

## บทที่ 8 ฟังก์ชันพาร์ทิชัน

กฎการกระจายของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มานจากสมการ(7.16)สามารถเขียนให้อยู่ในรูปแบบใหม่ได้ดังนี้

$$N_1 = \frac{1}{A} \cdot g_1 \cdot e^{-\beta E_1} \dots\dots\dots(8.1)$$

โดยที่  $g_1$  เป็นสภาวะทางควอนตัมที่มีพลังงาน  $E_1$

$A$  เป็นค่าคงที่ (ซึ่ง  $A = e^{\alpha}$ )

และถ้าระดับพลังงาน  $E_1$  ของระบบมีสภาวะ  $g_1 = 1$  สมการ(8.1)จะกลายเป็น

$$N_1 = \frac{1}{A} \cdot e^{-\beta E_1} \dots\dots\dots(8.2)$$

ดังนั้น

$$N = \sum_1 N_1 = \frac{1}{A} \sum_1 e^{-\beta E_1} \dots\dots\dots(8.3)$$

ผลรวมของเทอมในทางขวามือก็คือ ฟังก์ชันพาร์ทิชัน หรือผลรวมของสภาวะ ( $Z$ )

$$Z = \sum_1 g_1 e^{-\beta E_1} \dots\dots\dots(8.4)$$

โดยที่  $Z$  ก็คืออักษรย่อที่มาจากภาษาเยอรมันที่ว่า "Zustandssumme" ซึ่งหมายความว่า เป็นผลรวมของทุกสภาวะ

ดังนั้นจากสมการ(8.1), (8.3) และ(8.4) จะได้

$$N = \sum_1 N_1 = \frac{1}{A} \cdot g_1 \sum_1 e^{-\beta E_1}$$

Hi0 
$$N = \frac{Z}{A} \cdot g_1 \dots\dots\dots(8.5)$$

จากสมการ(8.2)และ(8.5) จะได้

$$\frac{N_1}{N} = \frac{1}{Z} \cdot g_1 \cdot e^{-\beta E_1} \dots\dots\dots (8.6)$$

หรือ 
$$\frac{\bar{N}_1}{N} = \frac{1}{Z} \cdot g_1 \cdot e^{-\beta E_1} \dots\dots\dots (8.7)$$

สมการ (8.7) ก็คือฟังก์ชันการกระจายแบบแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มานที่อยู่ในรูปของฟังก์ชันพาร์ทิชัน

พิจารณารูปแบบของฟังก์ชันการกระจายแบบดั้งเดิม จากสมการ (7.74)

$$\frac{\bar{N}_1}{g_1} = e^{\left(\frac{\mu - E_1}{kT}\right)} \dots\dots\dots (8.8)$$

และเมื่อพิจารณาผลรวมในทุกๆค่าของ i จะได้

$$\sum_i \bar{N}_i = N = e^{\left(\frac{\mu}{kT}\right)} \cdot e^{-\left(\frac{E_1}{kT}\right)} \cdot \sum_i g_i$$

เมื่อแทนค่าของฟังก์ชันพาร์ทิชัน  $Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$  จะได้

$$e^{\left(\frac{\mu}{kT}\right)} = \frac{N}{Z} \dots\dots\dots (8.9)$$

เขียนรูปแบบฟังก์ชันการกระจายสมการ (8.8) ในเทอมของฟังก์ชันพาร์ทิชันจะได้

$$\frac{\bar{N}_1}{g_1} = \frac{N}{Z} \cdot e^{-\left(\frac{E_1}{kT}\right)} \dots\dots\dots (8.10)$$

สมการ (8.10) จะมีรูปแบบเหมือนสมการ (8.7) ของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มาน ซึ่งแสดงให้เห็นว่า อนุภาคโดยเฉลี่ยต่อสภาวะในระดับพลังงานหนึ่ง ๆ จะลดลงแบบเอ็กโพเนนเชียลตามระดับพลังงาน  $E_i$  และถ้าอุณหภูมิลดต่ำลงเพียงใดจะทำให้เกิดการเรียงการเปลี่ยนแปลงจำนวนอนุภาคด้วย นั่นคือ ที่ระดับพลังงานสูงจะมีจำนวนโดยเฉลี่ยต่อสภาวะน้อย และถ้าอุณหภูมิต่ำยิ่งทำให้จำนวนอนุภาคที่ระดับพลังงานสูงลดลง

พิจารณาฟังก์ชันพาร์ทิชันจากสมการ (8.4) ซึ่งหมายถึงผลรวมของทุกสภาวะ หรือถ้าจะตัดค่า  $g_i$  ออกเสียก็ได้ซึ่งจะไม่ทำให้ความหมายของฟังก์ชันเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นฟังก์ชันพาร์ทิชันจึงสามารถเขียนได้อีกแบบคือ

$$-\left(\frac{E_i}{kT}\right)$$

$$Z = \sum_i e \dots \dots \dots (8.11)$$

ซึ่งก็คือรูปแบบที่แท้จริงของผลรวมทั้งหมดของทุกสภาวะต่างๆได้ ซึ่งอาจจะเรียกผลรวมเช่นนี้ว่า เป็นผลรวมของพลังงานทุกระดับ  $E_i$  และในทางกลศาสตร์ควอนตัมจะเรียก  $E_i$  ว่า "ค่าไอเกน (eigen) พลังงานของสภาวะ" และเรียก  $g_i$  ว่า "สภาวะย่อยของค่าไอเกนของพลังงาน  $E_i$  นั้นเอง"

และถ้าพิจารณาฟังก์ชันการกระจายของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มาน จากสมการ (7.23) ดังนี้

$$-\left(\frac{\mu - E_i}{kT}\right)$$

$$\frac{\bar{N}_i}{g_i} = N \cdot e$$

หรือ

$$-\left(\frac{\mu - E_i}{kT}\right)$$

$$\bar{N}_i = N \cdot g_i \cdot e \dots \dots \dots (8.12)$$

การกระจายอนุภาคโดยเฉลี่ยเป็นไปตามสภาวะต่างๆของฟังก์ชันพาร์ทิชัน

ดังนั้น

$$-\left(\frac{\mu - E_1}{kT}\right)$$

$$N = \sum_1 N_1 = N \sum_1 g_1 \cdot e$$

และแทนค่าฟังก์ชันพาร์ทิชันจากสมการ(8.4) จะได้

$$e^{\beta\mu} = \frac{1}{Z} \dots\dots\dots (8.13)$$

สำหรับระบบที่เป็นไปตามหลักสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มาน ความน่าจะเป็นที่ระบบจะอยู่ในสภาวะที่มีระดับพลังงาน  $E_1$  จะได้ว่า

$$p(E_1) = \frac{1}{Z} \cdot g_1 \cdot e^{-\beta E_1} \dots\dots\dots (8.14)$$

และพลังงานเฉลี่ย ( $U$ ) ของระบบ สามารถหาได้จากนิยามของค่าเฉลี่ยได้ดังนี้

$$\overline{f(u)} = \sum_1 p_1 f(u_1)$$

ดังนั้นจะได้

$$\overline{U} = \sum_1 p(E_1) E_1 = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \dots\dots\dots (8.15)$$

