บทที่ 8
การประยุกต์หลักสถิติของแมกซ์เวล-โบลทซ์มาน
(Applied Maxwell - Boltzamann Statistics)

8.1 สารแม่เหล็ก (Paramagnetism)

สารแม่เหล็กหมายถึง สารที่สามารถทำให้เป็นแม่เหล็กได้ สารใดก็ตามจะถือว่าเป็นสารแม่เหล็กก็ต่อเมื่อสารนั้นมีคุณสมบัติเป็นแม่เหล็กคือการเป็นแม่เหล็กและขึ้นอยู่กับโมเมนแม่เหล็กของแต่ละอนุภาค

ในหัวข้อนี้เราจะนำเอา Canonical distribution $P_r = C\,e^{-\beta E_r}$ มาประยุกต์ใช้กับคุณสมบัติของแม่เหล็ก ซึ่งจะคำนึงถึงจำนวนอะตอมของแม่เหล็กต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (ซึ่งกำหนดเป็น N = Magnetic atom per unit volume) และอยู่ในอิทธิพลของสนามแม่เหล็ก B และนำมาหาค่าโมเมนแม่เหล็กโดยเฉลี่ย ($\bar{\mu}$) ซึ่งสัมพันธ์กับค่า Magnetization (M_o) และค่า Magnetic susceptibility (χ) ของสาร

เพื่อให้การพิจารณาง่ายเข้าเราจะกำหนดอะตอมแม่เหล็กซึ่งมี Spin $\frac{1}{2}$ มีค่าโมเมนแม่เหล็ก (μ_o) มีทิศทางขึ้น (ทิศเดียวกับสนามแม่เหล็ก B) มีค่าเป็น $+\mu_o$ และเป็น $-\mu_o$ เมื่อมีทิศลง (ตรงข้ามกับสนามแม่เหล็ก B) สมมุติให้อะตอมแม่เหล็กมีค่าอุณหภูมิสัมบูรณ์เป็น T และแต่ละอะตอมมีแรงกระทำต่อกันน้อยมาก จนไม่อาจจะคำนึงถึง ดังนั้นเราจึงพิจารณาอะตอมแม่เหล็กอย่างง่ายๆ ของระบบเล็กๆ ซึ่งเกี่ยวข้องกับแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิสัมบูรณ์เป็น T ด้วย

พิจารณาอะตอมที่มีโมเมนแม่เหล็ก 2 ค่า คือค่าที่สภาวะที่เป็น + (ทิศทางขึ้น) และสภาวะที่เป็น -(ทิศทางลง)

<u>สภาวะที่เป็น +</u>

อะตอมโมเมนแม่เหล็กขนานกับทิศของสนามแม่เหล็ก B ดังนั้นค่าของพลังงานของอะตอม

$$E_+ = -\mu_o B$$

จากสมการ Carnonical distribution (7.44)

$$P_r = C.e^{-BE_r}$$

ดังนั้น

$$P_+ = C.e^{\beta\mu_0 B} \qquad \text{-----------------(8.1)}$$

ในสภาวะที่เป็น + นี้จะเห็นว่า พลังงานที่ได้จะมีค่าต่ำ และอะตอมต่างๆ ก็จะพบอยู่ในสภาวะนี้มาก

<u>สภาวะที่เป็น -</u>

อะตอมโมเมนแม่เหล็กมีทิศตรงข้ามกับทิศของสนามแม่เหล็ก B และค่าของพลังงานของอะตอม $E_- = \mu_0 B$

จาก $$P_r = C.e^{-BE_r}$$

ดังนั้น

$$P_- = C.e^{-\beta\mu_0 B} \qquad \text{-----------------(8.2)}$$

ในสภาวะที่เป็น - นี้จะเห็นว่าพลังงานมีค่าสูง และส่วนมากจะพบว่าไม่สามารถพบว่ามีอะตอมอยู่ในสภาวะนี้มากนัก นั่นคือมีอะตอมอยู่ในสภาวะนี้น้อย

จาก Normalization Condition

$$\Sigma_r P_r = 1$$

$$P_+ + P_- = C\, e^{\beta\mu_0 B} + C\, e^{-\beta\mu_0 B} = 1$$

$$c = \frac{1}{(e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B})}$$

ถ้าสมมุติให้ w เป็นคุณสมบัติของโมเมนแม่เหล็ก ซึ่ง

$$w = \beta\mu_o B = \frac{\mu_o B}{kT} \qquad \text{---------- 8.3}$$

การหาค่าโมเมนแม่เหล็กโดยเฉลี่ย ($\bar{\mu}$) สามารถหาได้ดังนี้

$$\bar{\mu} = P_+(\mu_o)+P_-(-\mu_o)$$

$$\bar{\mu} = \mu_o \frac{e^w - e^{-w}}{e^w + e^{-w}} \qquad \text{----------------(8.4)}$$

หรือ

$$\bar{\mu} = \mu_o \tanh w \qquad \text{----------------(8.5}$$

เมื่อ

$$\tanh w = \frac{e^w - e^{-w}}{e^w + e^{-w}} \qquad \text{----------------(8.6}$$

ใช้ exponential function (e) และพิจารณาคุณสมบัติของ w จะทำให้สามารถหาค่า $\bar{\mu}$ ได้ดังนี้

ถ้า w << 1 (แสดงว่า T มากหรือเป็นการใช้อุณหภูมิสูงๆ) จากสมการ (8.6) จะได้

$$\tanh w = \frac{(1+w+---)-(1-w-----}{2} = w$$

ดังนั้น $\tanh w = w$ --------------(8.7)

ถ้า w >> 1 (แสดงว่า T น้อย หรือเป็นการใช้อุณหภูมิต่ำ) จะได้

$$\tanh w = 1 \qquad \text{--------------(8.8)}$$

แทนค่า tanhw ลงในสมการ (8.5) จะได้ทั้งอุณหภูมิสูงและต่ำดังนี้

สำหรับอุณหภูมิสูง ค่าโมเมนแม่เหล็กโดยเฉลี่ย ($\bar{\mu}$) จะเป็น

$$\bar{\mu} = \mu_o w = \frac{\mu_o^2 B}{kT} \qquad \text{------(8.9)}$$

และสำหรับอุณหภูมิต่ำ จะได้

$$\bar{\mu} = \mu_o \qquad \text{------(8.10)}$$

ความสัมพันธ์ระหว่าง Magnetization กันโมเมนแม่เหล็กเฉลี่ย เป็นดังนี้

$$\bar{M}_o = N_o \bar{\mu} \qquad \text{------(8.11)}$$

ดังนั้นสำหรับอุณหภูมิสูงจะได้

$$\bar{M}_o = M_o \frac{\mu_o^2 B}{kT}$$

$$\bar{M}_o = \frac{N_o \mu_o^2}{kT} .B$$

หรือ

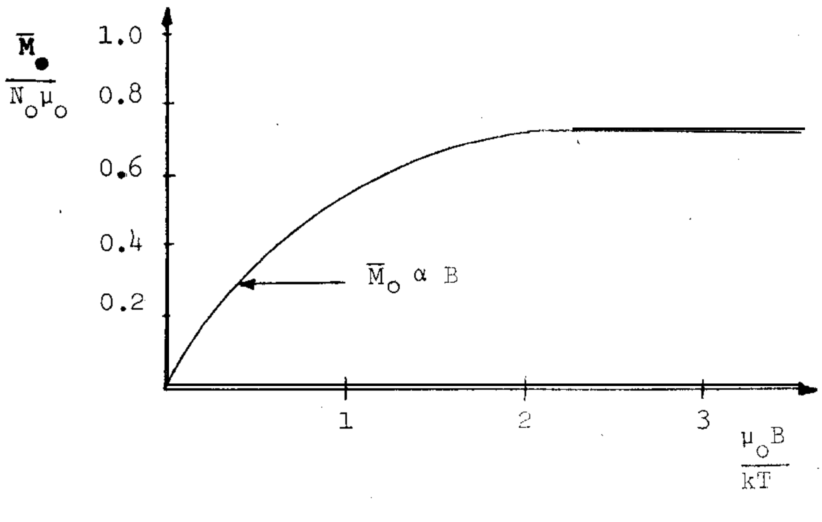
$$\bar{M}_o = \chi B \qquad \text{------(8.12)}$$

เมื่อ $\chi = \dfrac{N_o \mu_o^2}{kT}$ และจะเห็นว่า $\chi \propto \dfrac{1}{T}$ ซึ่งเป็นไปตาม Curie's law

