต่อปริมาตร

สมการ (8.13) จึงเรียกว่าสมการสภาวะของกําชชุดมคติ ซึ่งเหมือนกับที่ทางจากอุณหพลศาสตร์และทฤษฎีจลน์ของกําช

8.3 การกระจายความเร็วของแมกซ์เวล (Maxwell velocity distribution)

พิจารณา ก้าวอุดมคติหรือ ก้าวอะตอมเดียวที่มีอุณหภูมิสัมบูรณ์ T อยู่ในภาชนะที่มีปริมาตร V คิดว่าจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยปริมาตร มีน้อยมากจนไม่คิดแรงปะทะที่เกิดระหว่างโมเลกุล ดังนั้นพลังงานทั้งหมดของก้าวจะเท่ากับผลรวมของพลังงานแต่ละโมเลกุลตามลำพัง โมเลกุลของก้าวเสมือนประกอบด้วยระบบเล็ก ๆ ที่สัมผัสกันแหล่งความร้อน (โมเลกุลอื่น ๆ ที่มีอุณหภูมิ T) ดังนั้นความน่าจะเป็นที่จะพบโมเลกุลอยู่ที่สภาวะใด ๆ จึงเป็นไปตาม canonical distribution เนื่องจากโมเลกุลมีอะตอมเดียว พลังงานของโมเลกุลจึงมีแต่พลังงานจลโน่เท่านั้น

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m}$$

เมื่อ v เป็นความเร็ว ซึ่ง $v = p/m$ และ $p = mv$ เป็นโมเมนต์ของโมเลกุลซึ่งมีมวล m เมื่อเป็นก้าซอุดมคติ พลังงานศักย์ที่เกิดจากการประทะของโมเลกุลจึงไม่มี พลังงานของโมเลกุลซึ่งอยู่ในภาชนะจะไม่ขึ้นกับตำแหน่งเวกเตอร์ r ของโมเลกุล สภาวะของโมเลกุลธิบายได้ในเทอมของตำแหน่งของโมเลกุล (ทั้ง 3 องค์ประกอบ คือ x, y, z) และสอดคล้องกับโมเมนต์ (ทั้ง 3 องค์ประกอบ คือ p_x, p_y, p_z) เราจึงสามารถศึกษาความน่าจะเป็นเพื่อหาตำแหน่งของโมเลกุลซึ่งอยู่ในช่วงระหว่าง r กับ $r + dr$ (นั่นคือองค์ประกอบของ x จะอยู่ในช่วง x กับ $x + dx$ องค์ประกอบของ y จะอยู่ในช่วง y กับ $y + dy$ และองค์ประกอบของ z จะอยู่ในช่วง z กับ $z + dz$) และโมเมนต์จะอยู่ในช่วงระหว่าง p กับ $p + dp$ (นั่นคือ องค์ประกอบโมเมนต์ของ x จะอยู่ในช่วง p_x กับ $p_x + dp_x$ องค์ประกอบโมเมนต์ของ y จะอยู่ในช่วง p_y กับ $p_y + dp_y$ และองค์ประกอบโมเมนต์ของ z จะอยู่ในช่วง p_z กับ $p_z + dp_z$) ช่วงของตำแหน่งและโมเมนต์จะเปรียบเทียบปริมาตรของ phase space ขนาด ($\text{คือ } dx dy dz dp_x dp_y dp_z$) ดังนั้นปริมาตรของ phase space ซึ่งสอดคล้องกับช่วงของ r และ p จะเป็นได้ดังนี้

$$d^3r d^3p = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

ໄດຍນີ $d^3V = dx dy dz$

$$\text{และ } d^3p = dp_x dp_y dp_z$$

จาก canonical distribution หากความน่าจะเป็นที่ไม่เลกูลจะมีตัวແண່ງອູ້ໃນຂ່າງຮະຫວ່າງ r ກັບ $r + dr$ ແລະ ໂມມເມນຕົມອູ້ໃນຂ່າງ p ກັບ $p + dp$ ຄືອ $P(r, p)d^3rd^3p$ ໄດ້ຕັ້ງນີ້

เนื่องจาก $\beta = (kT)^{-1}$ และ $p = mv$ เมื่อเรารีห์โมเลกุลเปลี่ยนจากโมเมนต์ไปเป็นความเร็ว $v = p/m$ แล้ว จะหาความน่าจะเป็นของโมเลกุลที่จะมีตำแหน่งอยู่ระหว่าง r กับ $r + dr$ และความเร็วอยู่ระหว่าง v กับ $v + dv$ ดังนั้นสมการ (8.14) จึงเขียนใหม่ได้ว่า

ความน่าจะเป็นในสมการ (8.15) เป็นการพิจารณาทำแท่งและความเร็วของโมเลกุล ได้ๆ ของก๊าซ ซึ่งเราอาจ假定ว่ามีจำนวนโมเลกุลเท่าใดที่มีความเร็วในช่วงที่กำหนดนี้ หรือถ้าเป็นก๊าซผสม เช่น ก๊าซไฮเดรียมและออกซิเจน ซึ่งมีมวลและโมเลกุลต่างกัน ก็อาจจะ假定ว่ามีจำนวนโมเลกุลเท่าใดที่มีความเร็วอยู่ในช่วงที่กำหนดให้นี้

เพื่อความสะดวก เรากำหนดโมเลกุลชนิดที่จะงดโดยให้

$f(v)d^3v$ = จำนวนโมเลกุลเฉลี่ย (ของชนิดที่เจาะจง) ในหนึ่งหน่วยปริมาตรซึ่งมีความเร็วระห่ำว่าง v กับ $v + dv$ เมื่อกำชودุมคติมี N โมเลกุลเคลื่อนที่เป็นอิสระ ไม่ทำปฏิกิริยาต่อกัน ดังนั้นจำนวนโมเลกุลเฉลี่ย $f(v)d^3v$ จะได้จากสมการ (8.15) คูณด้วย N และหารด้วยปริมาตรเล็ก ๆ (d^3r) ดังนี้

$$f(v) d^3v = \frac{N P(r, v) d^3r d^3v}{d^3r}$$

$$= \frac{N C e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2}}{d^3r} d^3r d^3v$$

$$f(v) d^3v = C e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} d^3v \quad \dots \dots \dots x 16$$

โดยมี C เป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยา และ $\beta = (kT)^{-1}$ สมการ (8.16) เรียกว่า Maxwell velocity distribution ซึ่งหาโดย Maxwell ในปี ค.ศ.1859 ความน่าจะเป็น $P(r, v)$ ในสมการ (8.15) ไม่ขึ้นกับตำแหน่ง r ของโมเลกุล และ $P(r, v)$ หรือ $f(v)$ ในสมการ (8.16) จะขึ้น

กับขนาดของความเร็ว v แต่ไม่เข้ากับทิศทาง ค่าคงที่ C หาได้จาก normalization condition

$$C \int e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} dv = n$$

n คือค่าเฉลี่ยของจำนวนโมเลกุลทั้งหมด (ที่พิจารณา) ต่อหน่วยปริมาตร ($n = N/V$)

$$C \iiint e^{-\frac{1}{2} \beta m \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right)} dv_x dv_y dv_z = n$$

$$\text{โดยมี } v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$C \iiint e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_y^2} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_z^2} dv_x dv_y dv_z = n$$

$$C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_z^2} dv_z = n$$

$$\therefore \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x = \left(\frac{\pi}{\frac{1}{2} \beta m} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore C = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}}$$