ในทำนองเดียวกันเราสามารถหาฟังก์ชันพาร์ทิชันตามหลักการกระจายของโบส-ไอน์สไตน์และของเฟอร์มี-ดิแรค ในเทอมของ "มหภาคฟังก์ชันพาร์ทิชัน" (macroscopic partition function) ได้ดังนี้

$$N \left(\frac{\mu - E_1}{kT}\right)$$

$$g = \sum_{N=0}^H \dots\dots\dots (8.16)$$

และสามารถหาค่า  $N$  ได้ว่า

$$N \left( \frac{\mu - E_1}{kT} \right)$$

$$N = \frac{1}{g} \sum_{N=0}^H .e \dots\dots\dots (8.17)$$

ซึ่ง H มีค่าได้ทั้ง 1 และ  $\infty$  ตามลำดับ

**8.1 การหาความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ กับฟังก์ชันพาร์ทิชัน**

คุณสมบัติประการหนึ่งของค่าต่างๆในทางอุณหพลศาสตร์ก็คือจะต้องมีความสัมพันธ์กับค่าของตัวแปรอื่นได้ และจะมีรูปแบบของสมการโดยเฉพาะค่าหนึ่ง ๆ ดังเช่น ฟังก์ชันเฮมโฮลท์ (A) จะมีความสัมพันธ์กับตัวแปร X และ T ในขณะที่ฟังก์ชันกิบส์ (G) ก็อาจจะมีความสัมพันธ์กับตัวแปร Y และ T โดยที่ X และ T อาจเป็นตัวแปรใด ๆ ที่มีความสัมพันธ์กันได้อีกด้วย หรือถ้าพิจารณา Y คือปริมาตรและ X คือความกดดัน ดังนั้นทั้ง 3 ค่าคือ อุณหภูมิ ปริมาตร และความกดดันเป็นฟังก์ชันที่แท้จริงต่อกัน และสามารถนำมาหาความสัมพันธ์กันในรูปดิริเวทิฟ (Derivative) ได้

พิจารณาความสัมพันธ์ของสมการ (8.9) ซึ่ง

$$\left( \frac{\mu}{kT} \right)$$

$$e = \frac{N}{Z}$$

หรืออยู่ในรูป Logarithms ได้

$$\ln \frac{N}{Z} = \frac{\mu}{kT}$$

ดังนั้นจะได้

$$\mu = -kT(\ln Z - \ln N) \dots\dots\dots (8.18)$$

และจากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ที่สัมพันธ์กับศักย์เคมี

$$Tds = dU + pdv - \mu dn$$

หรือ

$$dU = Tds - ydx + \mu dN \dots\dots\dots (8.19)$$

โดยที่  $Y$  เป็นปริมาตร และ

$X$  เป็นความกดดัน

พิจารณาฟังก์ชันเฮมโสลท์ ( $A$ ) จากความสัมพันธ์ของแมกซ์เวลจะได้

$$A = U - TS$$

ดังนั้น  $dA = dU - TdS - SdT \dots\dots\dots(8.20)$

จากสมการ(8.19)และ(8.20)เมื่อ  $T$  และ  $X$  คงที่จะได้

$$\mu = \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,X} = -kT(\ln Z - \ln N) \dots\dots\dots(8.21)$$

และจะได้เป็นฟังก์ชันเฮมโสลท์ ( $A$ ) ดังนี้

$$A = -NkT(\ln Z - \ln N + 1) \dots\dots\dots(8.22)$$

และจากฟังก์ชันกิบส์ ( $G$ ) จากความสัมพันธ์ของแมกซ์เวลและศักย์เคมี

$$G = U - Ts + yx$$

หรือ  $dG = -sdT + xdy + \mu dN \dots\dots\dots(8.23)$

นั่นคือ

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,Y} = -kT \ln Z \dots\dots\dots(8.24)$$

ดังนั้น  $G = -NkT \ln Z \dots\dots\dots(8.25)$

โดยตัวแปร  $y$  นั้นไม่ขึ้นกับมวล

จากค่าประมาณการของ Stirling สำหรับแฟคตอเรียล (factorial) ที่ว่า

$$\int \ln x \cdot dx = x \ln x - x \quad (\text{เมื่อ } x \gg 1)$$

และจากสมการ(8.22)และ(8.25)เมื่อ  $N = 0$  จะได้

$$A(T, X) = 0$$

และ  $G(T, Y) = 0$

และจากสมการ (8.20) จะได้

$$dA = -s dT - p dv$$

ซึ่งจะได้เอนโทรปี (S) ดังนี้

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N, X}$$

และจากสมการ (8.22) ในที่สุดจะได้

$$S = NkT \left( \frac{\partial NkT}{\partial T} \right)_X + Nk(\ln Z - \ln N + 1) \quad \dots \dots \dots (8.26)$$

พิจารณาค่าเอนทาลปี (H) จากความสัมพันธ์ของแมกซ์เวล

$$H = G + TS \quad \dots \dots \dots (8.27)$$

หรือ  $dH = dG + T ds + S dT$

ซึ่งจะได้

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N, Y} \quad \dots \dots \dots (8.28)$$

นำค่า G จากสมการ (8.25) และค่า S จากสมการ (8.26) แทนค่าลงในสมการ (8.27) จะได้

$$H = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_Y \quad \dots \dots \dots (8.29)$$

เป็นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทาลปีกับฟังก์ชันพาร์ทิชัน

พิจารณาพลังงานภายใน (U) จากความสัมพันธ์ของแมกซ์เวล

$$U = A + TS \quad \dots \dots \dots (8.30)$$

นำค่า A จากสมการ (8.22) และ S จากสมการ (8.26) แทนค่าลงในสมการ (8.30) จะได้

$$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_X \quad \dots \dots \dots (8.31)$$

สำหรับค่าที่ไม่ขึ้นกับมวล (Y) ซึ่ง

$$y = - \left( \frac{\partial A}{\partial x} \right)_{N,T}$$

ดังนั้น

$$y = NkT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial x} \right)_T \dots\dots\dots (8.32)$$

สำหรับค่าที่ขึ้นกับมวล (X) ซึ่ง

$$x = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N,T}$$

ดังนั้นจะได้

$$x = -NkT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial y} \right)_T \dots\dots\dots (8.33)$$

