

## บทที่ 7

# หลักสถิติในทางอุณหพลศาสตร์

### จุดประสงค์การเรียนรู้

1. ชี้แจงวิธีการทางสถิติเบื้องต้นที่นำมาใช้กับเทอร์โมไดนามิกส์หรืออุณหพลศาสตร์ได้
2. ระบุสมมติฐานเบื้องต้นสำหรับศึกษาระบบทางอุณหพลศาสตร์โดยหลักสถิติ
3. อธิบายความแตกต่างของสภาวะมหภาคและสภาวะจุลภาคได้
4. แสดงวิธีหาความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ตามหลักสถิติของโบส-ไอน์สไตน์ของเฟอร์มี-ดิแรกและของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ได้
5. หากการแจกแจงความเร็วและการแจกแจงพลังงานตามหลักสถิติแต่ละแบบได้
6. อธิบายความหมายของเอนโทรปีในทางสถิติได้
7. แสดงรูปแบบการแจกแจงอนุภาคตามหลักสถิติแต่ละแบบด้วยกราฟได้

### เค้าโครงเรื่อง

1. หลักสถิติเบื้องต้น
  - 1.1 สมมติฐานเบื้องต้น
  - 1.2 การหาความน่าจะเป็นทางอุณหพลศาสตร์
  - 1.3 ค่าเฉลี่ยตามกลุ่มและตามเวลา
2. หลักสถิติของโบส-ไอน์สไตน์
  - 2.1 ระบบตามหลักสถิติของโบส-ไอน์สไตน์
  - 2.2 ความน่าจะเป็นตามหลักสถิติของโบส-ไอน์สไตน์
  - 2.3 ความหมายทางสถิติของเอนโทรปี-ค่าคงตัวของโบส-ไอน์สไตน์

**3. หลักสถิติของเฟร์มี-ดิแรก**

- 3.1 ระบบตามหลักสถิติของเฟร์มี-ดิแรก
- 3.2 ความน่าจะเป็นตามหลักสถิติของเฟร์มี-ดิแรก
- 3.3 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบเฟร์มี-ดิแรก
- 3.4 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบแผนเดิม

**4. หลักสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์**

- 4.1 ระบบตามหลักสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์
- 4.2 ความน่าจะเป็นตามหลักสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์
- 4.3 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์

## หลักสถิติเบื้องต้น

### คำอธิบายศัพท์/สำนวน

1. สมมติฐานเบื้องต้น คือ การกำหนดคุณลักษณะเกี่ยวกับองค์ประกอบของระบบว่าประกอบด้วยอนุภาคหรือกลุ่มอนุภาค ซึ่งอาจเหมือนกันหมดทุกประการ หรืออาจไม่เหมือนกันอย่างสิ้นเชิง โดยที่อนุภาคหนึ่งอาจหมายถึงอะตอมหนึ่ง ๆ หรือกลุ่มของอนุภาคที่เหมือนกันชุดหนึ่ง สำหรับระบบมหภาคอิสระใด ๆ ที่มีพลังงานของระบบที่แน่นอนค่าหนึ่งและมีอนุภาคจำนวนหนึ่ง จึงมีการแจกแจงอนุภาคตามขนาดของพลังงาน และจำนวนอนุภาคทั้งหมดด้วยความเป็นไปได้เท่ากันในลภาวะที่เป็นไปได้ทั้งหลายสภาวะใดสภาวะหนึ่ง

2. ความน่าจะเป็นทางอุณหพลศาสตร์ คือ จำนวนรูปแบบของการแจกแจงอนุภาคไปตามระดับพลังงานที่เป็นไปได้ทั้งหมดของระบบมหภาค จึงอาจกล่าวได้ว่าความน่าจะเป็นทางอุณหพลศาสตร์คือจำนวนนับทางสถิติ

3. สภาวะมหภาค คือ ลักษณะการแบ่งหรือจำแนกกลุ่มอนุภาคซึ่งอาจเหมือนหรือต่างกันออกเป็นกลุ่มย่อย ๆ ตามระดับหรือสถานะพลังงานต่าง ๆ โดยไม่คำนึงถึงลักษณะการจำแนกอนุภาคในแต่ละกลุ่มย่อยออกไปตามสถานะพลังงานย่อยหรือในสภาพซ้อนสถานะ แต่จะคำนึงถึงจำนวนอนุภาคในแต่ละระดับ