เมื่อแทนค่า C ลงในสมการ (8.16) จะได้การกระจายความเร็วของแมกซ์เวล ดังนี้

$$f(v) dv = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} dv \quad ..8.17$$

8.3.1 การกระจายองค์ประกอบของความเร็ว (distribution of velocity component)

พิจารณาองค์ประกอบของความเร็วของโมเลกุลในทิศทางเฉพาะ คือทิศทาง x ดังนั้นสิ่งที่เกี่ยวข้องคือชนิดของโมเลกุลที่กำหนดให้

ให้ $g(v_x) dv_x = \text{จำนวนโมเลกุลเฉลี่ยต่อหน่วยปริมาตรซึ่งมีองค์ประกอบของความเร็วในทิศทาง } x \text{ อญ្យในช่วงระหว่าง } v_x \text{ กับ } v_x + dv_x$

เราจะได้จำนวนโมเลกุลเฉลี่ยต่อปริมาตรโดยรวมโมเลกุลทั้งหมดซึ่งมีองค์ประกอบของความเร็วในทิศทาง x ในช่วงดังกล่าว นั่นคือ

$$g(v_x) dv_x = \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} f(v) dv$$

$$= Cf_{(v_y)}f_{(v_z)}e^{-\frac{1}{2}\beta m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}dv_xdv_ydv_z$$

$$= Ce^{-\frac{1}{2}\beta m v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta m(v_y^2 + v_z^2)} dv_y dv_z$$

C' เป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยา ซึ่งได้จากการอินทิเกรตค่าของ v_y และ v_z

$$\therefore \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = n$$

$$\therefore \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = C' \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} dv_x = n \text{ ด้วย}$$

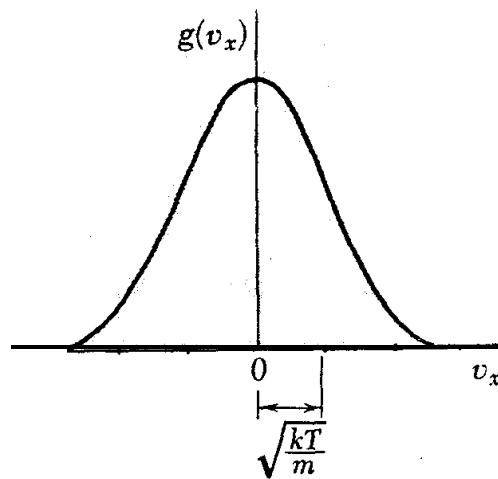
$$\therefore C' = n \left(\frac{\rho m}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore g(v_x)dv_x = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2} \beta mv_x^2} dv_x \quad \dots \dots \dots 8.19$$

สมการ (8.19) คือ การกระจายองค์ประกอบของความเร็วในทิศทาง x ซึ่งพิสูจน์ว่าองค์ประกอบของความเร็ว v_x กระจายอย่างสมมาตร ซึ่งค่าของ $v_x = 0$ และค่าเฉลี่ยขององค์ประกอบของความเร็วของโมเลกุลใด ๆ จะเท่ากับศูนย์ นั่นคือ $\bar{v}_x = 0$ ซึ่งเป็นไปตามการแจกแจงปกติ (Normal or Gaussian distribution) เมื่อ $\bar{v}_x = 0$ แสดงว่าองค์ประกอบของความเร็วในทิศทาง x ของโมเลกุลทางซ้ายจะเท่ากับทางขวา ($-v_x = +v_x$) ดังนั้นทางคณิตศาสตร์จะเขียน \bar{v}_x ได้ดังนี้

$$\bar{v}_x = \frac{1}{0} \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) v_x dv_x$$

$g(v_x)$ มีค่ามากที่สุด เมื่อ $v_x = 0$ และลดลงอย่างรวดเร็ว ขณะที่ $|v_x|$ เพิ่มขึ้นและเมื่อค่าน้อยมากเกือบตัดทิ้งได้ เมื่อ $|\beta mv_x^2| \gg 1$ นั่นคือ ถ้า $|v_x| \gg \left(\sqrt{\frac{kT}{m}}\right)$ จะได้ $g(v_x) \rightarrow 0$



รูปที่ 8.2 Maxwellian distribution of a molecular velocity component

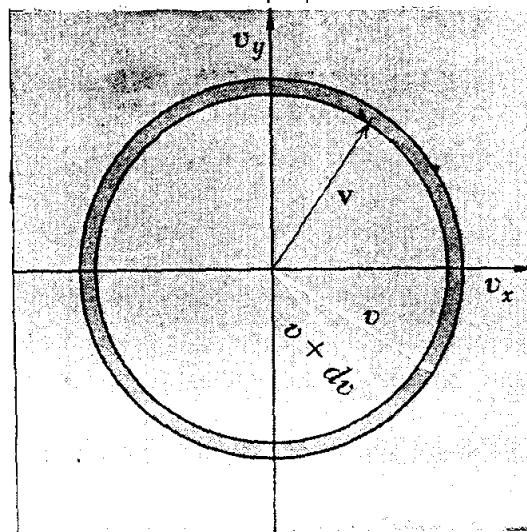
8.3.2 การกระจายความเร็วของโมเลกุล (distribution of molecular speeds)

พิจารณาชนิดของโมเลกุลที่จะเจาะจง โดยกำหนดให้

$F(v)dv$ = จำนวนโมเลกุลเฉลี่ยต่อปริมาตรที่มีความเร็ว $v \equiv |\mathbf{v}|$ ในช่วงระหว่าง v กับ $v + dv$ ซึ่งจะมีค่าเท่ากับการรวมโมเลกุลทั้งหมดที่มีความเร็วในช่วงดังกล่าว โดยไม่สนใจทิศทางของความเร็ว นั่นคือ

$$F(v)dv = f'f(v)d^3v \quad \dots\dots\dots 8.20$$

โดยที่ f' หมายถึงการอินทิเกรตในช่วง $v < |\mathbf{v}| < v + dv$



รูปที่ 8.3 spherical shell ใน velocity space

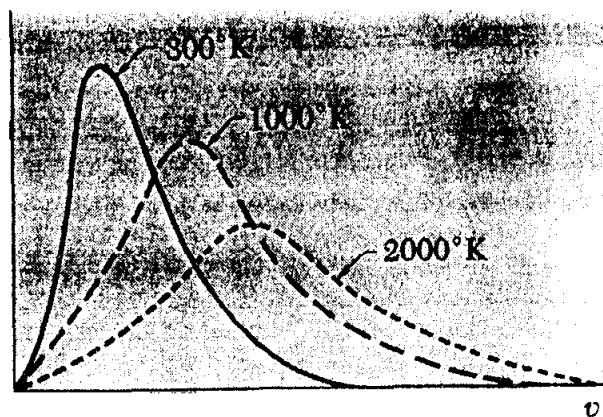
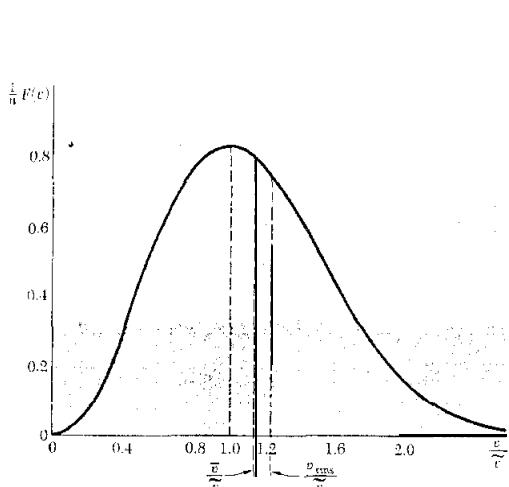
รูปที่ 8.3 เป็น spherical shell ซึ่งมีไม้เล็กลหังหมดอยู่โดยมีความเร็ว v เพื่อว่า $v < |v| < v + dv$ เวลาเดอร์ของความเร็วใน velocity space จะอยู่ใน spherical shell ซึ่งมีรัศมีวงในเป็น v และรัศมีวงนอกเป็น $v + dv$ เมื่อ dv เป็น infinitesimal และ $f(v)$ ขึ้นอยู่กับ $|v|$ ทำนั้น ดังนั้น พังค์ชัน $f(v)$ ในสมการ (8.20) จึงมีค่าเท่ากับ $f(v)$ และเอาออกเครื่องหมาย \int' ได้ ส่วน $\int' d^3v$ ที่เหลือจะเป็นปริมาตรใน velocity space ของ spherical shell ที่มีรัศมี v และความหนา dv ดังนั้นปริมาตรจริงเท่ากับพื้นที่ $4\pi v^2$ ของ shell คูณกับความหนา dv สมการ (8.20) จะกล้ายเป็น