ความสัมพันธ์ของค่าต่างๆกับฟังก์ชันพาร์ทิชันสามารถแยกพิจารณาได้เป็นกรณีคือเมื่อระดับพลังงานของระบบขึ้นอยู่กับ X หรือ Y ค่าใดค่าหนึ่งเท่านั้น หรือเมื่อระดับพลังงานของระบบขึ้นอยู่กับตัวแปรที่มากกว่าหนึ่งตัวขึ้นไป เช่น

สมมติว่า  $X_1$  และ  $Y_2$  เป็นตัวแปรตามรูปแบบของฟังก์ชันพาร์ทิชัน (Z)

$$Z = \sum_i g_i \cdot e^{-\beta E_i}$$

โดยที่  $E_i$  ในที่นี้เป็นฟังก์ชันของทั้ง  $X_1$  และ  $Y_2$  ดังนั้น ฟังก์ชันพาร์ทิชัน (Z) จะเป็นฟังก์ชันของ T,  $X_1$  และ  $Y_2$

พิจารณาระบบที่มีพลังงานภายในเป็น U และพลังงานศักย์  $E_0$  ดังนั้นพลังงานทั้งหมดจึงเป็น

$$E = U + E_0 \dots\dots\dots (8.34)$$

และถ้า  $Y_2$  เป็นตัวแปรที่ไม่ขึ้นกับมวล ซึ่งอาจหมายถึงค่าความเข้มข้นของสนาม สำหรับแรงใดๆที่ทำให้เกิดงาน และไม่ขึ้นกับแนวการเคลื่อนที่ของแรง  $X_2$  จะได้ว่า

$$E_0 = X_2 Y_2$$

นั่นคือ

$$E = U + X_2 Y_2$$

ดังนั้นค่าฟังก์ชันเฮมโบลท์ในกรณีนี้จะเป็น

$$A = E - TS = U + X_2 Y_2 - TS \quad \dots \dots (8.35)$$

และหาความสัมพันธ์กับ Z ได้ดังนี้

$$\mu = -NkT(\ln Z - \ln N) = \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T, X_1, Y_2} \quad \dots \dots \dots (8.36)$$

โดยการอินทิเกรตจะได้

$$A^* = -NkT(\ln Z - \ln N + 1) \quad \dots \dots \dots (8.37)$$

ถ้าพิจารณาตัวแปร  $Y_1$  และ  $X_2$  สัมพันธ์กับ  $X_1$  และ  $Y_2$  สำหรับระบบใด ๆ ที่มีระดับพลังงานที่ขึ้นอยู่กับตัวแปรมากกว่าหนึ่งตัว ซึ่งจากความสัมพันธ์

$$y = - \left( \frac{\partial A}{\partial x} \right)_{N, T}$$

ดังนั้นจะได้

$$y_1 = - \left( \frac{\partial A^*}{\partial x_1} \right)_{N, T, Y_2} = NkT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial x_1} \right)_{T, Y_2} \quad \dots \dots \dots (8.38)$$

และจาก 
$$x = \left( \frac{\partial A^*}{\partial y} \right)_{N, T}$$

ดังนั้นจะได้

$$x_2 = \left( \frac{\partial A^*}{\partial y_2} \right)_{N, T, X_1} = -NkT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial y_2} \right)_{T, X_1} \quad \dots \dots \dots (8.39)$$

สมการ (8.38) และ (8.39) เป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ของค่าต่างๆ กับฟังก์ชันพาร์ทิชัน (Z) ตามหลักสถิติแบบแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มาน

และสำหรับระบบที่เป็นไปตามหลักสถิติแบบดั้งเดิม โดยที่

$$A^* = -NkT(\ln Z - \ln N + 1)$$

และเอนโทรปี (S) ของระบบ

$$S = - \left( \frac{\partial A^*}{\partial T} \right)$$

ในที่สุดจะได้

$$S = NkT \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_{X_1, Y_2} + Nk (\ln Z - \ln N + 1) \dots (8.40)$$

ดังนั้นพลังงานทั้งหมดของระบบจะได้

$$E = A^* + TS = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_{X_1, Y_2} \dots (8.41)$$

ความสัมพันธ์ระหว่าง  $U$  กับ  $Z$  ได้ดังนี้

จากสมการ(8.34)จะได้

$$U = E - E_p$$

เมื่อ  $E_p = Y_2 X_2$  ดังนั้นจะได้

$$U = E - y_2 X_2 \dots (8.42)$$

จากสมการ(8.40)และ(8.41)จะได้

$$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_{X_1, Y_2} - Y_2 X_2 \dots (8.43)$$

## 8.2 การหาค่าต่าง ๆ สำหรับระบบก๊าซอุดมคติ

พิจารณาระบบก๊าซอุดมคติที่ประกอบด้วยอนุภาคที่เหมือนกันหมดจำนวน  $N$  อนุภาค โดยที่แต่ละอนุภาคแยกกันอยู่เป็นอนุภาคโดดเดี่ยว ถ้าเปรียบเทียบจำนวนอนุภาคกับจำนวนสภาวะที่เป็นไปได้ทั้งหมด ปรากฏว่าจำนวนอนุภาคโดยเฉลี่ยจะมีค่าน้อยกว่าจำนวนสภาวะมาก ดังนั้นการใช้หลักสถิติและดั้งเดิมจึงสามารถนำมาใช้ในการหาค่าต่าง ๆ ของระบบจากที่มีความสัมพันธ์กับฟังก์ชันพาร์ทิชันสามารถพิจารณาได้จากรูปแบบฟังก์ชันต่อไปนี้

$$Z = \sum_i g_i \cdot e^{-BE_i}$$

จะเห็นว่าค่าของ  $E_1$  และ  $g_1$  ของระบบก๊าซอุดมคติเมื่อคลื่นที่ใน 3 มิติ สามารถเทียบได้กับการที่อนุภาคอยู่ในกล่องสี่เหลี่ยม ดังนั้นเมื่ออาศัยหลัก กลศาสตร์ควอนตัมจะได้ว่าอนุภาคหนึ่ง ๆ อาจมีพลังงานได้หลายระดับ ดังนี้

$$-\left(\frac{2}{3}\right)$$

$$E_1 = \frac{n_1^2 h^2 v}{8m} \dots\dots\dots (8.44)$$

โดยที่  $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  และ  $n_x, n_y, n_z$  เป็นเลขจำนวนเต็ม (integer)