4. สภาวะจุลภาค คือ ลักษณะการแบ่งหรือจำแนกกลุ่มอนุภาคที่เหมือนกันออกเป็นกลุ่มย่อย ๆ ตามสถานะพลังงานต่าง ๆ โดยคำนึงถึงลักษณะการจำแนกอนุภาคในแต่ละกลุ่มย่อยออกไปในสภาพซ้อนสถานะ ซึ่งสภาวะจุลภาคที่เป็นไปได้ทั้งหมดของกลุ่มอนุภาคอิสระ จะมีการแจกแจงอนุภาคไปตามสภาวะจุลภาคใด ๆ ได้เท่าเทียมกัน และด้วยความน่าจะเป็นเท่ากันทุกสภาวะ ดังนั้น จำนวนสภาวะจุลภาคจึงเป็นความน่าจะเป็นในทางอุณหพลศาสตร์ของกลุ่มอนุภาคทั้งหมดด้วย

5. ค่าเฉลี่ยตามกลุ่ม คือ จำนวนเฉลี่ยของอนุภาคในระดับพลังงานใด ๆ ของระบบหรือกลุ่มอนุภาคที่เป็นไปได้โดยอาศัยการเทียบกับจำนวนระบบที่คล้ายกับระบบที่พิจารณา และหาได้จากความน่าจะเป็นทางอุณหพลศาสตร์สำหรับสภาวะมหภาคหนึ่ง ๆ โดยอาจใช้ค่าเฉลี่ยตามกลุ่มแทนค่าเฉลี่ยตามเวลาได้ (ดูคำอธิบาย)

6. ค่าเฉลี่ยตามเวลา คือ จำนวนเฉลี่ยของอนุภาคในระดับพลังงานใด ๆ ของระบบหรือกลุ่มอนุภาคที่เป็นไปได้ในช่วงเวลาทั้งหมดซึ่งระบบอยู่ในสภาวะมหภาคหนึ่ง ๆ โดยอาจใช้ค่าเฉลี่ยตามเวลาแทนค่าเฉลี่ยตามกลุ่มได้ เนื่องจากทั้งสองค่าจะตรงกันตามสมมติฐานเบื้องต้นที่ว่า ทุกสภาวะจุลภาคมีความเป็นไปได้เท่าเทียมกัน

### สรุปประเด็นสำคัญ

หลักสถิติทางอุณหพลศาสตร์อาศัยสมมติฐานเบื้องต้นเช่นเดียวกับในกรณีทฤษฎีจลน์สำหรับก๊าซที่ว่า การแจกแจงอนุภาคของกลุ่มไม่เฉพาะเจาะจง โดยอนุภาคอาจเหมือนหรือต่างกันไปตามระดับพลังงานหรือสภาวะที่เป็นไปได้ทั้งหมดของระบบมหภาค ซึ่งเป็นความน่าจะเป็นของการแจกแจงอนุภาคในสภาวะมหภาคหรือในสภาวะจุลภาคเมื่อคำนึงถึงอนุภาคที่เหมือนกันกระจายไปในสภาพซ้อนสถานะ หรือระดับพลังงานย่อย การใช้หลักสถิติกับระบบมหภาคจึงสามารถหาค่าของระบบซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยตามกลุ่มหรือค่าเฉลี่ยตามเวลาที่ตรงกัน

**กิจกรรมคำทวิยอนที่ 1**

1. พยายามเลือกหัวข้อที่ 1 จากตำราเรียนด้วยตนเองแบบโปรแกรมสำหรับกระบวนการวิชา (วัสดุภาคเคมี 29241) หน้า 356-357 หรือไฟล์บรรยายสรุปจากแอปคำบรรยายสรุปสำหรับกระบวนการวิชา ครั้งที่ 8 (ดูบันทึกท้ายเล่ม) ประกอบด้วยแผนภาพโปร่งใสแผ่นที่ 54 (ดูต้นแบบท้ายเล่มนี้)
2. เปรียบเทียบสมมติฐานเบื้องต้นสำหรับหลักสถิติทางอุณหพลศาสตร์กับในกรณีทฤษฎีจลน์สำหรับก๊าซอุดมคติว่าเหมือนหรือต่างกันอย่างไร
3. แสดง "สภาวะมหภาค" และ "สภาวะจุลภาค" โดยสมมติกลุ่มอนุภาคจำนวนหนึ่งให้กระจายไปค่าระดับพลังงานต่าง ๆ และกำหนดจุดหรือตัวอักษรแทนอนุภาค

(หน้า 358-380)

### หลักสถิติของโบส-ไอน์สไตน์

#### คำอธิบายศัพท์/สำนวน

1. ระบบตามหลักสถิติของโบส-ไอน์สไตน์ คือ ระบบมหภาคซึ่งประกอบด้วยอนุภาคที่เหมือนกันทุกประการ โดยแต่ละอนุภาคหรือกลุ่มอนุภาคจะกระจายไปตามสภาวะพลังงานใด ๆ ได้โดยไม่มีข้อจำกัดและสภาวะพลังงานของระบบไม่ซ้ำซ้อนสามารถระบุสภาวะได้แน่นอน