$$\text{แทนค่า } f(v) = C e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2}$$

และ $C = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}}$ ลงในสมการ (8.21) จะได้

$$F(v)dv = 4\pi n \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\beta mv^2} v^2 dv \quad ...8.22$$

สมการ (8.22) เรียกว่า Maxwell distribution of molecular speeds จะเห็นว่าการกระจายความเร็วของแมกซ์เวลล์เป็นฟังก์ชันของ $T(\beta = 1/kT)$ และ v ขณะที่ v เพิ่มขึ้น exponential factor ลดลง แต่ปริมาตรของ phase space ที่มีไม่เลกุลอยู่จะเป็นปฏิภาคกับ v^2 และเพิ่มขึ้นทำให้ผลสุทธิ มีค่ามากที่สุด ดูรูปที่ 8.4 และ 8.5



รูปที่ 8.4 Maxwell distribution of molecular speeds

รูปที่ 8.5 Maxwell distribution of molecular speed
as a function of temperature

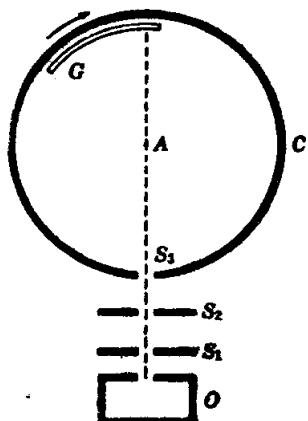
หมายเหตุ ในรูปที่ 8.4

\bar{v} คือ mean speed

\tilde{v} คือ most probable speed $[\tilde{v} = (2kT/m)^{\frac{1}{2}}]$

v_{rms} คือ root-mean-square speed $[v_{rms} = (\bar{v}^2)^{\frac{1}{2}}]$

การกระจายความเร็วของแมกซ์เวลได้รับการทดลองยืนยันว่าถูกต้องในปี ค.ศ. 1934 โดย Zartmann และ Ko เครื่องมือดังกล่าวแสดงอยู่ในรูปที่ 8.6



O คือ เตาเผา
c คือ ทรงกระบอก
G คือ แผ่นแก้ว
 S_1, S_2, S_3 คือ slits
A คือ Axis

รูปที่ 8.6 เครื่องมือของ Zartmann และ Ko

เตาเผาไว้อุ่นบิสเมล์ที่อุณหภูมิ 800°C ไม่เลกูลจะวิ่งเล็ดลอดออกจากเตาเผาผ่านเข้าไปในช่องเล็ก ๆ (slit) S_1 และ S_2 โดยใช้เวลาสั้น ๆ มีลักษณะเป็นลำ (beam) C เป็นทรงกระบอกหมุนได้รอบด้วยอัตรา 6000 รอบต่อนาทีรอบแกน A ลำไม่เลกูลจะวิ่งเข้าไปในทรงกระบอกโดยผ่านช่อง S_3 และไปตกกระทบแผ่นแก้ว G ที่ทำด้วยแก้วหรือวัสดุที่เหมาะสม เมื่อทรงกระบอกหมุนไป ลำไม่เลกูลจะวิ่งเข้าไปภายในทุกครั้งที่ S_3 ตัดลำไม่เลกูล ถ้าทรงกระบอกหมุนในทิศทางดังภาพ ไม่เลกูลที่วิ่งเร็วจะตกกระทบแผ่นแก้ว ก่อน ส่วนไม่เลกูลที่วิ่งช้ากว่าก็จะทยอยกันเข้าไปตกกระทบแผ่นแก้วทีหลัง (คือถูกกระทบแผ่นแก้วไปทางด้านซ้ายเมื่อตามลำดับ) เราสามารถทราบการกระจายความเร็วของไม่เลกูลบนแผ่นแก้วได้โดยรวมวิธีทาง microphotometer และผลจากการทดลองของ Zartmann และ Ko จะสอดคล้องกับสมการของแมกซ์เวล

8.4 ກຄມກົດອີກວິພາທີ່ຫັນ (Equipartition theorem)

ในหัวข้อนี้จะได้กล่าวถึงทฤษฎีโดยใช้การคำนวณ

พิจารณา canonical distribution ในรูปแบบ classical ซึ่งมีตัวแปรต่อเนื่องโดยเป็นฟังก์ชันของตำแหน่ง และไม่menตั้ม

พิจารณาระบบใด ๆ ที่มีตัวแปรของกต海棠 (q₁, ..., q_f) และตัวแปรของโมเมนตัม (p₁, ..., p_f) ดังนั้นความน่าจะเป็นที่จะพบระบบมีกต海棠 และโมเมนตัม จึงเป็นไปตาม canonical distribution ดังนี้

$$P(q_1, \dots, q_f) dq_1 \dots dp_f = C e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f \quad \dots \dots \dots 8.23$$

โดยมี $P(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f$ คือ ความน่าจะเป็นที่ระบบจะอยู่ที่สภาวะ (q_1, \dots, p_f) ซึ่งเป็นสภาวะที่ระบบจะอยู่ที่ตำแหน่งระหว่าง

$$\begin{aligned} q_1 &\text{ กับ } q_1 + dq_1 \\ q_2 &\text{ กับ } q_2 + dq_2 \\ \dots & \dots \\ q_f &\text{ กับ } q_f + dq_f \end{aligned}$$

และมีโภเมนคัมระหว่าง

$$p_1 \text{ กับ } p_1 + dp,$$

$$p_2 \text{ กับ } p_2 + dp_2$$

.....

$$p_f \text{ กับ } p_f + dp_f$$

ส่วนค่า c เป็นค่าคงที่หาได้จาก normalization condition

$$C = \int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f$$

เนื่องจากสมการ (8.23) เป็นพังก์ชันของตำแหน่งและโมเมนตัม ดังนั้นพลังงานของมัน ก็เป็นพังก์ชันของตัวแปรเหล่านั้นด้วย นั่นคือ

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

ชีวิตร่วมกันในรูปของ

โดยมี $E_i(p_i)$ เป็นพลังงานที่เป็นพังก์ชันของโมเมนตัมเฉลี่ย (p_i) เท่านั้น

$E'(q_1, \dots, p_f)$ เป็นพลังงานที่เป็นพังก์ชันของตำแหน่งและโมเมนตัมที่เหลือ (นอกจาก p_i)