$h$  เป็นค่าคงที่ของพลังค์

$v$  เป็นปริมาตรของกล่องสี่เหลี่ยม

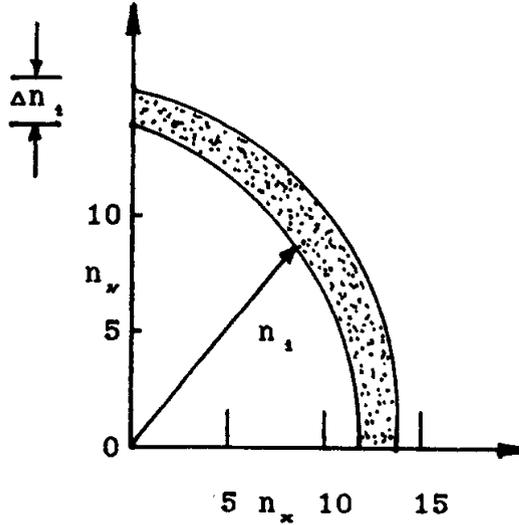
$m$  เป็นมวลของอนุภาคหนึ่ง

สำหรับค่าของ  $g_1$  ซึ่งเป็นจำนวนสภาวะที่เป็นไปได้ในระดับพลังงานหนึ่ง ๆ อาจพิจารณาได้จากระดับพลังงานที่ใกล้เคียงกันเป็นช่วง ๆ ในขนาด  $\Delta E_1$  ซึ่งไม่ห่างกันมากนัก และครอบคลุมระดับพลังงานตั้งแต่  $E_1$  ถึง  $E_1 + \Delta E_1$  โดยกลุ่มพลังงานนี้มีความกว้างพอที่จะเรียกว่าเป็น "ระดับมหภาค" (macrostate)

ถ้าให้  $G_1$  เป็นจำนวนสภาวะที่เป็นไปได้ทั้งหมดในระดับพลังงานตั้งแต่ขั้นต่ำสุดจนถึงพลังงาน  $E_1$  ดังนี้

$\Delta G_1$  จึงเป็นจำนวนสภาวะที่เป็นไปได้ทั้งหมดในระดับมหภาค ซึ่งเท่ากับจำนวนสภาวะที่อยู่ในระดับพลังงานต่าง ๆ ในช่วงระหว่าง  $E_1$  กับ  $E_1 + \Delta E_1$

พิจารณาทรงกลมที่มีรัศมี  $n_1$  โดยที่  $n_1^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  และ  $n_x, n_y, n_z$  เป็นเลขจำนวนเต็มบวกและมีสภาวะที่มีระดับพลังงานตั้งแต่ต่ำสุดถึง  $E_1$  ดังรูปที่ 8.1



รูปที่ 8.1 แสดงการหาค่า  $G_1$  สำหรับสภาวะ 2 มิติ  $n_x$  กับ  $n_y$  เนื่องจากสภาวะที่มีระดับพลังงานตั้งแต่ต่ำสุดจนถึง  $E_1$  มีเพียง 1 ใน 8 ของทรงกลมที่มีรัศมี  $n_1$  ดังนั้นสภาวะ  $G$  จะได้

$$G = \frac{1}{8} \left( \frac{4}{3} \pi n_1^3 \right) = \frac{\pi}{6} n_1^3 \quad \dots\dots\dots (8.45)$$

ดังนั้น จำนวนสภาวะที่เป็นไปได้ในระดับมหภาคที่อยู่ระหว่าง  $E_1$  กับ  $E_1 + \Delta E_1$  ก็คือ

$$\Delta G_1 = \frac{\pi}{6} \times 3n_1^2 \cdot \Delta n_1 = \frac{\pi}{2} n_1^2 \Delta n_1, \quad \dots\dots\dots (8.46)$$

จากฟังก์ชันพาร์ทิชันสมการ (8.4) ซึ่ง

$$-\left(\frac{E_1}{kT}\right)$$

$$Z = \sum_1 \Delta G_1 \cdot e$$

ดังนั้นจะได้ค่า  $Z$  ดังนี้

$$Z = \frac{\pi}{2} \sum_{n_i} n_i^2 \cdot e^{\left( -\frac{h^2 v^{\frac{2}{3}} n_i^2}{8 mkT} \right)} \quad \dots \dots \dots (8.47)$$

สมการ (8.47) เป็นค่าของฟังก์ชันพาร์ทิชันสำหรับก๊าซอุดมคติ ซึ่งนอกจากจะเขียนให้อยู่ในรูปผลรวมของทุกสภาวะแล้ว อาจเขียนให้อยู่ในรูปของอินทิเกรชัน โดยการประมาณค่าตามวิชาแคลคูลัสได้ดังนี้

$$Z = \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} n_i^2 e^{\left( \frac{-h^2 v^{\frac{2}{3}} n_i^2}{8mkT} \right)} dn_i \quad \dots \dots \dots (8.48)$$

จากสูตรการหาอินทิเกรชันที่ว่า

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

ดังนั้น 
$$Z = v \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \dots \dots \dots (8.49)$$

จะเห็นว่า Z เป็นฟังก์ชันของ T และ V และขึ้นอยู่กับมวล และจากสมการ (8.49) เราจัดให้อยู่ในรูป logarithms จะได้ดังนี้

$$\ln Z = \ln v + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \quad \dots \dots \dots (8.50)$$

และสำหรับค่าตัวแปรที่ไม่ขึ้นกับมวล สมการ (8.32) เมื่อให้ความกดดัน  $p = y$  จะได้

$$p = NkT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial v} \right)$$

หรือ

$$p = NkT \left( \frac{1}{v} \right)$$

ดังนั้นสำหรับก๊าซอุดมคติ จะได้ว่า

$$pv = NkT \quad \dots\dots\dots (8.51)$$

ซึ่งก็คือสมการสถานะของก๊าซอุดมคตินั้นเอง

สำหรับค่าพลังงานภายใน (U) สำหรับก๊าซอุดมคติซึ่งสัมพันธ์กับฟังก์ชันพาร์ทิชัน

ตามสมการ (8.31) จะได้ว่า

$$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$

โดยการดิฟเฟอเรนทิเอทสมการ (8.50) จะได้  $\left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2T}$  และค่าพลังงาน

ก๊าซอุดมคติจะเป็นดังนี้

$$U = \frac{3}{2} NkT \quad \dots\dots\dots (8.51)$$

พิจารณาค่าเอนโทรปีตามสมการ (8.40) และความสัมพันธ์ตามสมการ (8.50) ดังนี้

$$S = NkT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + Nk(\ln Z - \ln N + 1)$$

หรือ

$$S = \frac{3}{2} Nk + Nk(\ln Z - \ln N + 1)$$

ในที่สุดจะได้

$$S = Nk \left[ \frac{5}{2} + \ln \frac{v (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \right] \dots \dots \dots (8.53)$$