และสำหรับอุณหภูมิต่ำจะได้

$$\bar{M}_o = N_o \mu_o \qquad \text{------(8.13)}$$

จะเห็นว่า $\bar{M}_o$ เป็นค่า Maximum และไม่ขึ้นกับ $\vec{B}$ และ T เลย



รูปที่ 8.1 แสดงค่า $\bar{M}_o$ ขึ้นกับสนามแม่เหล็ก $\vec{B}$ กับ T ในกรณีที่มีแรงกระทำต่อกันน้อยมาก

8.2 พลังงานเฉลี่ยของก๊าซอุดมคติ (Mean energy of an ideal gas)

พิจารณาก๊าซจำนวน N โมเลกุล แต่ละตัวมีมวล m บรรจุอยู่ภายในภาชนะที่มีความยาว L_x, L_y และ L_z สมมุติว่าก๊าซนี้เจือจางทำให้ค่าเฉลี่ยระว่างโมเลกุลมีค่ามากและให้ก๊าซอยู่ในสภาวะสมดุลย์และมีอุณหภูมิสสัมบูรณ์ T และระบบนี้ทำปฏิกิริยากับสิ่งแวดล้อมที่มีอุณหภูมิ T ถ้าโมเลกุลของระบบมีสภาวะทางควันตัมเป็น r มีพลังงานเป็น E_r ดังนั้นจาก Canonical distribution $P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$ เราสามารถจะนำไปใช้ในการหาพลังงานเฉลี่ยของก๊าซอุดมคติดังกล่าวได้

สำหรับก๊าซที่เป็นอะตอมเดี่ยว(monatomic gas) เช่น ก๊าซฮีเลียม หรือก๊าซอาร์กอนซึ่งแต่ละโมเลกุลประกอบด้วย 1 อะตอม พลังงานของแต่ละโมเลกุลจะอยู่ในรูปของพลังงานจลน์ และมีสภาวะทางควันตัมเป็น r และเกี่ยวข้องกับค่าของจำนวนทางควันตัม (Quantum number) n_x, n_y และ n_z มีค่าของพลังงานเป็นไปตามสมการ (7.26) ดังนี้

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

ถ้าโมเลกุลของก๊าซมีความน่าจะเป็น P_r อยู่ในสภาวะ r และมีพลังงาน E_r เราจะหาพลังงานเฉลี่ย ($\bar{E}$) ได้โดยอาศัยนิยามของค่าเฉลี่ยได้ดังต่อไปนี้

จากนิยามของค่าเฉลี่ย

$$\bar{u} = \sum_r P_r u_r$$

ดังนั้น

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r$$

หรือ

$$\bar{E} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} \cdot E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \qquad \text{---------------(8.14)}$$

เราพิจารณาเฉพาะเศษของสมการ (8.14) ดังต่อไปนี้

$$\sum_r e^{-\beta E_r} . E_r = -\sum_r \frac{\partial}{\partial\beta} (e^{-\beta E_r})$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta} (\sum_r e^{-\beta E_r})$$

นำค่าที่ได้ไปแทนในสมการ (8.14) และแทน Partition function $(Z) = \sum_r e^{-\beta E_r}$

$$\bar{E} = -\frac{\frac{\partial}{\partial\beta} Z}{Z} = \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial\beta}$$

หรือ

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \qquad \text{------------------} (8.15)$$

จากนิยามของ partition function ของโมเลกุล

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

หรือ

$$z = Z_x . Z_y . Z_z = \sum_x . \sum_y . \sum_z , e^{\beta \frac{h^2 \Pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)} \qquad \text{---------------} (8.16)$$

เขียนแยกได้ดังนี้

$$Z_x = \sum_x e^{-\beta \left(\frac{h^2 \Pi^2}{2m} . \frac{n_x^2}{L_x^2} \right)}$$

$$Z_Y = \sum_y e^{-\beta \left(\frac{h^2 \Pi^2}{2m} . \frac{n_x^2}{L_y^2} \right)}$$

$$Z_z = \sum_z e^{-\beta \left(\frac{h^2 \Pi^2}{2m} . \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)}$$

จากการอินทิเกรด Z , Z และ Z จะได้ว่า

$$Z_x = b.\frac{L_x}{\beta^{\frac{1}{2}}}$$

$$Z_y = b.\frac{L_y}{\beta^{\frac{1}{2}}}$$

$$Z_z = b.\frac{L_z}{\beta^{4}}$$

เมื่อ b เป็นค่าคงที่ และจากสมการ (8.16) จะได้ว่า

$$Z = b^3.\frac{L_x.L_y.L_z}{\beta^{\frac{1}{2}}}$$

หรือ

$$Z = b^3.\frac{V}{\beta^{3/2}} \qquad \text{----------------(8.17)}$$

ใช้ iogarithaa กับสมการ (8.17) จะได้

$$\ln Z = 3\ \ln b\ t\ \ln V - \frac{3}{2}\ \ln\beta \qquad \text{----------------(8.18)}$$

จากสมการ (8.15) กับ (8.18) จะได้

$$\bar{E} = -\left(-\frac{3}{2}.\frac{1}{\beta}\right) = \frac{3}{2}\left(\frac{1}{\beta}\right)$$

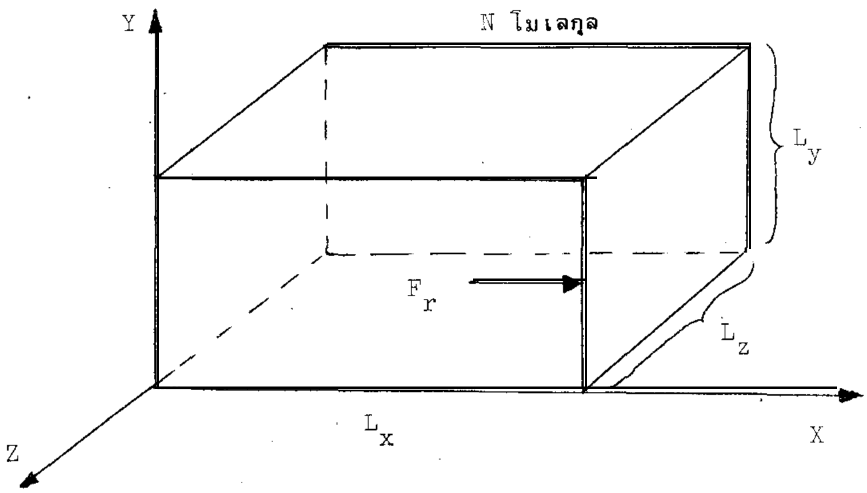
$$E = \frac{3}{2}kT \qquad \text{—————— (8.19)}$$

พิจารณาสมการ (8.19) สรุปได้ว่า

"สำหรับก๊าซอุดมคติอะตอมเดี่ยวค่าพลังงงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลไม่ขึ้นกับขนาดของภาชนะเลย แต่จะขึ้นอยู่กับค่าอุณหภูมิสัมบูรณ์ T"

8.3 <u>ความกดดันเฉลี่ยของก๊าซอุดมคติ</u> (Mean Pressure of an ideal gas)

พิจารณาก๊าซอุดมคติที่บรรจุภายในภาชนะ V (ซึ่ง $V = L_x.L_y.L_z$)ให้ F เป็นแรงกระทำของโมเลกุลในทิศทาง x (ซึ่ง $x = L_x$) เมื่อก๊าซอยู่ในสภาวะทางควันตัม r และมีพลังงานเป็น E_r แรงกระทำในสภาวะนี้จึงเป็น F_r ดังรูปที่ 8.2



รูปที่ 8.2

งานที่เกิดขึ้นเมื่อมีแรง F_r กระทำกับโมเลกุลให้เคลื่อนที่ให้ระยะทาง dL_x จะมีค่าเท่ากับพลังงานที่ลดลง ($-dE_r$) ดังนั้นจะได้ว่า

$$F_r . dL_x = - dE_r$$

$$\therefore \quad F_r = -\left(\frac{\partial E_r}{\partial L_x}\right) \qquad \text{------------------(8.20)}$$

จากนิยามของค่าเฉลี่ยจะได้

$$\bar{F} = \sum_r P_r F_r = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} . F_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

จากสมการ (8.20) จะได้

$$\bar{F} = \frac{\sum_r e^{-E_r}\left(-\frac{E_r}{L_x}\right)}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \qquad \text{------------------(8.21)}$$

พิจารณาเศษของสมการ (8.21) ดังนี้

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

$$= \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial}{\partial L_x} \sum_r e^{-\beta E_r}$$

แทนค่าที่ได้และ partition function (Z) ลงในสมการ (8.21) จะได้

$$\bar{F} = \frac{\frac{1}{\beta}\cdot\frac{\partial Z}{\partial L_x}}{Z} = \frac{1}{\beta}\cdot\frac{1}{Z}\cdot\frac{\partial Z}{\partial L_x}$$