สมการ (8.24) ถ้าจะเปรียบเทียบจะได้ว่า พลังงานทั้งหมดมีค่าเท่ากับผลรวมของพลังงานจนน์กับพลังงานศักย์ โดยมีพลังงานจนน์เป็นพังก์ชันของโมเมนตัม และพลังงานศักย์เป็นพังก์ชันของตำแหน่ง

พิจารณาระบบที่อยู่ภายใต้ภาวะสมดุลความร้อนกับแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิสัมบูรณ์ T จะหาพลังงานเฉลี่ย \bar{E}_i ได้ดังนี้

$$\bar{E}_i = \frac{\int e^{-\beta E_i(q_1, \dots, p_f)} E_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta E_i(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f} \quad \dots \dots \dots 8.25$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\int e^{-\beta(E_i + E')} E_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta(E_i + E')} dq_1 \dots dp_f} \\ &= \frac{\int e^{-\beta E_i} E_i dp_i \int' e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta E_i} dp_i \int' e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f} \end{aligned} \quad \dots \dots \dots 8.26$$

เครื่องหมาย $'$ แสดงถึงการอินทิเกรตตลอดตำแหน่งและโมเมนตัมทั้งหมด นอกจาก p_i และสามารถตัดกันได้ สมการ (8.26) จึงเหลือ

$$\bar{E}_i = \frac{\int e^{-\beta E_i} E_i dp_i}{\int e^{-\beta E_i} dp_i}$$

เขียนใหม่ได้เป็น

$$\begin{aligned} \bar{E}_i &= -\frac{\partial}{\partial \beta} (\int e^{-\beta E_i} dp_i) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln (\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E_i} dp_i) \end{aligned} \quad \dots \dots \dots 8.27$$

พิจารณาในกรณีที่พลังงาน E_i เป็นพังก์ชันกำลังสอง (quadratic function) ของ p_i ให้อยู่ในรูปของ

$$E_i = bp_i^2$$

โดยมี b เป็นค่าคงที่ แทนค่า E_i ลงในวงเล็บของอินทิเกรชัน และให้ตัวแปร $y = \beta^{\frac{1}{2}} p_i$

จะได้ดังนี้

$$\text{จาก } \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta bp_i^2} dp_i$$

$$= \beta^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta y^2} dy$$

$$\ln(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E_i} dp_i) = \ln(\beta^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta y^2} dy)$$

$$= -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta y^2} dy)$$

เทอมที่สองทางความมื้ไม่เป็นฟังก์ชันของ β ดังนั้นจะมีค่าเป็นสูญ สมการ (8.27) จึงเขียนได้ดังนี้

$$\bar{E}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta}$$

$$\therefore \bar{E}_i = \frac{1}{2} kT$$

.....8.28

สมการ (8.28) เรียกว่า ทฤษฎีอิควิพาธิชัน ของกลศาสตร์สถิติรุ่นแรก

ในทำนองเดียวกัน เราอาจเริ่มต้นด้วยพลังงาน $E_i(q_i)$ ซึ่งเป็นพลังงานที่เป็นฟังก์ชันของ ตำแหน่ง ผลที่ได้จะออกมาเหมือนกันกับที่เริ่มด้วยพลังงานที่เป็นฟังก์ชันของโมเมนตัม นั่นคือ ถ้า $E_i(q_i)$ เป็นฟังก์ชันกำลังสองของ q_i จะได้

$$\bar{E}_i = \frac{1}{2} kT \text{ เช่นกัน}$$

เนื่องจากแกน i เป็นแกนใด ๆ ที่ไม่จำกัด ดังนั้นทฤษฎีอิควิพาธิชันจึงสรุปได้ ดังนี้ ระบบใด ๆ ที่อยู่ในกลศาสตร์สถิติทุกแรก (classical statistical mechanics) และอยู่ในสถานะสมดุลที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T ทุก ๆ เทอมอิสระยกกำลังสอง (independent quadratic term) ของพลังงาน จะมีพลังงานเฉลี่ยเท่ากับ $\frac{1}{2} kT$ เสนอ

ประโยชน์ของทฤษฎีอิควิพาธิชัน มีดังต่อไปนี้

8.4.1 ความร้อนจำเพาะของก๊าซอุดมคติอะตอมเดียว (specific heat of a monatomic gas) ก๊าซอุดมคติอะตอมเดียวจะมีพลังงานของโมเลกุลเป็นพลังงานจริง ซึ่งเป็นไปตาม สมการ คือ

$$E = p^2/2m$$

$$= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

.....8.29

ในสมการพลังงานจะเห็นว่าไม่เทอมอิสระยกกำลังสองอยู่ 3 เทอม ซึ่งตามทฤษฎีอิควิพาธิชัน แล้ว ค่าเฉลี่ยของพลังงานแต่ละเทอมจะเท่ากับ $\frac{1}{2} kT$ เมื่อ T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์ของก๊าซ ดังนั้นจะได้พลังงานเฉลี่ยเป็น $\frac{3}{2} kT$ ดังนี้

เนื่องจากก้าซ 1 มอล มีจำนวนโมเลกุลเท่ากับ N_0 (Avogadro's number) ดังนั้น พลังงานเฉลี่ยของก้าซต่อมอลจึงเป็น

$$\bar{E} = N_0 \left(\frac{3}{2} kT \right) = \frac{3}{2} RT$$

เมื่อ $\frac{R}{N} = k$ หรือ $R = N_0 k$ เป็นค่าคงที่ของกําช หาความร้อนจำเพาะเมื่อปริมาตรคงที่
 (c_v) ได้เท่ากับ $\frac{3}{2} R$ ดังนี้

$$c_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R$$

8.4.2 ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเดิน (mean translation of kinetic energy) จากสมการ (8.29) จะได้ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเดินเป็น $\frac{3}{2} kT$

8.4.3 พลังงานเฉลี่ยของอนุภาคที่มีการสั่น (mean energy of the oscillator) พิจารณาอนุภาคมวล m มีการสั่นแบบชั้มเปลี่ยนรูปมนิคในหนึ่งทิศทาง (one dimension) จะได้พลังงานคือ

$$E = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} \alpha x^2 \quad \dots \dots \dots 8.31$$

ในสมการ (8.31) จะเห็นว่าเทอมแรกเป็นพลังงานจลน์ของอนุภาคซึ่งมีโมเมนตัม p_x เทอมหลังเป็นพลังงานศักย์ ซึ่งมีระยะขัด (displacement) x ของอนุภาคที่มีแรงดึงกลับ $-\alpha x$ เมื่อ α เป็นค่าคงที่ของสปริง (spring constant) สมมติว่าการสั่นของอนุภาคอยู่ใน สมดุลกับแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิ T สูงพอที่การสั่นจะอยู่ในเทอมของกลศาสตร์ยุคแรกแล้ว ค่าเฉลี่ยของพลังงานจะเป็นไปตามทฤษฎีอิควิพาธิชัน ดังนี้

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

8.4.4 ความร้อนจำเพาะของแข็ง (specific heat of solids) เรานำประไธซ์น์ของทฤษฎีอิควิพาร์ทิชันมาใช้ในการหาค่าความร้อนจำเพาะของแข็งที่มีอุณหภูมิสูงพอควร โดยพิจารณาของแข็งที่ประกอบด้วย N อะตอม ของแข็งอาจเป็นทองแดง ทอง อลูมิเนียม หรือเพชร จะมีแรงยึดระหว่างอะตอม และอะตอมจะอยู่ด้วยกันเป็นรูปผลึก ที่สภาวะสมดุลอะตอมมีการเคลื่อนไหวเล็กน้อย แรงกลับคืนที่ดำเนินการจะสมดุลระหว่างอะตอม ด้วยกันจะมีค่าใกล้เคียงเป็นปฏิกิริยาคักบะระยะอะตอม แรงกระทำของอะตอมที่ดำเนินการจะเป็น 3 มิติดองการเคลื่อนที่แบบซึมเป็นสารเคมี ดังนั้นค่าเฉลี่ยของพลังงานจึงเป็น