จากการที่ได้พิจารณาแล้วข้างต้นจะเห็นได้ว่า สำหรับก๊าซอุดมคติค่าต่าง ๆ เป็นต้นว่า ความกดดัน, พลังงานภายใน และเอนโทรปีมีความสัมพันธ์กับฟังก์ชันพาร์ทิชันของระบบมาก

### 8.3 การหาความกดดันของบรรยากาศ

พิจารณาบรรยากาศที่ประกอบด้วยก๊าซนาาชนิดที่ปะปนกันอยู่อย่างไม่หนาแน่นมากนัก ซึ่งถือได้ว่า บรรยากาศชนิดนี้เป็นก๊าซอุดมคติได้ โลกนอกจากจะมีบรรยากาศที่หุ้มห่อแล้วยังมีแรงดึงดูด (แรงโน้มถ่วง) ของโลกด้วย ดังนั้นถ้าจะพิจารณาพลังงานที่เกี่ยวข้องกับโลกจึงอาจพิจารณาได้ว่า มีทั้งพลังงานจลน์เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอนุภาคก๊าซซึ่งถือว่าเป็นพลังงานภายใน และมีพลังงานศักย์อื่นเนื่องมาจากแรง 2 โนม์ถ่วงของโลกซึ่งถือว่าเป็นพลังงานภายนอก

สำหรับอนุภาคหนึ่ง ๆ ที่มีมวล  $m$  เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว  $v$  ในระดับความสูง  $y$  จะมีพลังงานทั้งหมดเป็น

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + mgy \dots \dots \dots (8.54)$$

ถ้าพิจารณาการเคลื่อนที่ของอนุภาคในกล่องสี่เหลี่ยมโดยที่อนุภาคหนึ่งอาจมีพลังงานได้หลายระดับ

$$E_1 = \frac{n_1^2 h^2 v}{8m} = \frac{1}{2} m v_1^2$$

และมีสภาวะที่เป็นไปได้ในระดับมหภาคที่อยู่ระหว่าง  $E_1$  กับ  $E_1 + \Delta E_1$

คือ

$$\Delta G_1 = \frac{\pi}{2} n_1^2 \Delta n_1$$

จำนวนสภาวะพลังงานที่เป็นไปได้ในระดับมหภาคที่อยู่ระหว่างช่วงพลังงาน  
จลน์ที่อนุภาคมีความเร็ว  $v$  กับ  $v + \Delta v$  คือ

$$\Delta G_v = \Delta G_v = \frac{4\pi m^3 \cdot v}{3} v^2 \Delta v$$

เมื่อ  $V$  เป็นปริมาตร (พื้นที่  $A$  คูณด้วยความสูง  $L$ )

$v$  เป็นความเร็วของอนุภาค และ  $\Delta v$  เป็นความเร็วที่เปลี่ยนแปลง  
ไปดังนั้นจะได้

$$\Delta G_v = \frac{4\pi m^3 \cdot AL}{3} v^2 \Delta v \quad \dots \dots \dots (8.55)$$

ในทำนองเดียวกันจำนวนสภาวะที่เป็นไปได้ในระดับพลังงานศักย์ที่สูง  $\Delta y$   
และมีจำนวนอนุภาคที่กระจาย ( $\Delta N_v$ ) กันอยู่ในสภาวะนี้มีค่าเป็น  $\Delta G_v$  ก็สามารถหาค่า  
ได้เช่นเดียวกัน

จากสมการ (8.6) อาจเขียนใหม่ได้

$$\left( \frac{mgy}{kT} \right)$$

$$\frac{\Delta N_v}{N} = \frac{1}{Z} \cdot \Delta G_v \cdot e \quad \dots \dots \dots (8.56)$$

โดยที่  $\Delta G_v$  มีค่าเท่ากับ  $\Delta y/L$  และเป็นสภาวะที่เป็นไปได้ในระดับพลัง  
งานศักย์ซึ่งที่มีความสูง  $\Delta y$  ภายในปริมาตรที่มีความยาวทั้งหมด  $L$

และเนื่องจากอนุภาคใด ๆ อาจอยู่ในระดับพลังงานจลน์สภาวะในสภาวะ  
หนึ่งได้ ดังนั้นจึงมีจำนวนสภาวะที่อาจเป็นไปได้ทั้งหมดเป็น

$$\Delta G = \Delta G_v \cdot \Delta G_y \quad \dots \dots \dots (8.57)$$

แทนค่าลงในฟังก์ชันพาร์ทิชัน  $Z$  จะได้

$$Z = \sum \Delta G_v \cdot e^{-\left(\frac{mv^2}{2kT}\right) - \left(\frac{mgy}{kT}\right)} \quad \dots \dots \dots (8.58)$$

พิจารณาการแยกเทอมของ  $v$  และ  $y$  ได้โดย  $Z = Z_v \cdot Z_y$  หรือ  $\ln Z = \ln Z_v + \ln Z_y$  โดยการประมาณการ ซึ่งอาจเปลี่ยนผลรวม ( $\Sigma$ ) เป็นอินทิเกรชันได้โดยให้  $v = 0$  ถึง  $v = \infty$  และ  $y = 0$  ถึง  $y = L$  ดังนั้นจะได้

$$Z_v = AL \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad \dots \dots \dots (8.59)$$

และ

$$Z_y = \frac{kT}{mgL} \left[ 1 - e^{-\left(\frac{mgL}{kT}\right)} \right] \quad \dots \dots \dots (8.60)$$

จากสมการสภาวะของก๊าซอุดมคติ  $pV = NkT$  หรือ  $p = nkT$  โดยที่ความกดดัน  $p$  ที่เกิดจากอนุภาคจำนวน  $\Delta N$  ที่มีพลังงานศักย์ในช่วงระดับความสูงใด ๆ  $\Delta y$  ภายในพื้นที่  $A$

เนื่องจาก  $n = \frac{N}{V}$  ดังนั้น  $\Delta N = \frac{\Delta N_v}{A \Delta y}$  โดยที่ค่า  $\Delta N_v$  ได้จากสมการ (8.56) ดังนี้

$$\Delta N_y = \frac{N}{Z} \Delta G_v \cdot e^{-\left(\frac{mgy}{kT}\right)}$$

และ 
$$\Delta N_v = \frac{\Delta y}{L}$$

จากสมการ(8.60)จะได้ความกดดัน  $p$  ดังนี้

$$p_v = \frac{Nmg}{A} \frac{e^{-\left(\frac{mgy}{kT}\right)}}{\left[1 - e^{-\left(\frac{mgL}{kT}\right)}\right]} \dots\dots\dots (8.61)$$