หรือ

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta}\cdot\frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} \qquad \text{----------------(8.22)}$$

จากสมการ (8.18)

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

ดังนั้น

$$\frac{\partial}{\partial L_x} \ln Z = \frac{1}{L_x}$$

แทนค่าที่ได้ลงในสมการ (8.22) จะได้

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta L_x} = \frac{kT}{L_x} \qquad \text{----------------(8.23)}$$

จากนิยามความกดดัน ($\bar{P}$)

$$\bar{P} = \frac{\bar{F}}{A}$$

สำหรับ N โมเลกุลจะได้

$$\bar{P} = \frac{N\bar{F}}{A} \qquad \text{----------------(8.24)}$$

จากสมการ (8.23) และ (8.24) จะได้

$$\bar{P} = \frac{NkT}{Lx.Ly.Lz}$$

หรือ

$$\bar{P} = \frac{NkT}{V} = nkT$$

$$\bar{P}V = NkT \qquad \text{----------------(8.25)}$$

พิจารณาระบบแมคครอสคอปิค ซึ่ง N เป็นจำนวนโมเลกุลทั้งหมด และถ้าให้ η เป็นจำนวนโมล (mole)

ดังนั้น

$$N = \eta N_a \text{ (เมื่อ } N_a \text{ เป็น Avogadro's number)}$$

ดังนั้นจากสมการ (8.25) จะได้

$$\bar{P}V = \eta N_a kT$$

$$\bar{P}V = \eta RT \qquad \text{-----------------(8.26)}$$

สมการ (8.26) เรียกว่า "Equation of state of substance".
ซึ่งมีลักษณะที่แตกต่างไปจาก Equation of state of ideal gas

$$PV = \eta RT \qquad \text{-----------------(8.27)}$$

หรือ

$$PV = NkT \qquad \text{-----------------(8.28)}$$

8.4 การกระจายความเร็วของแมกซ์เวล (Maxwell relocity distribution)

พิจารณาก๊าซอุดมคติที่บรรจุไว้ภายในภาชนะที่มีปริมาตร V และอยู่ในสภาวะสมดุลย์ที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T โมเลกุลของก๊าซนี้เสมือนประกอบด้วยระบบเล็กๆ ที่อยู่ในปฏิกิริยาทางความร้อนกับสิ่งแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสัมบูรณ์ T สมมุติว่าโมเลกุลของก๊าซเป็นแบบอะตอมเดี่ยวดังนั้นแรงเนื่องจากสนามภายนอกจึงเป็นศูนย์ พลังงาน E ของโมเลกุลจึงมีเฉพาะพลังงานจลน์

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{P^2}{m} \qquad \text{-----------------(8.29)}$$

เมื่อ V เป็นความเร็วของโมเลกุล และ P = mv เป็นโมเมนตัมของโมเลกุลที่มีมวล m ถ้าสมมุติว่าก๊าซนี้เจือจางและเป็นก๊าซอุดมคติพลังงานศักย์เนื่องจากปฏิกิริยากับโมเลกุลอื่นๆ จึงไม่มี พลังงานของโมเลกุลทุกๆ แห่งในภาชนะจึงไม่ขึ้นอยู่กับตำแหน่งเวคเตอร์ r ของโมเลกุล

สภาวะของโมเลกุลอธิบายได้ในเทอมของตำแหน่งทั้ง 3 มิติ (x, y และ Z) และสอดคล้องกับโมเมนตัมทั้ง 3 องค์ประกอบ (P_x, P_y และ P_z) เราจึงสามารถหาความน่าจะเป็นเพื่อที่จะหาตำแหน่งของอนุภาคซึ่งจำกัดในช่วง r และ r + dr (หมายความว่าตำแหน่งทางแกน x จำกัดในช่วง x กับ x + dx ทางแกน y จำกัดในช่วง y กับ y + dy และทางแกน z จำกัดในช่วง z กับ z + dz) และโมเมนตัมจำกัดในช่วงระหว่าง p กับ p + dp (หมายความว่าองค์ประกอบในทิศทาง x อยู่ใช่วงระหว่าง P_x กับ $P_x + dp_x$ ทางแกน Y อยู่ในช่วงระหว่าง P_y กับ $P_y + dp_y$ และทางแกน z อยู่ในช่วงระหว่าง P_z กับ $P_z + dp_z$) ช่วงของตำแหน่งและโมเมนตัมแปรตาม "ปริมาตร" ของ phase space ของขนาด (คือ dx.dy.dz.dp .dp .dp_z) ดังนั้นปริมาตรของ phase space ซึ่งสอดคล้องกับช่วงของ r และ p จะเขียนได้ดังนี้

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

เมื่อ $\quad d^3r = dx.dy.dz$

และ $\quad d^3p = dp_x.dp_y.dp_z$

อาศัย Canonical distribution $P_r = C\,e^{-\beta E_r}$ หรือ $P_r \propto e^{-\beta E_r}$ เมื่อกำหนดให้ $P(r, P)\,d^3r.d^3p$ เป็นความน่าจะเป็นที่โมเลกุลมีตำแหน่งระหว่าง r กับ r + dr และโมเมนตัมระหว่าง P กับ P + dP ดังนั้นจะได้ว่า

$$P(r, P)d^3r.d^3p \propto e^{-\beta\left(\frac{P^2}{2m}\right)} .\ d^3r.d^3p \qquad \text{---------------}(8.30)$$

$$P(r, P)d^3r.d^3p = C.e^{-\beta\left(\frac{P^2}{2m}\right)} .\ d^3r.d^3p \qquad \text{---------------}(8.31)$$

เนื่องจาก $\beta = \frac{1}{kT}$ และ $P = mv$ ดังนั้นเราสามารถเปลี่ยนโมเมนตัมให้อยู่ในรูปของความเร็ว $(v=\frac{P}{m})$ ได้ และหาความน่าจะเป็นของโมเลกุลที่มีตำแหน่งระหว่าง r กับ r + dr และความเร็วระหว่าง v กับ v + dv ซึ่งสมการ (8.30) และ (8.31) จะเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$P(r, v)d^3r.d^3r \propto e^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2)} . d^3r.d^3v \qquad \text{----------------(8.32)}$$

uia

$$P(r, v)d^3r.d^3v = C.e^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2)} . d^3r.d^3v \qquad \text{----------------(8.33)}$$

เมื่อ $d^3v = dv_x.dv_y.dv_z$

ความน่าจะเป็นของสมการ (8.33) เป็นการพิจารณาตำแหน่งและความเร็วของโมเลกุลใดๆ ของก๊าซ เราอาจจะถามว่าจะมีจำนวนโมเลกุลเท่าใดที่มีความเร็วในช่วงที่กำหนดนี้หรือถ้าเป็นก๊าซผสม เช่น ก๊าซฮีเลียมและอาร์กอน ซึ่งมีมวลและโมเลกุลต่างกันเราก็อาจจะหาจำนวนโมเลกุลของก๊าซที่มีความเร็วอยู่ในช่วงที่กำหนดนี้ได้ ถ้ากำหนดให้

$f(v)d^3v$ = จำนวนโมเลกุลเฉลี่ย (ของแต่ละชนิด) ต่อปริมาตรที่มีความเร็วระหว่าง V กับ V t dV

ถ้าก๊าซที่บรรจุภายในภาชนะมี N โมเลกุลและเคลื่อนที่อย่างอิสระไม่ทำปฏิกิริยาต่อกัน ดังนั้น จำนวนโมเลกุลเฉลี่ย $f(v)d^3v$ จะได้จากสมการ (8.33) คูณด้วย N โมเลกุล และหารด้วยปริมาตรเล็กๆ (d^3r) ดังนี้

$$f(v)d^3v = \frac{NP(r, v)d^3r.d^3v}{d^3r}$$

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

ดังนั้น

$$f(v)d^3v = C.e^{-\frac{1}{2}\beta mV^2} . d^3V \qquad \text{-------------(8.34)}$$

เมื่อ c เ4นค่าคงที่ และ $\beta = (kT)^{-1}$ และสมการ (8.34) เรียกว่า <u>"Maxwell velocity distribution"</u> ซึ่งหาโดย Maxwell เมื่อปี ค.ศ. 1859

ความน่าจะเป็น P(r,v) ในสมการ (8.33) ไม่ขึ้นกับตำแหน่ง r ของโมเลกุล และ P(r,v) หรือ f(v) ในสมการ (8.34) จะขึ้นกับขนาดของความเร็ว V แต่ไม่ขึ้นกับทิศทาง

ค่าคงที่ C หาได้จาก Normalization Condition ดังนี้

$$C\int e^{-\frac{1}{2}\beta mV^2} d^3V = n \qquad \text{-------------(8.35)}$$

เมื่อ n คือค่าเฉลี่ยของโมเลกุลทั้งหมด (ที่พิจารณา) ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ($n = \frac{N^*}{V}$)