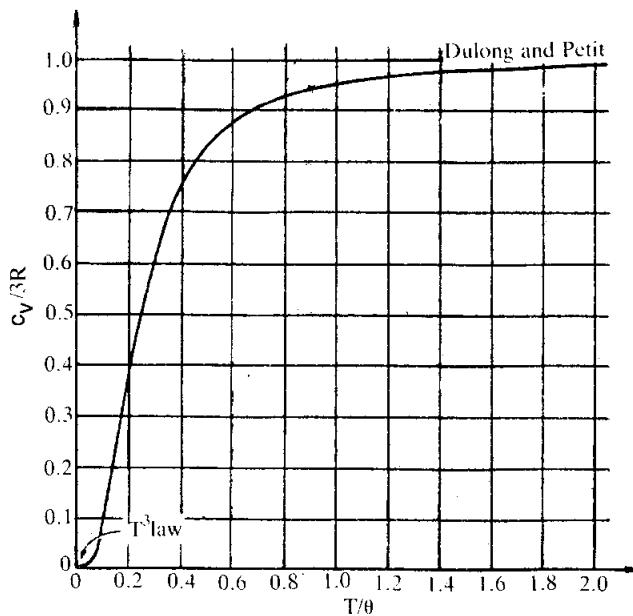
$$\bar{E} = 3kT$$

สำหรับของแข็ง 1 มอล จะมีพลังงานเฉลี่ยเป็น

$$\bar{E} = 3N_0 kT = 3RT$$

$$\therefore c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = 3R$$

ดู มีค่าประมาณ 25×10^3 จูลต่อกรัมโมล-องศา ค่านี้สอดคล้องกับค่าที่ได้จากการทดลองที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นกฎที่ได้จากการทดลองที่เรียกว่า กฎของดู隆-เพอติ ดังนั้น ที่อุณหภูมิสูงพอกว่า ของแข็งทั้งหลายจะมีความร้อนจำเพาะโมลาร์เหมือนกัน กึ่ง 3R ดังรูปที่ 8.7



รูปที่ 8.7 c_v ของของแข็ง

8.5 ฟิสิกส์สถิติเชิงควอนตัม (Quantum statistical physics)

ก่อนที่จะกล่าวถึงฟิสิกส์สถิติเชิงควอนตัม หรือฟิสิกส์สถิติยุคปัจจุบัน จะขอกล่าวถึง สถิติของแมกซ์เวล-โบลทซ์มาน ที่ใช้ไม่ได้ผลกับการทดลองบางประเภท เรายาทราบแล้ว ว่าสถิติของแมกซ์เวล-โบลทซ์มาน ใช้ได้ในช่วงที่มีอุณหภูมิสูง และใช้ได้กับระบบของ อนุภาคบางอย่างเท่านั้น ต่อไปนี้เป็นตัวอย่างที่เมื่อนำสถิติของแมกซ์เวล-โบลทซ์มานไป คำนวณแล้วจะไม่ได้ผล ซึ่งมีดังนี้

1. ความร้อนจำเพาะของของแข็งที่อุณหภูมิต่ำ จากการทดลองเรารู้ได้ค่าความร้อนจำเพาะต่อโมลของของแข็งที่มีปริมาตรคงที่มีค่าประมาณ $3R$ ที่อุณหภูมิสูง และจะมีค่าลดลงจนเป็นศูนย์ เมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้ศูนย์เคลวิน จากการคำนวณโดยใช้สูตรดังนี้

$$E = E_{ion\ core} + E_{electron\ gas}$$

$$= c_v R + \frac{3}{2} R$$

$$\therefore c_v = 4.5R$$

2. ความร้อนจำเพาะของอิเล็กตรอนอิสระในโลหะ จากการทดลองหาค่าความร้อนจำเพาะของของแข็งที่เป็นโลหะ (ต่อโมล) ที่มีปริมาตรคงที่ มีค่าประมาณ $3R$ ที่อุณหภูมิสูง และลดลงไปสู่ศูนย์ในลักษณะเป็นพังก์ชันของอุณหภูมิ T เราทราบแล้วว่า โลหะที่เป็นตัวนำจะมีอิเล็กตรอนวงนอก (valence electron) ของแต่ละอะตอมจะหลุดออกจากมาและเคลื่อนที่ไปทั่วพลังงานอย่างอิสระ เรียกว่า conduction electron หรือ free electron หรือ electron gas กับอะตอมที่เสียอิเล็กตรอนที่ เรียกว่า ion core ซึ่งจะสัมผูกับที่ในลักษณะเดียวกับอะตอมของอะโลหะ ดังนั้น พลังงานของโลหะจึงหาได้ดังนี้