สมการ(8.61)เป็นสมการที่ใช้ในการหาค่าความกดดันของบรรยากาศที่ระดับความสูงใด ๆ  $y$  และถ้ากำหนดให้  $y = 0$  เป็นระดับพื้นผิวโลก และมีความกดดันเป็น  $p_0$  ดังนั้นจะได้

$$p_0 = \frac{Nmg}{A} \frac{1}{\left[1 - e^{-\left(\frac{mgL}{kT}\right)}\right]} \dots\dots\dots (8.62)$$

จากสมการ(8.61)และ(8.62)จะได้

$$e^{-\left(\frac{mgy}{kT}\right)}$$

$$\frac{p_v}{p_0} = e$$

$$e^{-\left(\frac{mgy}{kT}\right)}$$

หรือ 
$$p_v = p_0 : e \dots\dots\dots (8.63)$$

สมการ(8.63)เป็นความสัมพันธ์สำหรับการหาค่าความกดดันของบรรยากาศที่ระดับ

ความสูงต่าง ๆ โดยเทียบกับความกดดันของบรรยากาศที่ระดับพื้นผิวโลก โดยเรียกสมการนี้ว่า "กฎของบรรยากาศ" หรือ "สมการแบรอมเมตริก"

สมการแบรอมเมตริกหรือกฎของบรรยากาศนอกจากจะใช้ในการหาความกดดันของบรรยากาศแล้วยังใช้ในการหาค่าของตัวเลขบางอย่างได้ด้วย ในปี ค.ศ. 1909 จัง แปร้แรง นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศสได้นำเอาสมการแบรอมเมตริกไปใช้ในการหาค่าตัวเลขของอะไวกาโดร (Avogadro's number) โดยใช้วิธีการหาจากอนุภาคของก๊าซที่พุ่งกระจายอยู่ภายในของเหลวซึ่งไม่สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่า เมื่อใช้กล้องจุลทรรศน์ส่องดูเพื่อนับจำนวนอนุภาคที่ระดับต่าง ๆ แล้วนำมาเปรียบเทียบกันตามสมการแบรอมเมตริก ปรากฏว่าได้ค่าตัวเลขของอะไวกาโดรอยู่ระหว่าง  $6.5 \times 10^{23}$  ถึง  $7.2 \times 10^{23}$  ซึ่งถือเป็นค่าที่ดีพอและมีค่าใกล้เคียงกับค่าจริงมากที่สุด

#### 8.4 การหาค่าความร้อนจำเพาะ

พลังงานของอนุภาคในขณะใดขณะหนึ่งเป็นผลรวมของพลังงานจลน์และพลังงานศักย์ซึ่งผลรวมนี้มีค่าคงที่ตามหลักการอนุรักษ์ของพลังงาน ถ้าพิจารณาก๊าซที่ถือว่าไม่มีแรงปฏิกิริยาต่อกันและกันจึงไม่มีการถ่ายเทพลังงานระหว่างกันได้ ดังนั้นอนุภาคจึงสามารถเคลื่อนที่กลับไปกลับมาได้โดยตลอดตามหลักของกลศาสตร์แบบดั้งเดิม (Classical mechanics) อนุภาคจึงอาจมีอัมปลิจูดและพลังงานได้ไม่จำกัด แต่ตามหลักกลศาสตร์ควอนตัมแล้ว พลังงานจะมีค่าเป็นช่วง ๆ ดังนี้

$$E_1 = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)hf \quad \dots \dots \dots (8.64)$$

โดยที่  $n_1 = 0, 1, 2, \dots$

$h$  = ค่าคงที่ของพลังค์

$f$  = ค่าของความถี่ของอนุภาค

ตามหลักกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics) อนุภาคจะมีพลังงาน

ต่ำสุดเป็น  $hf/2$  โดยที่แต่ละระดับของพลังงานไม่มีการแตกออกเป็นสภาวะย่อย ใด ๆ ได้ ดังนั้น  $g_1 = 1$  และพลังงานในระดับถัดขึ้นไปจะเป็น  $3hf/2, 5hf/2$  และเราสามารถหาฟังก์ชันพาร์ทิชัน ( $Z$ ) ได้โดยการแทนค่า  $E_1$  จากสมการ (8.64) ลงในสมการ (8.4) จะได้

$$\left[ -(n_1 + \frac{1}{2}) \frac{hf}{kT} \right]$$

$$Z = \sum_1 e$$

$$z = \frac{e^{(-hf/2kT)}}{1 - e^{(-hf/kT)}} \dots \dots \dots (8.65)$$

การหาค่าความจุความร้อนหรือความร้อนจำเพาะเมื่อปริมาตรคงที่ทำได้

จาก  $C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$  โดยที่ค่า  $U$  หาได้จากสมการ (8.31) ดังนี้

$$U = NkT^2 \frac{d \ln Z}{dT}$$

และถ้าให้  $Q = \frac{hf}{k}$  คือค่าอุณหภูมิเฉพาะของกลุ่มจะได้

$$U = NkQ \left[ \frac{1}{e^{(Q/T)} + \frac{1}{2}} \right] \dots \dots \dots (8.66)$$

ในที่สุดจะได้

$$C_v = Nk \left( \frac{Q}{T} \right)^2 \frac{e^{(Q/T)}}{\left[ \left( \frac{Q}{T} \right) \left( e^{(Q/T)} + \frac{1}{2} \right) \right]^2} \dots \dots \dots (8.67)$$

พิจารณาค่าของพลังงาน  $U$  จากสมการ(8.66)จะได้ดังนี้  
ที่  $T \rightarrow 0^\circ K$  ดังนี้

$$U = Nk\theta \left[ \frac{1}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} + \frac{1}{2} \right] = \frac{Nhf}{2} \dots\dots\dots (8.68)$$

และจากสมการ(8.67)จะได้

$$C_v = Nk \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left[ e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right]^2} = 0 \dots\dots\dots (8.69)$$

ที่  $T \gg \theta$  จะได้  $\frac{\theta}{T} \ll 1$  และ  $e^{\frac{\theta}{T}} - 1 = \frac{\theta}{T}$

ดังนั้นจะได้

$$U = NkT \dots\dots\dots (8.70)$$

และ  $C_v = Nk \dots\dots\dots (8.71)$

จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิต่ำสุด พลังงานของระบบจะไม่เป็นศูนย์ ส่วนค่าความจุความร้อนหรือความร้อนจำเพาะจะเป็นศูนย์ และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ พลังงานก็จะมีค่ามากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งแสดงให้เห็นว่า พลังงานเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอุณหภูมิ

ถ้าพิจารณาระบบก๊าซที่อนุภาคเกาะกันเป็นโมเลกุลตั้งแต่สองตัวขึ้นไป โดยอาศัยหลักการกระจายพลังงานอย่างสม่ำเสมอไปตามแกนสมมุติอิสระ ถ้าระบบมีแกนสมมุติอิสระต่าง ๆ เช่น การเคลื่อนที่เชิงเส้นใน 3 มิติ และจากการหมุนรอบแกนใด ๆ หรือจากการเคลื่อนที่แบบฮาร์โมนิก หรือจากการที่อนุภาคไม่อยู่ในสภาวะปกติ รวมกันทั้งหมด  $f$  แกนจะได้ว่า

$$\text{พลังงานเฉลี่ยของอนุภาคหนึ่ง } \left(\frac{U}{N}\right) = \frac{1}{2} kTf$$

$$\text{และความจุความร้อนจำเพาะ } C_v = \frac{1}{2} kf$$

$$\text{หรือความร้อนจำเพาะต่อโมล } C_v = \frac{1}{2} fR$$

การเคลื่อนที่ของอนุภาคที่เกาะกันตั้งแต่ 2 ตัวขึ้นไปเป็นโมเลกุลหนึ่ง ๆ อาจมีการเคลื่อนที่ด้วยพลังงานจลน์ตามแนวเส้นตรงของจุดศูนย์กลางของมวล ในขณะที่เดียวกันก็อาจมีการหมุนรอบศูนย์กลางของมวลหรืออาจมีการสั่นสะเทือนในแนวเชื่อมโยงระหว่างอนุภาคที่เกาะกันเป็นโมเลกุลนั้น ๆ ดังนั้นในการพิจารณาอุณหภูมิเฉพาะของกลุ่ม  $\theta$  สำหรับเทียบกับอุณหภูมิต่าง ๆ  $T$  จึงอาจแยกเป็นอุณหภูมิเฉพาะของกลุ่มที่สัมพันธ์กับการหมุน  $\theta_r$  และอุณหภูมิเฉพาะของกลุ่มที่สัมพันธ์กับการสั่นสะเทือน  $\theta_v$  ได้

ชนิดของก๊าซ	$\theta_r$ (K)	$\theta_v$ ( $^{\circ}$ K)
H <sub>2</sub>	85.5	6140
OH	27.5	5360
HCl	15.3	4300
CH	20.7	4100
co	2.77	3120

ตาราง 8.1 แสดงอุณหภูมิเฉพาะที่สัมพันธ์กับการหมุน  $\theta_r$  กับการสั่นสะเทือน  $\theta_v$  ของก๊าซ

### 8.5 การหาจำนวนอนุภาคในระดับต่าง ๆ

พิจารณาฟังก์ชันการกระจายจากสมการ (8.6) โดยช่วงระดับพลังงานอยู่ระหว่าง  $E$  กับ  $E + \Delta E$  ดังนี้

$$-\left(\frac{E_1}{kT}\right)$$

$$\Delta N_1 = \frac{N}{Z} \cdot \Delta G_1 \cdot e$$

เมื่อ  $\Delta G_1 = 1$  และ  $E_1 = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) hf$  ดังนั้นจะได้

$$\frac{\bar{N}_1}{N} = \frac{1}{Z} \cdot e^{\left[ -\frac{\left(n_1 + \frac{1}{2}\right) hf}{kT} \right]} \quad \dots\dots\dots (8.72)$$

แทนค่า  $Z$  จากสมการ (8.65) และค่า  $\theta = \frac{hf}{k}$  ลงในสมการ (8.72) จะได้

$$\frac{\bar{N}_1}{N} = \left[ 1 - e^{-\left(\frac{\theta}{T}\right)} \right]^{-1} e^{-\left(\frac{n_1 \theta}{T}\right)} \quad \dots\dots\dots (8.73)$$

สมการ (8.73) แสดงถึงสัดส่วนของจำนวนอนุภาคโดยเฉลี่ยในระดับพลังงานใด ๆ

งานใด ๆ

**ตัวอย่าง** จงหาจำนวนอนุภาคในระดับพลังงานต่าง ๆ ที่  $T = 0$  โดยที่ระบบประกอบด้วยอนุภาคที่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ

**วิธีทำ** จากสมการฟังก์ชันของการกระจาย (8.73)

$$-\left(\frac{\epsilon}{T}\right) \left(-\frac{n_1 \epsilon}{T}\right)$$

$$\frac{\bar{N}_1}{N} = \left[ 1 - e^{-\frac{\epsilon}{T}} \right]^{-1} e^{-\frac{n_1 \epsilon}{T}}$$

เมื่อ  $T = 0$  แทนค่าจะได้

$$\frac{\bar{N}_1}{N} = \left[ 1 - e^{-1} \right]^{-1} e^{-n_1}$$

$$\frac{\bar{N}_1}{N} = 0.632 e^{-n_1}$$

ดังนั้น จำนวนอนุภาคในระดับพลังงานที่  $T = 0$  จะได้  $0.632 e^{-n_1}$

### 8.6 ทฤษฎีไอน์สไตน์ว่าด้วยความร้อนจำเพาะของของแข็ง

พิจารณาอะตอมของของแข็งที่มีการสั่นสะเทือนกลับไปกลับมาได้ เช่นเดียวกับอะตอมของก๊าซแต่การพิจารณาหาค่าความร้อนจำเพาะของของแข็งนั้นมีความแตกต่างไปจากของก๊าซ โดยที่จะต้องอาศัยหลักการพิจารณาโดยใช้ทฤษฎีไอน์สไตน์ (Einstein Theory) และทฤษฎีเดอบาย (Debye Theory) เช่นเดียวกับที่ได้พิจารณาโดยใช้กลศาสตร์ควอนตัมซึ่งจะทำให้ได้พลังงาน

$$E_1 = \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) hf$$

เนื่องจากในระหว่างที่ไอน์สไตน์กำลังศึกษาเรื่องนี้นั้น ทฤษฎีควอนตัมยังไม่ค่อยกระจ่างเท่าใดนักในการใช้อธิบายปรากฏการณ์ต่าง ๆ จึงได้มีการตั้งสมมุติฐานไว้ว่า การเคลื่อนที่กลับไปกลับมาของอนุภาคของของแข็งที่ระดับพลังงานใด ๆ  $i$  จะมีความถี่เท่ากันหมด ซึ่งจะได้ว่า  $E_i = n_i hf$  ซึ่งก็เหมือนกับที่พิจารณาแล้ว โดยให้  $E_i = (n_i + \frac{1}{2})hf$  แต่ที่แตกต่างกันมากสำหรับกรณีนี้ก็คืออะตอมของของแข็งจะมีการเคลื่อนที่ใน 3 มิติส่วนของก๊าซนั้นมีเพียงแนวเดียวเท่านั้น ดังนั้นถ้ามีอนุภาคอยู่รวมกันทั้งหมด  $N$  ตัวจึงเท่ากับมีการสั่นสะเทือนในแนวตรงตามที่ได้พิจารณาแล้วถึง 3 เท่าและพลังงานภายใน  $U$  สำหรับของแข็งที่มีอนุภาคทั้งหมด  $N$  ตัว จึงเป็น

$$U = 3 N k \theta_E \left[ \frac{1}{e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad \dots \dots \dots (8.74)$$