จากสมการ (8.35) เมื่อ $V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2$ จะได้

$$C\iiint e^{-\frac{1}{2}\beta m(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)} . dV_x . dV_y . dV_z = n$$

$$C\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta mV_x^2} . dV_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} mV_y^2} . dV_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} mV_z^2} . dV_z = n ;$$

$$\therefore \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta mV_x^2} . dV_x = \left(\frac{\Pi}{\frac{1}{2}\beta m}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2\Pi}{\beta m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ดังนั้นจะได้

$$C = n\left(\frac{\beta m}{2\Pi}\right)^{3/2} \qquad \text{------------(8.35.1)}$$

แทนค่า c ในสมการ (8.34) จะได้

$$\boxed{f(v)d^3v = n\left(\frac{\beta m}{2\Pi}\right)^{3/2} . e^{-(\frac{1}{2})\beta mV^2} . d^3V} \qquad \text{--------------(8.36)}$$

สมการนี้เรียกว่า "Maxwell Velocity distribution"

8.4.1 <u>การกระจายองค์ประกอบของความเร็ว</u> (distribution of velocity component)

พิจารณาองค์ประกอบของความเร็วของโมเลกุลในทิศทางเฉพาะคือ ทิศทาง x ดังนั้น สิ่งที่เราจะเกี่ยวข้องก็คือชนิดของโมเลกุลของก๊าซ

ให้ $g(v\ )dV$ = จำนวนโมเลกุลเฉลี่ยต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรซึ่งมีส่วนประกอบในทิศทาง x และความเร็วที่จำกัดในช่วง V_x และ $V_x + dV_x$

เราจะได้จำนวนโมเลกุลเฉลี่ยต่อปริมาตรโดยรวมโมเลกุลทั้งหมดซึ่งมีองค์ประกอบของความเร็วในทิศทาง x ในช่วงดังกล่าว นั่นคือ

$$d(V_x).dV_x = \int_{(V_y)}\int_{(V_z)} f(v)d^3V$$

และจากสมการ (8.34)

$$g(V_x).dV_x = C\int_{(V_y)}\int_{(V_z)} .e^{-(\frac{1}{2})\ \beta m(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)} .dV_x.dV_y.dV_z$$

$$= C.\ e^{-(\frac{1}{2})\beta mV_x^2}\ .\ dV_x \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\frac{1}{2})\ \beta m(V_y^2\ t\ V_z^2)}\ .\ dV_y.\ dV_z$$

หรือ

$$g(V_x).dV_x = C'.\ e^{-(\frac{1}{2})\ \beta mV_x^2}\ .\ dV_x \qquad \text{-------------}(8.37)$$

สมการ (8.37) เรียกว่า "Simple Gaussian distribution"

ค่าของ C' ซึ่งเป็นค่าคงที่ จะหาได้จากการอินทิเกรตค่าของ V_y และ V_z จากจำนวนเฉลี่ยทั้งหมดของโมเลกุลต่อหน่วยปริมาตร (ซึ่งให้มีค่าเท่ากับ n) หมายความว่า

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(V_x).dV_x = n$$

ดังนั้น

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(V_x)dV_x = C'\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\frac{1}{2})\beta m V_x^2} . dV_x = n$$

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

แทนค่าลงในสมการ (8.37) จะได้

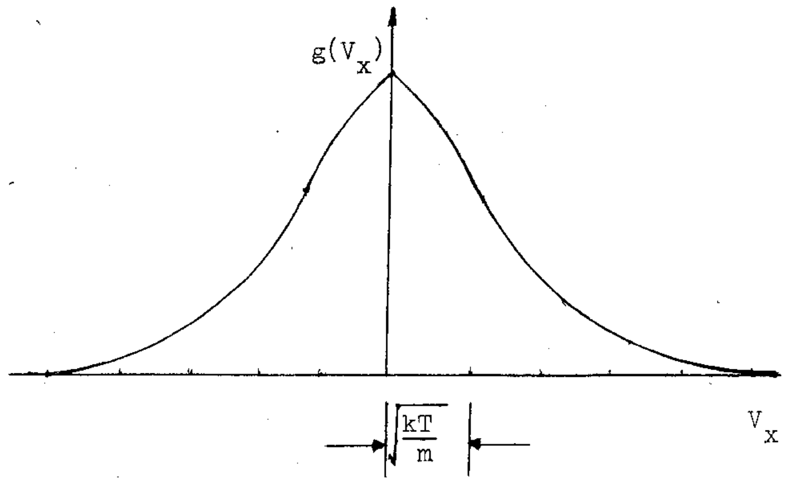
$$g(V_x)dV_x = n \frac{\beta m}{2\pi}^{4} . e^{-\frac{1}{2}\beta m V_x^2} . dV_x \qquad \text{--------------(8.38)}$$

สมการ (8.38) เรียกว่า "การกระจายองค์ประกอบของความเร็วในทิศทาง x" และความเร็วในทิศทาง x กระจัดกระจายอย่างสม่ำเสมอ ถ้า $V_x = 0$ และค่าเฉลี่ยของงองค์ประกอบของความเร็วของโมเลกุลใดๆ จะเท่ากับศูนย์ นั่นคือ $\overline{V}_x = 0$ ซึ่งเป็นไปตามการแจกแจงปกติ (Normal or Gaussian distribution) เมื่อ $\overline{V}_x = 0$ แสดงว่าองค์ประกอบของความเร็วในทิศทาง x ของโมเลกุลทางซ้ายจะเท่ากับทางขวา ($-V_x = + V_x$) ดังนั้นในทางคณิตศาสตร์จะเขียน $\overline{V}_x$ ได้ดังนี้

$$\overline{V}_x = \frac{1}{n}\int_{-\infty}^{\infty} g(V_x).dV_x$$

$g(V_x)$ มีค่ามากที่สุดเมื่อ $V_x = 0$ และลดลงอย่างรวดเร็ว ขณะที่ $|V_x|$ เพิ่มขึ้นและมีค่าน้อยมากเกือบจะตัดทิ้งได้เมื่อ $|\beta m V_x^2| >> 1$ นั่นคือ $|V_x| >> \left(\sqrt{\frac{kT}{m}}\right)$ จะได้

$$g(V_x) \longrightarrow 0$$



รูปที่ 8.3 แสดงถึงจำนวนโมเลกุลเฉลี่ย $g(v_x)\,dv_x$ ของโมเลกุลต่อหน่วยปริมาตรในทิศทาง x และมีความเร็วอยู่ในช่วง V_x กับ $V_x + dV_x$

ค่า $g(V_x)$ จะมีค่าเพิ่มขึ้นและมีลักษณะเป็นยอดแหลมเมื่ออยู่ใกล้ $V_x = o$ และอุณหภูมิสัมบูรณ์ T มีค่าลดลง และก็จะมีผลสะท้อนที่ว่า พลังงานเฉลี่ยของโมเลกุลจะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อ $T \to o$

ในทำนองเดียวกัน ถ้าพิจารณาองค์ประกอบของความเร็วในทิศทางอื่นๆ โดยอาศัยหลักการสมมาตรก็จะได้ผลเช่นเดียวกัน

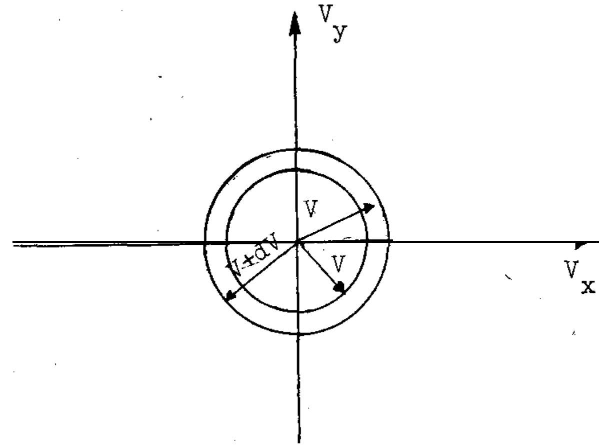
8.4.2 การกระจายความเร็วของโมเลกุล (distribution of molecular speeds)