$$E = E_{ion\ core} + E_{electron\ gas}$$

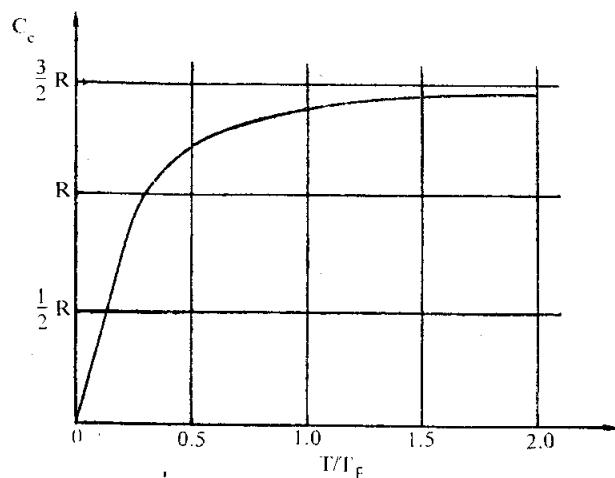
และหาความร้อนจำเพาะได้ดังนี้

$$c_v = (c_v)_{ion\ core} + (c_v)_{electron\ gas}$$

$$= 3R + \frac{3}{2} R$$

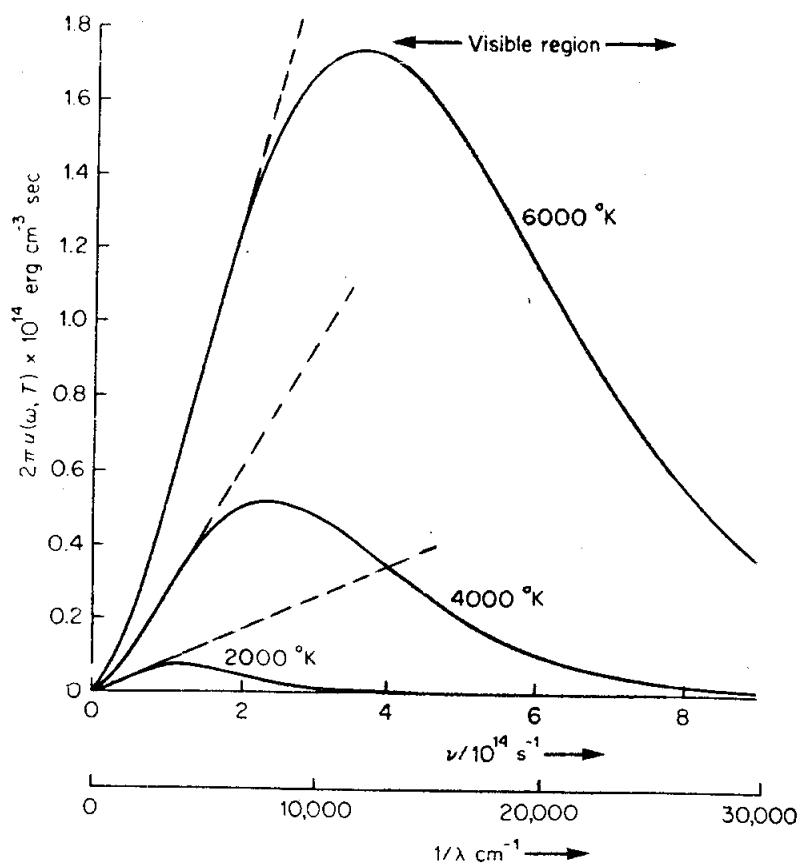
$$\therefore c_v = 4.5R$$

เมื่อใช้สูตรดังนี้ ให้ค่าความร้อนจำเพาะเท่ากับ $3R$ ดังรูปที่ 8.7 ส่วน electron gas จะทำตัวคล้ายเป็นก๊าซอะตอมเดียว ซึ่งจะให้ค่าความร้อนจำเพาะเท่ากับ $\frac{3}{2}R$ ดังรูปที่ 8.8 เมื่อรวมกันแล้วจะหาค่าความร้อนจำเพาะของอิเล็กตรอนอิสระในโลหะ (ต่อโมล) ได้เท่ากับ $4.5R$ ซึ่งจะเห็นได้ว่า สูตรดังนี้ไม่สามารถใช้กับระบบของอิเล็กตรอนอิสระได้



รูปที่ 8.8 heat capacity of an electron gas

3. การกระจายพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า



รูปที่ 8.9 การกระจายพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของ Planck (เส้นทึบ) และของ Maxwell-Boltzmann (เส้นประ)

ในรูปเป็นการทดลองของ Planck ซึ่งเป็นการกระจายพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจะทำตัวคล้ายอนุภาค มีลักษณะเป็นเม็ด ๆ เรียกว่า ก๊าซโฟตอน (photon gas) พลังงานของโฟตอนจะเป็นปฏิภาคกับความถี่ (frequency) โดยจะมีค่าเพิ่มขึ้นจากศูนย์ที่ความถี่ศูนย์ แล้วค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนได้ค่ามากที่สุดค่าหนึ่ง (เปลี่ยนไปแล้วแต่อุณหภูมิ) แล้วจะค่อย ๆ ลดลงเมื่อความถี่มากขึ้น พลังงานของโฟตอนจะเท่ากับ $h\nu$ เมื่อ ν เป็นค่าคงที่ของ Planck และ ν (อ่านว่า กะบ) เป็นความถี่ของโฟตอน เมื่อใช้สูตรของแมกซ์เวล-โบลทซ์มานพบว่า โฟตอนจะมีค่ามากขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น แสดงว่าการกระจายของพลังงานมีลักษณะที่ว่าพลังงานจะมีค่ามากขึ้นไปตามความถี่ที่เพิ่มขึ้น (ดังรูปประ) ซึ่งผิดไปจากที่ Planck ได้ทดลอง

ตัวอย่างทั้งสามที่ยกมาแสดงให้เห็นนั้น บ่งบอกถึงความผิดพลาดเมื่อใช้สูตรของแมกซ์เวล-โบลทซ์มาน ต่อมาได้มีการแก้ไขให้ถูกต้องโดยใช้สูตรเชิงคณิตต้ม ข้อแตกต่างที่สำคัญระหว่างสูตรดั้งเดิมและสูตรปัจจุบันอยู่ที่วิธีกำหนดสภาวะจุลภาคและการนับจำนวนสภาวะจุลภาค เพื่อที่จะได้สภาวะมหภาคที่แน่นอน สูตรเชิงคณิตต้มจะนับสูตรของแมกซ์เวล-โบลทซ์มานเข้าไว้ด้วย ซึ่งเป็นกรณีจำกัด (limiting case) เมื่อความหนาแน่นของ phase points ใน phase space มีค่าน้อยมาก

ในหัวข้อต่อไปนี้จะได้กล่าวถึงสูตรเชิงคณิตต้ม 2 สูตรด้วยกัน คือ สูตรของโบนเซ-ไอ้นส์ไตน์ (Bose-Einstein Statistics) ซึ่งใช้กับระบบโฟตอนและโมเลกุลของก๊าซ กับสูตรของเฟอร์มิ-ดิ랙 (Fermi-Dirac Statistics) ที่ใช้กับระบบก๊าซอิเล็กตรอนในโลหะ

8.5.1 สูตรของโบนเซ-ไอ้นส์ไตน์ จากสูตรของ Maxwell-Boltzmann ที่ได้กล่าวมาแล้ว เราแบ่งระบบออกเป็นเซลล์เล็ก ๆ ที่มีปริมาตร $H = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ และสภาวะมหภาคระบุได้ด้วยการนับจำนวนโมเลกุลในแต่ละเซลล์ การหา Ω (Thermodynamic probability หรือ number of microstates) ทำได้โดยการนับจำนวนสภาวะจุลภาคทั้งหมดของแต่ละสภาวะมหภาคนั้น ๆ โดยคำนึงถึงหลักที่ว่าสามารถทราบถึงตำแหน่ง (position) และโมเมนตัม (momentum) ของแต่ละโมเลกุลพร้อม ๆ กัน หรือโมเลกุลที่ต่างกันได้โดยแทนด้วยอักษร a, b, c, \dots

สำหรับสูตรของโบนเซ-ไอ้นส์ไตน์ อนุภาคของโมเลกุลที่จะเป็นจุดใน phase space ไม่สามารถวัดได้ถูกต้องแน่นอน ทั้งตำแหน่งและโมเมนตัม ซึ่งหลักการนี้เรียกว่า Heisenberg uncertainty principle ($\Delta p \Delta x \approx h$ โดยมี Δx แทนตำแหน่ง Δp แทนโมเมนตัม h คือค่าคงที่ของ Planck = 6.6237×10^{-34} Joule-sec) นั่นคือ ถ้าใน phase space เราใช้จุดแทนตำแหน่ง และโมเมนตัมแล้ว ไม่ว่าอนุภาคจะอยู่ที่ใดก็ตาม จุดนี้จะอยู่ใน phase space ซึ่งมีปริมาตรเล็ก ๆ เป็น h^3 ปริมาตรเล็ก ๆ h^3 นี้เรียกว่า compartment ซึ่งเป็นเซลล์หนึ่งของปริมาตร H

$$\therefore n = H/h^3$$

n គីវាំងនុវងទៅការណែនាំ

จากการกำหนดสภาวะจุลภาคแบบใหม่และการนับ ทำให้ได้สมการของความนำจะเป็นของสถิติของไปเช่-ไอันส์คาน์ ดังนี้

โดยมี P_r = ความน่าจะเป็นที่อนุมัติจะอยู่ที่ส่วน率 r

$B = \text{ค่าคงที่หาได้จาก normalization condition}$

สมการ (8.32) คือ สถิติของโบโซ่-ไอ้นล์สไตน์ ซึ่งใช้กับระบบโฟตตอนและไม่เลกูลของก้าว
สถิติของแมกซ์เวลล์-โนลท์มาน

$$P_r = \frac{1}{\beta E_r}$$

เมื่อนำสติชองโบเช่-ไอน์สไตน์ และสติชองแมกซ์เวล-โบลท์มานมาปรียบเทียบกันแล้วจะเห็นว่าต่างกันที่ $e^{\beta E}$ เพราะสติชองโบเช่-ไอน์สไตน์มีค่า - 1 อย่างด้วย (ไม่คิดค่าคงที่ B)