2. ความหมายทางสถิติของเอนโทรปี คือ เอนโทรปีของระบบแสดงถึงความไม่เป็นระเบียบของระบบ โดยที่ถ้าหากระบบใดมีค่าเอนโทรปีมากจะมีสภาวะที่เป็นไปได้มาก จึงไม่สามารถกำหนดสภาวะของแต่ละอนุภาคได้อย่างแน่นอน จึงไม่มีลักษณะเฉพาะที่แน่นอนนอกจากนั้น เอนโทรปีเป็นค่าที่ไม่แปรโดยตรงกับความน่าจะเป็นทางอุณหพลศาสตร์ แต่เป็น

ฟังก์ชันแบบลอกการิทึม โดยมีค่าคงตัวของโบลต์ซมันน์เป็นค่าคงตัวของการแปรผัน ซึ่งทำให้การหาค่าเอนโทรปีตามความหมายทางสถิตินี้ได้ผลลัพธ์ตรงกับที่ได้จากอุณหพลศาสตร์แผนเดิม

### สรุปประเด็นสำคัญ

หลักสถิติของโบส-ไอน์สไตน์ที่ใช้กับระบบทางอุณหพลศาสตร์ใด ๆ จะต้องประกอบด้วยอนุภาคที่เหมือนกันทุกประการ ซึ่งสามารถกระจายกันไปในสภาวะพลังงานที่เป็นไปได้ทั้งหมดของระบบได้โดยไม่มีข้อจำกัด ในการหาความน่าจะเป็นทางอุณหพลศาสตร์ของระบบตามหลักสถิติของโบส-ไอน์สไตน์ จะหาฟังก์ชันการแจกแจงแบบโบส-ไอน์สไตน์เพื่อนำไปใช้หาค่าต่าง ๆ ของระบบดังกล่าว สำหรับระบบที่มีความน่าจะเป็นมากหรือน้อยแสดงถึงค่าเอนโทรปีของระบบนั้นว่ามากหรือน้อยด้วย

### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 2

1. ทบทวนเนื้อหาหัวข้อที่ 2 จากตำราเรียนด้วยตนเองแบบโปรแกรมสำหรับกระบวนวิชานี้ (รหัสการพิมพ์ 29241) หน้า 358-380 หรือฟังคำบรรยายสรุปจากแถบคำบรรยายสรุปสำหรับกระบวนวิชานี้ ครั้งที่ 8 และ 9 (ฉบับที่กักยเล่ม) ประกอบแผนภาพโปร่งใสแผ่นที่ 54-56 (ดูต้นแบบท้ายเล่มนี้)
2. แสดงความสัมพันธ์สำหรับหาความน่าจะเป็นทางอุณหพลศาสตร์ของสภาวะมหภาค และสภาวะจุลภาคตามหลักสถิติของโบส-ไอน์สไตน์
3. เปรียบเทียบสมการพลังงานตามกฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ในกรณีที่คำนึงถึงจำนวนอนุภาคสำหรับระบบมหภาคกับในกรณีที่พิจารณาทั้งระบบตามอุณหพลศาสตร์แผนเดิม
4. แสดงความสัมพันธ์สำหรับเอนโทรปีตามหลักสถิติทางอุณหพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์แผนเดิม
5. อธิบายขั้นตอนการหาฟังก์ชันการแจกแจงแบบโบส-ไอน์สไตน์

(หน้า 381-393)

### หลักสถิติของเฟอร์มี-ดิแรก

#### คำอธิบายศัพท์/สำนวน

1. ระบบตามหลักสถิติของเฟอร์มี-ดิแรก คือ ระบบมหภาคซึ่งประกอบด้วยอนุภาคที่เหมือนกันทุกประการ โดยแต่ละอนุภาคหรือกลุ่มอนุภาคจะกระจายไปตามสภาวะพลังงานใด ๆ

(หน้า 394-405)

### **หลักสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์**

#### **คำอธิบายศัพท์/สำนวน**

ระบบตามหลักสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลต์ซมันน์ คือ ระบบมหภาคซึ่งประกอบด้วยอนุภาคต่างกัน โดยแต่ละอนุภาคหรือกลุ่มอนุภาคจะกระจายไปตามสภาวะพลังงานใด ๆ ได้ โดยไม่มีข้อจำกัด และสภาวะพลังงานของระบบไม่ซ้ำซ้อน