พิจารณาโมเลกุลของก๊าซที่กำหนดชนิดให้

ถ้าให้ $F(V)dV$ = จำนวนโมเลกุลเฉลี่ยต่อปริมาตรที่มีความเร็ว $V = |v|$ ในช่วงระหว่าง V กับ V + dV ซึ่งจะมีค่าเท่ากับการรวมโมเลกุลทั้งหมดที่มีความเร็วในช่วงดังกล่าว โดยไม่สนใจทิศทางของความเร็ว นั่นคือ

$$F(v)dV = \int' f(v)d^3V \qquad \text{-----------------(8.39)}$$

เครื่องหมาย $\int'$ (prime) หมายถึงการอินทิเกรตในช่วง $v < |v < v + dV$



รูปที่ 8.4 แสดง Spherical shell ใน velocity space

พิจารณา Spherical shell ที่มีโมเลกุลทั้งหมดอยู่โดยมีความเร็ว V (ตามรูปที่ 8.4) เพื่อว่า $v < \left|v\right| < v + dV$ เวคเตอร์ของความเร็วใน velocity space จะอยู่ใน Spherical shell ที่มีรัศมีวงในเป็น V และรัศมีวงนอกเป็น V + dV เมื่อ dV มีขนาดเล็กๆ (infinitesimal) และ f(v) ขึ้นอยู่กับ $\left|v\right|$ เท่านั้น ดังนั้นฟังค์ชั่น f(v) ในสมการ (8.39) จึงมีค่าคงที่เท่ากับ f(v) ซึ่งให้อยู่นอกเครื่องหมายอินทิเกรต $\int$ ได้ส่วน $\int d^3V$ ที่เหลือจะเป็นปริมาตรใน velocity space ของ Spherical shell ที่มีรัศมี V และความหนา dV

ดังนั้นปริมาตรจึงเท่ากับพื้นที่ $4\Pi v^2$ ของ shell คูณด้วยความหนา dv และสมการ (8.39) จึงกลายเป็น

$$F(V)dV = 4\Pi f(v)v^2 dv \qquad \text{------------------(8.40)}$$

จากสมการ (8.34)

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

และจากสมการ (8.35.1)

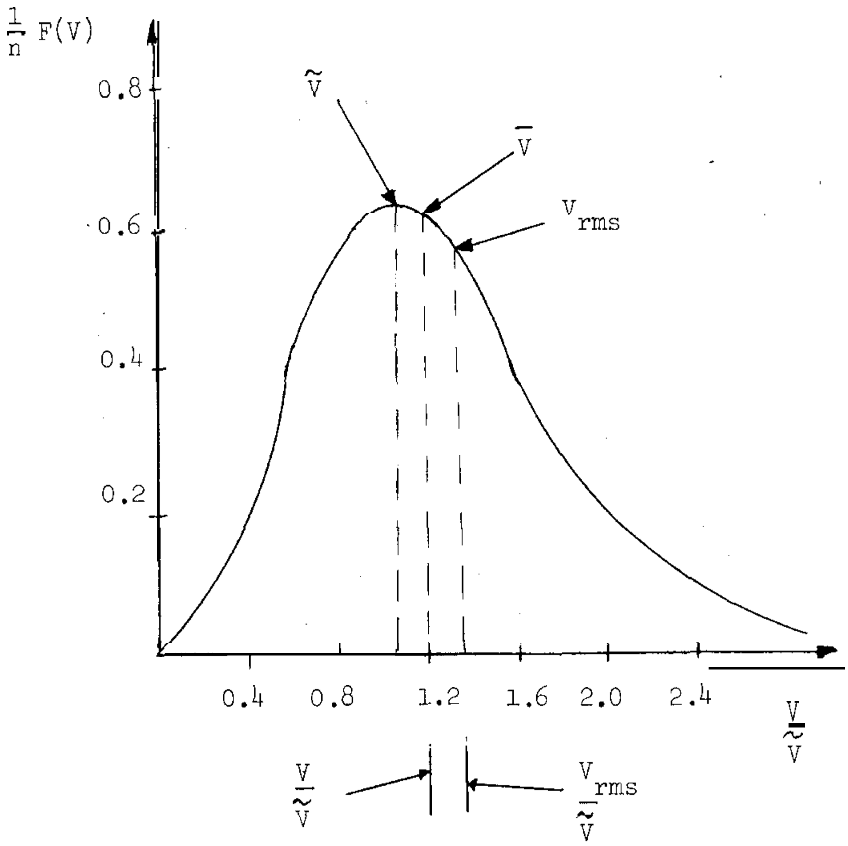
$$C = n\left(\frac{\beta m}{2\Pi}\right)^{3/2}$$

แทนค่าลงในสมการ (8.40) จะได้

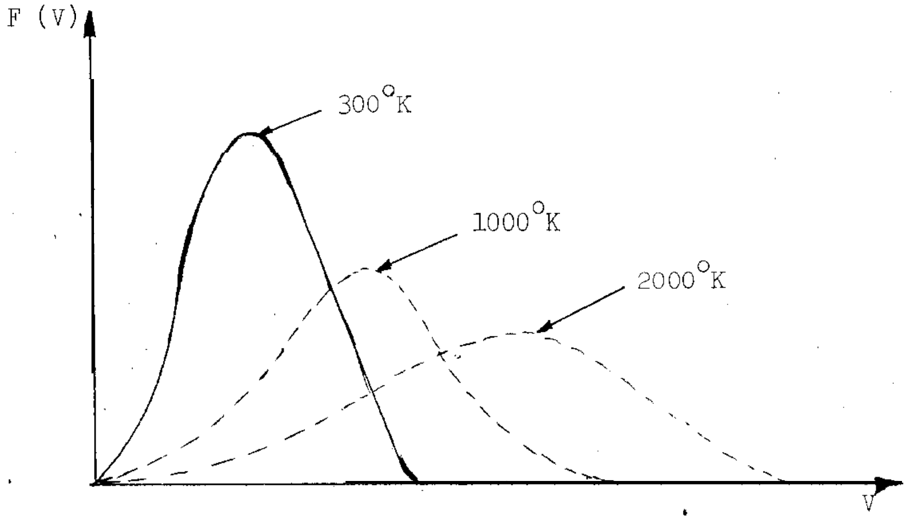
$$F(v)\,dv = 4\pi n \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{1}{2}\beta m V^2} \, v^2 dV \qquad \text{-------------(8.41)}$$

สมการ (8.41) เรียกว่า "Maxwell distribution of speeds"

จะเห็นว่าการกระจายความเร็วของแมกซ์เวลเป็นฟังก์ชั่นของอุณหภูมิสัมบูรณ์ T และ V และขณะที่ V เพิ่มขึ้น exponential factor จะลดลง แต่ปริมาตรของ phase space ที่มีโมเลกุลอยู่จะเป็นปฏิภาคกับ v^2 และเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ผลสุดท้ายก็จะ Maximum



รูปที่ 8.5 แสดงการกระจายความเร็วของ Maxwell



รูปที่ 8.6 แสดงการกระจายความเร็วของ Maxwell ที่เป็นฟังค์ชั่นของ T

พิจารณารูปที่ 8.5 ซึ่งแสดงถึงจำนวนเฉลี่ย F(v)dv ของโมเลกุลต่อหน่วยปริมาตรและมีความเร็วระหว่าง v กับ v + dv ความเร็ว v สามารถแปลงให้อยู่ในเทอมของ most probable speed $\tilde{V} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$, ความเร็วเฉลี่ย $\bar{v}$ (mean speed) และ root mean square speed $V_{r.m.s.} = \sqrt{\overline{v^2}}$

เนื่องจาก F(v)dv เป็นผลบวกตลอดค่าที่มีความเร็วที่เป็นไปได้ $v = |v|$ ซึ่งก็มีค่าเท่ากับจำนวนเฉลี่ยทั้งหมดของโมเลกุล n ต่อหน่วยปริมาตร หมายความว่า

$$\int_0^\infty F(v)dv = n \qquad \text{------------------(8.42)}$$

ขีดต่ำสุด (Lower limit) ของอินทิเกรต แสดงว่า ความเร็ว $v = |v|$ จะไม่เป็นค่าลบ และความเร็วเมื่อ F(v) มีค่าสูงสุดของรูปที่ 8.5 เรียกว่า "<u>most probable speed</u> ($\tilde{v}$)" ซึ่งอาจจะได้จากการ Differentiate สมการ (8.41) เทียบกับ v แล้วเป็นศูนย์ ($\frac{dF}{dV}$ = o) ดังนี้

$$(-\beta mv.e^{-(\frac{1}{2})\beta mV^2})\,v^2 + e^{-(\frac{1}{2})\beta mV^2}(2v) = o$$

ดังนั้น

$$\tilde{V} = \sqrt{\frac{2}{\beta m}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \qquad \text{-------------------(8.43)}$$

ตัวอย่าง พิจารณาก๊าซไนโตรเจน (N_2) ที่อุณหภูมิของห้องทดลอง ($T \approx 300^\circ K$) เมื่อ molecular weight ของ N_2 เท่ากับ 28 และ Avogadro's number (N_a) เท่ากับ 6×10^{23} molecule/mole จงคำนวณหา most probable speed $\tilde{V}$ ของก๊าซ N_2 นี้