สำหรับระบบที่มีจำนวนจุดในแต่ละเซลล์ของ phase space น้อยกว่า compartment (h^3) และ P_i จะมีค่าน้อยกว่า 1 นั่นคือ $(Be^{\beta E_i} - 1)$ - มีค่ามากกว่า 1 หากหลายจุดสามารถตัด 1 ทิ้งไปได้กรีดเขียนนี้สอดคล้องโนนเช่น- ไอ้น้ำในเกจกลายเป็นสอดคล้องแมกน์เวล- โนลท์มานลักษณะของระบบพื้นที่ ระบบที่มีอิน García ไม่เล็กของก้าวมีอนุภูมิสง (ความหนาแน่นต่อ)

8.5.2 สถิติของเฟอร์นิ-ดิแรก ใช้กับระบบของก้าซอเล็กตรอนของโลหะ จะเห็นความแตกต่างจากสถิติทั้ง 2 แบบที่กล่าวมาแล้ว โดยต้องเอาหลักการของเพาลี (Pauli exclusion principle) มาใช้กับก้าซอเล็กตรอน ซึ่งกล่าวว่าที่สภาวะต่าง ๆ ของอิเล็กตรอนเหล่านี้จะมีอิเล็กตรอนได้เพียง 2 ตัว หรือกล่าวถึงการจัดของอิเล็กตรอนในอะตอม หลักการนี้กล่าวว่า อิเล็กตรอน 2 ตัวจะอยู่ที่สภาวะเดียวกันไม่ได้ ดังนั้น ความน่าจะเป็นของสถิติของเฟอร์นิ-ดิแรกจะเป็น

สมการ (8.33) คือ สมบูรณ์ของฟอร์มิ-ดีเรค

สถิติของเพอร์มิ-ดิเรค นำไปใช้ในการหาค่าความร้อนจำเพาะของก๊าซอิเล็กตรอนได้ถูกต้องตรงกับการทดลอง

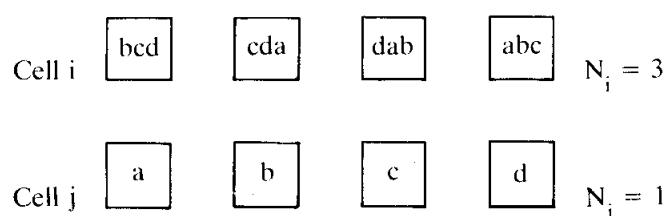
สรุปคุณลักษณะของสถิติทั้ง 3 แบบ ดังตารางที่ 8.1

ตารางที่ 8.1 คุณลักษณะของกลศาสตร์สต็อก

Statistics	Types of particles	No of Particles per Quantum State
Maxwell-Boltzmann (MB)	Distinguishable	Any number
Bose-Einstein (BE)	Indistinguishable	Any number
Fermi-Dirac (FD)	Indistinguishable	One

8.5.3 การหา Thermodynamic probability of the macrostate (Ω) จากสถิติทั้ง 3 แบบ

1. Maxwell-Boltzmann Statistics สมมติว่ามี 2 เซลล์อยู่ใน phase space คือ Cell i และ Cell j และมี 4 phase points ซึ่งแทนด้วยอักษร a, b, c, d โดยมี N_i และ N_j แทนจำนวน phase points ในเซลล์ต่างกัน ถ้า $N_i = 3$ อยู่ใน Cell i และ $N_j = 1$ อยู่ใน Cell j จะได้สภาวะจุลภาค (microstate) 4 แบบ ดังรูป



การจัดแบบนี้จะได้จำนวนของ permutation = $N!$

ดังนั้นอักษร 4 ตัว a, b, c, d จะได้ = $4! = 24$

ใน Cell i มีอักษร 3 ตัว จะได้ = $3! = 6$

ใน Cell j มีอักษร 1 ตัว จะได้ = $1! = 1$

$$\therefore \text{microstate} = \frac{24}{6} = 4 \text{ แบบ}$$

ถ้าใน phase space มี N phase points ซึ่งอยู่ใน Cell ที่มากกว่าหนึ่งเซลล์แล้ว จะหาจำนวนสภาวะจุลภาค Ω (number of microstates) ซึ่งจะสอดคล้องกับสภาวะมหภาคที่กำหนดให้ได้ดังนี้

$$\Omega = \frac{N!}{\prod N_i!}$$

ก) เป็นผลคูณของเทอมที่ตามมา

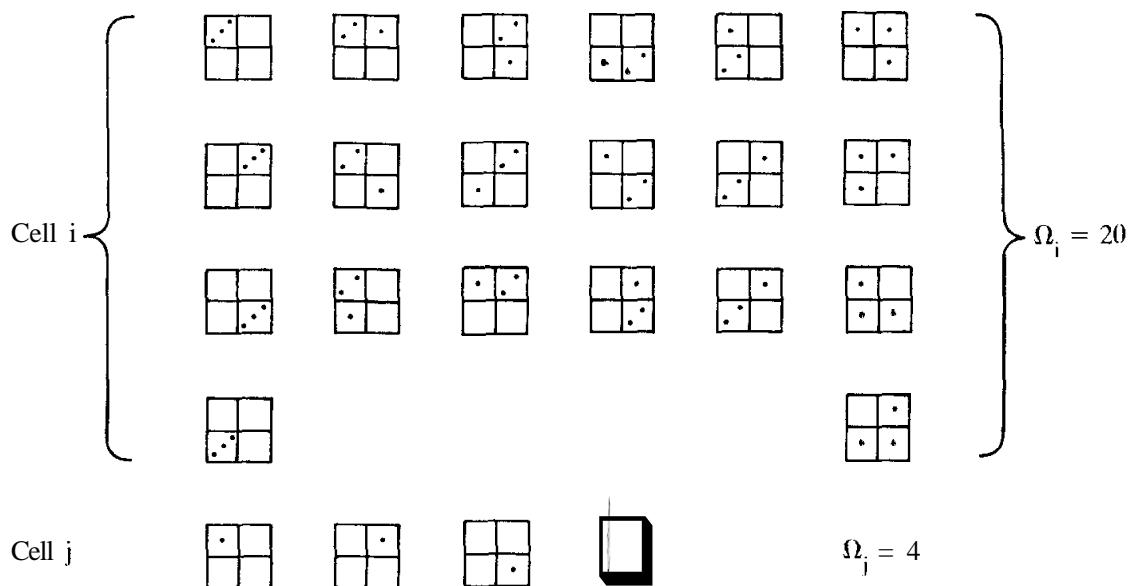
เมื่อ

$$N_i = 3, N_j = 1$$

$$\Omega = \frac{4!}{3!1!} = 4$$

จะได้ macrostate 1 แบบ และ microstates = 4 แบบ

2. **Bose-Einstein Statistics** ใช้ตัวอย่างเดียวกันกับสถิติของ Maxwell-Boltzmann โดยใช้จุด (phase points) แทนอัកชร แต่ละเซลล์แบ่งออกเป็น 4 compartments Cell i มี 3 จุด และ Cell j มี 1 จุด จัดรูปได้ดังนี้



ตามรูปจะเห็นว่า ใน Cell i phase points 3 จุด จัดเรียงตัวอยู่ใน compartment ได้ 20 แบบ และ Cell j จะได้ 4 แบบ ถ้า Ω_i และ Ω_j แทน thermodynamic probability ของแต่ละ Cell จะได้

$$\Omega_i = 20$$

$$\text{และ } \Omega_j = 4$$

$$\text{ดังนั้น } \Omega = \Omega_i \Omega_j = 20 \times 4 = 80$$

เขียนเป็นสูตรได้ว่า

$$\Omega = \prod \Omega_i = \frac{\prod (N + N_i - 1)!}{(N - 1)! N_i!}$$

จากรูปจะได้ว่า $N = 4$, $N_i = 3$, $N_j = 1$

$$\begin{aligned} \therefore \Omega_i &= \frac{(N + N_i - 1)!}{(N - 1)! N_i!} \\ &= \frac{(4 + 3 - 1)!}{(4 - 1)! 3!} \end{aligned}$$

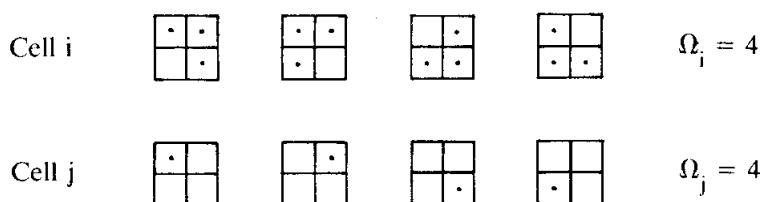
$$= \frac{6!}{3!3!} \\ = 20$$

$$\Omega_j = \frac{(4(4+1)!)!}{1!1!}$$

$$= \frac{4!}{3!1!} \\ = 4$$

$$\therefore \Omega_{\text{ทั้งหมด}} = 20 \times 4 = 80$$

3. Fermi-Dirac Statistics ใช้ตัวอย่างเมื่อนกับตัวอย่างของสถิติ Bose-Einstein ระบบแบ่งออกเป็น 2 เซลล์ คือ Cell i และ Cell j โดยแต่ละเซลล์แบ่งเป็น 4 compartments และให้ phase point ของ Cell i อยู่ได้ 1 จุด ในแต่ละ compartment เท่านั้น จัดรูปได้ดังนี้



$N_i = 3, N_j = 1$ ในหนึ่ง compartment จะมีจุดได้เพียง 1 จุดเท่านั้น ในการจัดรูป จะได้ $\Omega_i = 4$ และ $\Omega_j = 4$ ดังนั้น $\Omega_{\text{ทั้งหมด}} = \Omega_i \Omega_j = 4 \times 4 = 16$

เขียนเป็นสูตรได้

$$\Omega = \prod \Omega_i = \frac{N!}{N_i!(N - N_i)!}$$

ในตัวอย่าง $N_i = 3, N_j = 1, N = 4$ จะได้

$$\Omega_i = \frac{4!}{3!1!} = 4$$

$$\Omega_j = \frac{4!}{1!3!} = 4$$

$$\therefore \Omega = 4 \times 4 = 16$$

จากสถิติทั้ง 3 แบบ จะได้จำนวนสภาวะจุลภาคดังนี้

Statistics	Thermodynamic Probability of the macrostate (Ω)
Maxwell-Boltzmann	4
Bose-Einstein	80
Fermi-Dirac	16

ดังนั้นจะเห็นว่า สถิติยุคแรก (Classical Statistics) และสถิติยุคปัจจุบัน (Quantum Statistics) จะต่างกันที่การนับจำนวนสภาวะจุลภาค (Ω) หรือมองในด้านพลังงานจะได้ว่า สถิติยุคแรกคิดว่าพลังงานของอนุภาคของระบบเป็นแบบต่อเนื่อง ส่วนสถิติยุคปัจจุบัน คิดว่าพลังงานของอนุภาคของระบบไม่ต่อเนื่อง (discrete) หรือเป็นเม็ด (quanta)

สรุป

ผลลัพธ์นี้จะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ $\frac{3}{2} kT$ และจะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ การหาสมการสภาวะของกําช อุดมคติ จะได้ $pV = NkT$ ซึ่งจะเหมือนกับที่หาได้จากอุณหภูมิศาสตร์และทฤษฎีจลน์ของกําช ปริมาตรของ phase space ซึ่งสอดคล้องกับตัวแหน่งและโมเมนตัม จะมีค่าเป็น $d^3r d^3p = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ การหาการกระจายความเร็วของแมกซ์เวล จะได้ $f(v) d^3v = n \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2} \beta mv^2} d^3v$ ส่วนการกระจายองค์ประกอบของความเร็วในทิศทางเดียว จะได้ $g(v_x) dv_x = n \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2} \beta mv_x^2} dv_x$ และการกระจายความเร็วของโมเลกุล จะได้ $F(v) dv = 4\pi n \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2} \beta mv^2} v^2 dv$ ซึ่งจะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ สัมบูรณ์ T Zartmann และ Ko เป็นผู้ทดลองว่าการกระจายความเร็วของแมกซ์เวลถูกต้อง การหาทฤษฎีอิควิพาราทิชันโดยพิจารณา canonical distribution ในรูปแบบ classical ซึ่งตัวแปรต่อเนื่องเป็นฟังก์ชันของตัวแหน่งและโมเมนตัม จะได้ผลลัพธ์ $= \frac{1}{2} kT$ ประยุกต์ของทฤษฎีนี้นำไปหาความจุความร้อนของกําช อุดมคติประเทอระตอมเดียว จะได้เท่ากับ $\frac{3}{2} R$ ค่าเฉลี่ยของผลลัพธ์นี้ตามเส้น จะได้ $\frac{3}{2} kT$ ผลลัพธ์นี้จะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิที่มีการสัมภានในทิศทางเดียว จะเท่ากับ kT และหาความร้อนจำเพาะของแข็งที่ปริมาตรคงที่ ได้เท่ากับ $3R$ ซึ่งรู้จักกันในกฎหมายดูล่องและเปอตี้ ก่อนที่จะหาพิสิกส์สถิติเชิงคณิตตั้ม ได้กล่าวถึงสถิติของแมกซ์เวล-โบลทซ์มานที่ใช้ไม่ได้ผลกับการทดลองบางประเภท เช่น การหาความร้อนจำเพาะของแข็งที่อุณหภูมิต่ำ หรือความร้อนจำเพาะของอิเล็กตรอนอิสระในโลหะ หรือการกระจายผลลัพธ์ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า พิสิกส์สถิติเชิงคณิตตั้ม 2 รูปแบบ คือ สถิติของโนนเซ่-ไอ昂ส์ไตน์ ซึ่งเกี่ยวข้องกับระบบไฟฟ้าและโมเลกุลกําช กับสถิติของเฟอร์มิ-ดิแรค ซึ่งเกี่ยวกับระบบอิเล็กตรอนในโลหะ การหา Thermodynamic probability of the macrostate (Ω) ทั้ง 3 สถิติ จะเห็นความแตกต่างกัน ซึ่งสถิติของโนนเซ่-ไอ昂ส์ไตน์ จะให้ค่า Ω มากที่สุด สถิติยุคแรกต่างกับสถิติยุคปัจจุบันที่การนับจำนวนสภาวะจุลภาคและผลลัพธ์ในยุคแรก เป็นแบบต่อเนื่อง ซึ่งผลลัพธ์ในยุคปัจจุบันเป็นแบบ quanta ไม่ต่อเนื่อง