จาก $$m = \frac{\mu}{N_a}$$

เมื่อ n เป็นมวลของก๊าซ N_2 , μ เป็น molecular weight ของก๊าซ N_2 และ N_a เป็น Avogadro's number

ดังนั้นจะได้

$$m = \frac{28}{(6 \times 10^{23})} = 4.6 \times 10^{-23} \text{ กรัม}$$

จากสมการ (8.43)

$$\tilde{V} = \sqrt{\frac{2(1.38 \times 10^{-16})(300)}{(4.6 \times 10^{23})}}$$

$$= 4.2 \times 10^4 \text{ ซม./วินาที}$$

$$= 420 \text{ เมตร/วินาที}$$

จำนวนความเร็วที่ได้อยู่ใน Order ของความเร็วของเสียงในอากาศ

8.5 ทฤษฎีอิควิพาทิชัน (Equipartition theorem)

ในหัวข้อนี้เราจะนำเอา Canonical distribution $P_r = c\, e^{-\beta E_r}$ ที่อยู่ในรูปแบบ classical ซึ่งมีตัวแปรต่อเนื่องเป็นฟังก์ชั่นของตำแหน่งและโมเมนตัม

พิจารณาระบบใดๆ ที่มีตัวแปรบอกตำแหน่ง (q_1 -----q_f) และตัวแปรบอกโมเมนตัม (P_1----P_f) ดังนั้นความน่าจะเป็นที่จะพบว่าระบบมีตำแหน่ง (coordinate) และโมเมนตัม จึงเป็นไปตาม Canonical distribution ดังนี้

$$P(q_1---P_f)\, dq_1---dp_f = C \,.\, e^{-\beta E(q_1---P_f)} .dq_1----dp_f \qquad --------(8.44)$$

โดยมี $P(q_1----P_f)dq_1---dp_f$ คือ ความน่าจะเป็นที่ระบบจะอยู่ที่สภาวะ (q_1---P_f) ซึ่งเป็นสภาวะที่ระบบจะอยู่มราตำแหน่งระหว่าง q_1 กับ $q_1 + dq_1$, q_2 กับ q_2 $dq_2)$ q_3 กับ $q_3 + dq_3---q_f$ กับ $q_f + dq_f$ และมีโมเมนตัมระหว่าง P_1 กับ $P_1 + dp_1$, P_2 กับ $P_2 + dP_2----P_f$ กับ $P_f + dp_f$ สำหรับค่า C เป็นค่าคงที่หาได้จาก Normalization Condition ซึ่งจะได้ว่า c ดังนี้

$$C = \frac{1}{\int e^{-\beta E(q_1----P_f)} . dq_1--dP_f} \qquad \text{-------------(8.45)}$$

เนื่องจากสมการ (8.44) เป็นฟังค์ชั่นของตำแหน่งและโมเมนตัม ดังนั้นพลังงานก็จะเป็นฟังค์ชั่นของตัวแปรเหล่านั้นด้วย นั่นคือ $E = E\ (q_1-----P_f)$ ซึ่งสามารถเขียนแยกได้ในรูป

$$E = E_i(P_i) + E'(q_1----P_f) \qquad \text{-------------(8.46)}$$

เมื่อ $E_i(P_i)$ เป็นพลังงานที่เป็นฟังค์ชั่นของโมเมนตัมเท่านั้น

$E'(q_1----P_f)$ เป็นพลังงานที่เป็นฟังค์ชั่นของตำแหน่งและโมเมนตัม (นอกจาก P_i) สมการ (8.46) ถ้าจะเปรียบเทียบจะได้ว่า พลังงานทั้งหมดมีค่าเท่ากับผลบวกของพลังงานจลน์กับพลังงานศักย์ โดยมีพลังงานจลน์เป็นฟังค์ชั่นของโมเมนตัม และพลังงานศักย์เป็นฟังค์ชั่นของตำแหน่ง

พิจารณาระบบที่อยู่ภายใต้ภาวะสมดุลย์ทางความร้อนกับแหล่งความร้อนที่มีอุณหภูมิสัมบูรณ์ T จะหาพลังงานเฉลี่ย $\bar{E}_i$ ได้ดังนี้

$$\bar{E}_i = \frac{\int e^{-\beta E(q_1---P_f)} E_i . dq_1----dp_f}{\int e^{-\beta E(q_1---P_f)} . dq_1----dp_f}$$

$$= \frac{\int e^{-\beta E(E_i + E')} E\, dq_1---dp_f}{\int e^{-\beta(E_i + E')} dq_1-----dp_f}$$

$$\bar{E}_i = \frac{\int e^{-\beta E_i} E_i\, dp_i \int' e^{-\beta E'} dq_1 --- dp_f}{\int e^{-\beta E_i} dp_i \int' e^{-\beta E'} dq_1 --- dp_f}$$

เครื่องหมาย $\int'$ (Prime) แสดงถึงการอินทิเกรตตลอดตำแหน่งและโมเมนตัมทั้งหมด นอกจาก P_i และสมการตัดกันได้ ดังนั้นจะได้

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

เขียนใหม่จะได้

$$\bar{E}_i = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\int e^{-\beta E_i} . dP_i\right)}{\int e^{-\beta E_i} . dp_i}$$

หรือ

$$\bar{E}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E_i} . dP_i\right) \qquad \text{---------------(8.47)}$$

แสดงว่า ขีดจำกัด (Limits) ของโมเมนตัม P_i เป็นไปได้ตลอดค่า $-\infty$ ถึง ∞

พิจารณาในกรณีพิเศษเมื่อพลังงาน E_i เป็นฟังก์ชั่นกำลังสอง (quadratic function) ของ p_i สมมุติว่าอยู่ในรูป

$$E_i = b p_i^2 \qquad \text{---------------(8.48)}$$

โดยมี b เป็นค่าคงที่ E_i ลงในวงเล็บอินทิเกรชั่นของสมการ (8.47) ซึ่งจะได้ดังนี้

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E_i} \cdot dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(bp_i^2)} \cdot dp_i$$

ถ้าให้ตัวแปร $y = \beta^{\left(\frac{1}{2}\right)} p_i$ ดังนั้นจะได้

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta bp_i^2} \cdot dp_i = \beta^{\left(\frac{1}{2}\right)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} \cdot dy$$

ดังนั้น

$$\ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E_i} \cdot dp_i \right) = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} \cdot dy \right)$$

หรือ

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E_i} \cdot dp_i \right) = \frac{1}{2\beta}$$

แทนค่าที่ได้ลงในสมการ (8.47) จะได้

$$\bar{E}_i = \frac{1}{2\beta}$$

หรือ

$$\boxed{\bar{E}_i = \frac{1}{2} kT} \qquad \text{------------------(8.49)}$$

สมการ (8.49) เรียกว่า "<u>Equipartition theorem</u>" ของกลศาสตร์สถิติรุ่นแรก

ในทำนองเดียวกันเราอาจเริ่มต้นด้วยพลังงาน $E_i(q_i)$ ซึ่งเป็นพลังงานที่เป็นฟังค์ชั่นของตำแหน่งผลที่ได้จะออกมาเหมือนกับที่เริ่มต้นด้วยพลังงานที่เป็นฟังค์ชั่นของโมเมนตัมนั่นคือ ถ้า $E_i(q_i)$ เป็นฟังค์ชั่นกำลังสองของ q_i จะได้ $\bar{E}_i = \frac{1}{2} kT$ เช่นกัน Equipartition theorem จึงสรุปได้ว่า

"ระบบใดๆ ที่อยู่ในกลศาสตร์สถิติยุคแรกๆ และอยู่ในสภาวะสมดุลย์ที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T ทุกๆ เทอมอิสระยกกำลังสองของพลังงานจะมีพลังงานเฉลี่ยเท่ากับ $\frac{1}{2}$ kT เสมอ"

ประโยชน์ของทฤษฎีอีควิพาทิชั่น มีดังต่อไปนี้

8.5.1 **ความร้อนจำเพาะของก๊าซอุดมคติอะตอมเดี่ยว** (Specific heat of monatomic ideal gas)

พลังงานของโมเลกุลของก๊าซอะตอมเดี่ยวจะมีพลังงานเป็นพลังงานจลน์ ซึ่งเป็นไปตาม

$$E = \frac{P^2}{2m}$$

$$= \frac{1}{m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \qquad \text{-----------------(8.50)}$$

แต่จากทฤษฎีอีควิพาทิชั่นค่าเฉลี่ยของแต่ละตัวในสมการจะเท่ากับ $\frac{1}{2}$ kT เสมอ ดังนั้นจะได้ว่า

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

เนื่องจากก๊าซ 1 โมล มีจำนวนโมเลกุลเท่ากับ Avogadro's number N_a ดังนั้น พลังงานเฉลี่ยของก๊าซต่อโมลจึงเป็น

$$\bar{E} = N_a(\frac{3}{2}kT) = \frac{3}{2}RT \qquad \text{-----------------(8.51)}$$

เมื่อ R = Na.k คือค่าคงที่ของก๊าซ (Gas constant) ความร้อนจำเพาะของก๊าซเมื่อปริมาตรคงที่จะได้เท่ากับ

$$C_V = (\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}) = \frac{3}{2}R \qquad \text{-----------------(8.52)}$$

8.5.2 **พลังงานจลน์ของโมเลกุลของก๊าซใดๆ** (Kinetic energy of molecule in any gas)

พิจารณาก๊าซใดๆ ไม่จำเป็นต้องเป็นก๊าซอุดมคติ พลังงานของโมเลกุลใดๆ มวล m สามารถเขียนอยู่ในรูป

$$E = E^{(K)} + E' \text{ เมื่อ } E^{(K)} = \frac{1}{2m}(P_x^2 \text{ t } P_Y^2 \text{ t } P_Z^2)$$

$\bar{E}^{(K)}$ คือพลังงานจลน์ของโมเลกุลขึ้นอยู่กับโมเมนตัม P_x, P_y และ P_z และพลังงาน E' อาจจะเกี่ยวข้องกับตำแหน่ง แต่ถ้าโมเลกุลอยู่ในสนามภายนอกและทำปฏิกิริยากับโมเลกุลอื่นมันจะเกี่ยวข้องกับตำแหน่งและโมเมนตัม

$$\overline{\frac{1}{2} \cdot P_x^2} = \overline{\frac{1}{2} mV_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

d a

$$V_x^2 = \frac{kT}{m} \qquad \text{--------------(8.53)}$$

และจะให้ผลของค่าเฉลี่ย $\bar{E}^{(K)}$ ดังนี้

$$\bar{E}^{(K)} = \frac{3}{2}RT \qquad \text{--------------(8.54)}$$

8.5.3 <u>การเคลื่อนที่แบบบราวเนียน</u> (Brownian motion)

พิจารณาอนุภาคทางแมคครอสคอปิคที่มีมวล m (ขนาดประมาณ 1 ไมครอน) ลอยอยู่ในของไหลที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T พลังงานของอนุภาคสามารถเขียนอยู่ในรูป

$$E = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + E'$$

เทอมแรกของสมการเป็นพลังงานจลน์ที่เกี่ยวข้องกับความเร็วและโมเมนตัม $P = mv$ ขณะที่ E เป็นพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของอะตอมทั้งหมดของอนุภาค ดังนั้นจากทฤษฎีอิควิพาทิชั่นจะนำไปสู่

$$\overline{V_x} = \frac{kT}{m}$$

8.5.4 <u>พลังงานเฉลี่ยของอนุภาคที่มีการสั่น</u> (mean energy of oscillator)

พิจารณาอนุภาคมวล m ที่มีการสั่นแบบ S.H.M.(Simple harmanic motion) ในหนึ่งทิศทาง ซึ่งจะได้พลังงานดังนี้

$$E = \frac{1}{2m}P_x^2 + \frac{1}{2}\alpha x^2 \qquad \text{--------------(8.55)}$$

ในสมการ (8.55) จะเห็นว่าเทอมแรกเป็นพลังงานจลน์ของอนุภาคที่มีโมเมนตัม P_x และเทอมหลังเป็นพลังงานศักย์ที่มีระยะขจัด x ของอนุภาคที่มีแรงดึงกลับ $-\alpha x$ เมื่อ α เป็นค่าคงที่ของสปริง (spring constant)

สมมุติว่าการสั่นของอนุภาคอยู่ในสมดุลย์กับแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิ T สูงพอ ดังนั้น การสั่นจะอยู่ในเทอมของกลศาสตร์สุดดั้นๆ และค่าเฉลี่ยของพลังงานจึงเป็นไปตามทฤษฎีอิควิพาทิชั่น ดังนี้

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

8.5.5 <u>ความร้อนจำเพาะของของแข็ง</u> (Specific heat of Solids)

จากการนำเอาประโยชน์ของทฤษฎีอิควิพาทิชั่นมาใช้ในการหาความร้อนจำเพาะของของแข็งที่มีอุณหภูมิสูงพอสมควรซึ่งสามารถพิจารณาได้จากของแข็งอย่างง่ายที่ประกอบด้วย N อะตอม ของแข็งดังกล่าวอาจจะเป็นทอง, ทองแดง, เพชร หรืออลูมิเนียม โดยมีแรงยึดระหว่างอะตอม และอะตอมเหล่านี้สามารถอยู่ด้วยกันได้อย่างเป็นรูปผลึก (Crystal) และที่สภาวะสมดุลย์อะตอมจะมีการเคลื่อนไหวเล็กน้อย แรงกลับคืนที่ตำแหน่งสมดุลย์ระหว่างอะตอมด้วยกันจะมีค่าใกล้เคียงและเป็นปฏิภาคกับอะตอม แรงกระทำของอะตอมที่ตำแหน่งสมดุลย์จะเป็น Simple harmonic motion ใน 3 มิติ ดังนั้นค่าเฉลี่ยของพลังงานจึงเป็น

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

สำหรับของแข็ง 1 โมล (mole) จะมีพลังงานเฉลี่ยเป็น

$$\bar{E} = 3\,N_a kT = 3RT$$

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = 3R$$

C มีค่าประมาณ 25 x 10^3 จูลต่อกิโลกรัมโมล-องศา ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่ได้จากการทดลองที่อุณหภูมิสูง และเป็นกฎที่ได้จากการทดลองที่เรียกว่า กฎของดูลอง-เปตีส (Dulong-Petit) ดังนั้น "<u>ที่อุณหภูมิสูงพอสมควร ของแข็งทั้งหลายจะมีความร้อนจำเพาะแบบโมลาเหมือนกันคือ 3R</u>"

8.6 ฟิสิกส์สถิติเชิงควันตัม (Quantum Statistic Physics)

8.6.1 สถิติของแมกซ์เวล-โบลท์มาน (Maxwell-Boltzmann Statistic)

สถิติของแมกซ์เวล-โบลท์ซ์มานนั้นใช้ได้ดีกับการทดลองในช่วงที่มีอุณหภูมิสูง แต่สำหรับการทดลองอุณหภูมิต่ำหรือการทดลองบางอย่างจะใช้ไม่ได้ เช่น

8.6.1.1 ความร้อนจำเพาะของของแข็งที่มีอุณหภูมิต่ำ

เราทราบมาแล้วว่าความร้อนจำเพาะต่อโมลของของแข็งที่มีปริมาตรคงที่ ที่มีค่าประมาณ 3R นั้นอยู่ในช่วงที่มีอุณหภูมิสูงเท่านั้น และจะมีค่าลดลงเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้ศูนย์เคลวิน สำหรับของแข็งที่มีช่วงอุณหภูมิต่ำจะหาค่าไม่ได้เลย

8.6.1.2 ความร้อนจำเพาะของอิเลคตรอนอิสระในโลหะ

โดยปกติโลหะที่เป็นตัวนำจะมีอิเลคตรอนวงนอก (Valence eletron) จะหลุดออกมาและจะเคลื่อนที่อย่างอิสระไปทั่วผลึกที่เรียกว่า Conduction electron หรือ Free electron หรือ electron gas กับอะตอมที่สูญเสียอิเลคตรอนเรียกว่า ion Core ซึ่งจะสั่นอยู่กับที่ในลักษณะเดียวกับอะตอมของอโลหะ ดังนั้นพลังงานของโลหะจึงหาได้ดังนี้

$$E = E_{\text{ion core}} + E_{\text{elctron gas}} \qquad \text{----------------(8.56)}$$

ค่าความร้อนจำเพาะจะหาได้ดังนี้

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

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

$$\therefore C_V = 4.5R \qquad \text{----------------(8.57)}$$

จะเห็นได้ว่าค่าความร้อนจำเพาะ (C_V) ตามสถิติของแมกซ์เวล-โบลท์มาน ไม่สามารถใช้ได้กับระบบอิเลคตรอนอิสระได้ ทั้งนี้เพราะค่าความร้อนจำเพาะของ electron gas ซึ่งทำตัวเหมือนเป็นก๊าซ , อะตอมเดี่ยวจะมีค่า $\frac{3}{2}R$ ส่วนของ ion core มีค่าเป็น 3R

8.6.1.3 การกระจายพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

จากการทดลองของ planck พลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจะทำตัวคล้ายอนุภาคมีลักษณะเป็นเม็ดเล็กๆ เรียกว่า ก๊าซโฟตอน (Photon gas) พลังงานของโฟตอนจะเป็นปฏิภาคกับความถี่ โดยจะมีค่าเพิ่มขึ้นจากศูนย์ที่ความถี่ศูนย์ แล้วค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนได้ค่ามากที่สุดค่าหนึ่ง แล้ว

ค่อยๆ ลดลงเมื่อความถี่มากขึ้น พลังงานของโฟตอนจะเท่ากับ $h\delta$ (เมื่อ h คือค่าคงที่ของโฟตอน δ เป็นความถี่ของโฟตอน) เมื่อใช้สถิติของแมกซ์เวล-โบลทซ์มานจะพบว่าโฟตอนจะมีค่ามากขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น แสดงว่าการกระจายของพลังงานมีลักษณะที่ว่าพลังงานจะมีค่ามากขึ้นไปตามความถี่ที่เพิ่มขึ้น

ถ้าเราแบ่งระบบออกเป็นเซลเล็กๆที่มีปริมาตร $V = dx.dy.dz.dp_x.dp_y.dp_z$ และสภาวะแมคครอสคอปิคระบุได้ด้วยการบอกจำนวนโมเลกุลในแต่ละเซล การหา Ω (จำนวนสภาวะทางไมโครสคอปิค) ทำได้โดยการนับจำนวนสภาวะทางไมโครสคอปิคทั้งหมดของแต่ละสภาวะแมคครอสคอปิคนั้นๆ โดยคำนึงถึงหลักที่ว่าสามารถทราบถึงตำแหน่งและโมเมนตัมแต่ละโมเลกุลพร้อมๆ กันหรือโมเลกุลที่ต่างกันได้

ถ้าให้ P_r เป็นความน่าจะเป็นที่อนุภาคอยู่ที่สภาวะ r และ c เป็นค่าคงที่ ดังนั้น

$$P_r = \frac{1}{c\, e^{\beta E_r}} \qquad \text{---------------(8.58)}$$

8.6.2 <u>สถิติของโบส-ไอน์สไตน์</u> (Bose-Einstein Statistics)

สำหรับสถิติของโบส-ไอน์สไตน์อนุภาคของโมเลกุลที่จะเป็นจุดใน Phase space ไม่สามารถวัดได้ถูกต้องแน่นอนทั้งตำแหน่งและโมเมนตัม ซึ่งหลักการนี้เรียกว่า ความไม่แน่นอนของ Heisenberg (Heisenberg uncertaunty principle $\Delta P.\ \Delta x = h$) นั่นคือ ถ้าเป็น Plase space เราใช้จุดแทนตำแหน่งและโมเมนตัมแล้วไม่ว่าอนุภาคจะอยู่ที่ใดก็ตาม จุดนี้จะอยู่ใน phase space ซึ่งมีปริมาตรเล็กๆ เป็น h^3 ปริมาตรเล็กๆ h^3 นี้เรียกว่า Compeartment ซึ่งเป็นเซลหนึ่งของปริมาตร V และ n คือจำนวนของ Compartment ต่อเซล ดังนั้นจะได้สมการของความน่าจะเป็นของสถิติของโบส-ไอน์สไตน์ ดังนี้

$$P_r = \frac{1}{C\, e^{\beta E_r} - 1} \qquad \text{---------------(8.59)}$$

ข้อสังเกต

ถ้าระบบมีจำนวนจุดในแต่ละเซลของ phase space น้อยกว่า Compartment (h^3) แล้ว P_r จะน้อยกว่า 1 นั่นคือ $C\,e^{\beta E_r} - 1$ มีค่ามากกว่า 1 ในกรณีนี้สถิติของโบส-ไอน์สไตน์จะกลายเป็นสถิติของแมกซ์เวล-โบลทซ์มาน ลักษณะของระบบนี้ก็คือ ระบบที่มีอนุภาคของโมเลกุลของก๊าซที่มีอุณหภูมิสูง (ความหนาแน่นต่ำ)

8.6.3 <u>สถิติของเฟอร์มิ-ไดแรค</u> (Fermi-Dirac Statistics)

สำหรับระบบของก๊าซอีเลคตรอนของโลหะถ้าใช้สถิติของเฟอร์มี-ไดแรคจะเห็นความแตกต่างของทั้งสองหลักสถิติที่กล่าวมาแล้ว โดยต้องเอาหลักการของเพาลี (Pauli exclusion principle) มาใช้กับก๊าซอีเลคตรอน ซึ่งกล่าวได้ว่า ที่สภาวะต่างๆ ของอีเลคตรอนเหล่านี้จะมีอีเลคตรอนได้เพียง 2 ตัว หรือกล่าวถึงการจัดของอีเลคตรอนในอะตอมหลักการนี้กล่าวว่า อีเลคตรอน 2 ตัวจะอยู่ที่สภาวะเดียวกันไม่ได้ ดังนั้น ความน่าจะเป็นของอนุภาคตามสถิติของเฟอร์มิ-ไดแรค จะเป็น

$$P_r = \frac{1}{C\,e^{\beta E_r} + 1} \qquad \text{---------------(8.60)}$$

สมการ (8.60) เรียกว่า Fermi-Dirac Statistics ซึ่งนำไปใช้ในการหาค่าความร้อนจำเพาะของก๊าซอีเลคตรอนได้อย่างถูกต้อง

บทสรุปและคำจำกัดความที่สำคัญ

1. **Paramagnetism** - สารที่สามารถทำให้เป็นแม่เหล็กได้ ขึ้นอยู่กับโมเมนแม่เหล็กของสาร

2. **Curie's law** - $\chi \propto \frac{1}{T}$

3. **พลังงานเฉลี่ยของก๊าซอุดมคติ** - $\bar{E} = \frac{3}{2} kT$

4. **ปริมาตรของ phase space ที่เกี่ยวข้องกับตำแหน่งและโมเมนตัม** - $d^3r.d^3p = dx.dy.dz.dp_x.dp_y.dp_z$

5. Equipartition theorem - $\bar{E} = \frac{1}{2} kT$

6. Equation of state of' an ideal gas - $PV = NkT$

7. Equation of state of substance - $\bar{P}V = NkT$

8. Maxwell velocity distribution - $f(v)d^3v = n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} . e^{-\frac{1}{2}m\beta v^2} . d^3v$

9. Distribution of velocity component - $g(v_x)dV_x = n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{1/2} . e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} . dV_x$

10. Distribution of molecular speeds - $F(v)dv = 4\pi\, n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} . e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} . v^2 . dV$

11. most probable speed - $\tilde{V} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

12. Root mean square speed - $V_{r.m.s.} \quad \sqrt{\overline{V^2}}$

13. Dulong - petit principle - ที่อุณหภูมิสูงพอสมควร ของแข็งจะมีค่า $C_V = 3R$

14. **ความร้อนจำเพาะของ electron gas** - เสมือนก๊าซอะตอมเดียว (monatomic gas) จะมีค่าเท่ากับ $\frac{3}{2} R$

15. **ความร้อนจำเพาะของ** ion core - $(C_V)_{\text{ion core}} = 3R$

16. Maxwell-Boltzmann Statistics - $P_r = \frac{1}{c\, e^{\beta E_r}}$

17. Bose-Einstein Statistics - $P_r = \frac{1}{C\, e^{\beta E_r} - 1}$

18. Fermi-Dirac Statistics - $P_r = \frac{1}{c\, e^{\beta E_r} + 1}$

แบบฝึกหัดบทที่ 8

1. จงหาพลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลตามความสัมพันธ์ของ Maxwell velocity distribution เมื่อ $\tilde{v}$ เป็น most probable speed ของโมเลกุล

2. พิจารณาโมเลกุลของก๊าซที่มีมวล m และอยู่ในสภาวะสมดุลย์ทางความร้อนอุณหภูมิสัมบูรณ์ T เมื่อ v เป็นความร้อนของโมเลกุล และในแต่ละทิศทางกำหนดให้ความเร็วเป็น v_x, v_y และ v_z จงคำนวณหาค่าเฉลี่ยของ

   ก) $\overline{v_x}$

   ข) $\overline{v_x^2}$

   ค) $\overline{v^2 \cdot v_x}$

   ง) $\overline{v_x^2 \cdot v_y}$

   จ) $\overline{(v_x + bv_y)^2}$ เมื่อ b เป็นค่าคงที่

<u>เฉลยคำตอบแบบฝึกหัดบทที่ 8</u>

1. $\frac{1}{2}kT$

2. ก. 0

   ข. kT/m

   ค. 0

   ง. 0

   จ. $(kT/m)(1+b^2)$