โดยที่  $\theta_E$  เรียกว่า "อุณหภูมิของไอน์สไตน์" (Einstein Temperature) ซึ่งมีค่าดังนี้

$$\theta_E = \frac{hf}{k} \quad \dots \dots \dots (8.75)$$

สำหรับพลังงานเฉลี่ยต่อหนึ่งอะตอมหนึ่ง ๆ จะหาได้จาก

$$E = \frac{U}{N} = 3 k \theta_E \left[ \frac{1}{e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad \dots \dots \dots (8.76)$$

ค่าความจุความร้อนสามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$C_x = \left( \frac{dU}{dT} \right)_x$$

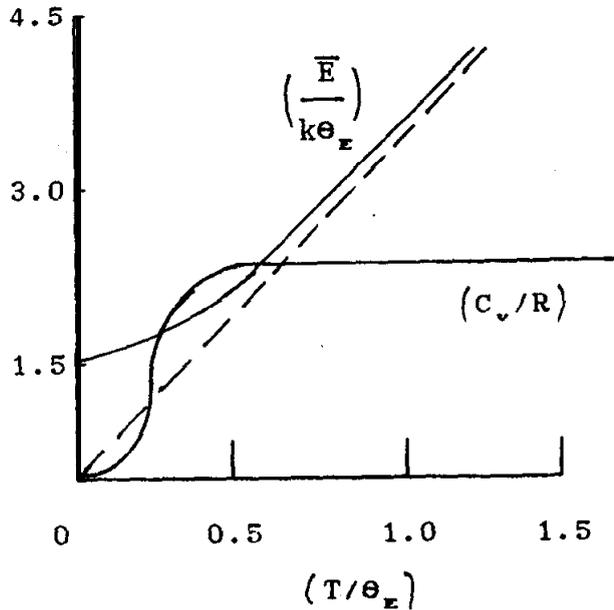
เมื่อปริมาตรคงที่จะได้

$$C_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v = 3 Nk \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\left( \frac{\theta_E}{T} \right)}{\left[ \frac{\left( \frac{\theta_E}{T} \right)}{e - 1} \right]} \quad (8.77)$$

และค่าความร้อนจำเพาะต่อหนึ่งโมล จะเป็น

$$C_v = 3R \cdot \frac{\theta_E^2}{T^2} \cdot \frac{\left( \frac{\theta_E}{T} \right)}{\left[ \frac{\left( \frac{\theta_E}{T} \right)}{e - 1} \right]^2} \dots\dots\dots (8.78)$$

ค่า  $C_v$  และ  $E$  สำหรับของแข็งที่ระดับอุณหภูมิต่าง ๆ โดยเทียบกับ  $\theta_E$  แสดงให้เห็นได้ในรูปที่ 8.2



รูปที่ 8.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $C_v$  กับ  $E$  สำหรับของแข็งโดยเทียบกับ  $\theta_E$

จากรูปที่ 8.2 จะเห็นว่า ที่อุณหภูมิสูงมาก เมื่อ  $T \gg \theta_E$  จะได้  $\theta_E/T$  มีค่าน้อย และจากสมการ(8.78)จะได้

$$C_v = 3R \quad \dots\dots\dots (8.79)$$

แต่ที่อุณหภูมิต่ำมาก เมื่อ  $T \ll \theta_E$  จะได้  $\theta_E/T$  มีค่ามาก ซึ่งมีผลทำให้  $e^{-(\theta_E/T)}$  มีค่ามากกว่า 1 ดังนั้นจะได้

$$C_v = 3R \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\left( \frac{\theta_E}{T} \right)} \quad \dots\dots\dots (8.80)$$

และถ้า  $T \rightarrow 0$  จะทำให้ค่าของเอ็กซ์โพเนนเชียลตามสมการที่มีค่าติดลบอยู่ลดลงอย่างรวดเร็วและเข้าใกล้ศูนย์ยิ่งขึ้น ซึ่งถ้าเทียบ  $C_v$  ที่ได้จากการทดลองที่อุณหภูมิต่ำ ๆ จะได้ว่าค่า  $C_v$  ตามทฤษฎีไอน์สไตน์มีค่าน้อยกว่า

### 8.7 ทฤษฎีเดอบายว่าด้วยความร้อนจำเพาะของแข็ง

ทฤษฎีเดอบายได้กำหนดการเคลื่อนที่ของอะตอมของแข็งไว้ดังนี้

1. อะตอมทั้งหลายไม่เคลื่อนที่อย่างอิสระ
2. ความถี่ของการเคลื่อนที่เชิงเส้นสะท้อนกลับไปกลับมาของแต่ละอะตอมไม่เท่ากัน
3. การเคลื่อนที่ของอะตอมจะต้องไปด้วยกันด้วยความถี่เฉพาะชุด

หนึ่งที่มีค่าต่อเนื่อง

โดยลักษณะของการเคลื่อนที่ตามทฤษฎีเดอบายนี้ คล้ายกับลักษณะอะตอมที่เชื่อมโซ่กันด้วยสปริง ดังรูปที่ 8.3 ซึ่งทำให้เกิด "คลื่นนิ่ง" (Standing Wave) ที่มีความยาวช่วงคลื่น  $(\lambda) = 2L/n$ , และความถี่  $(f) = nc/2L$



รูปที่ 8.3 แสดงลักษณะของสปริงที่ทำให้เกิดคลื่นนิ่ง

ถ้าพิจารณาใน 3 มิติสภาวะที่ระบบจะเป็นไปได้ภายในทรงกลมที่ล้อมรอบจุดเหล่านี้ที่มีรัศมีจากจุดเริ่มต้น =  $n$  จึงมีค่าเพียง 1 ใน 8 ส่วนของทรงกลมนี้ นั่นคือ จำนวนรูปแบบของการสั่นสะเทือนหรือจำนวนสภาวะที่เป็นไปได้ของระบบหรือจำนวนความถี่ที่ขึ้นอยู่กับตัวเลข  $n$  คือ

$$G = \frac{1}{8} \left( \frac{4}{3}\pi n \right)^3 = \frac{4}{3} \frac{\pi L^3}{3} f^3 \quad \dots \dots \dots (8.81)$$

เมื่อ  $C$  เป็นอัตราเร็วของคลื่น

$$\text{และ } n = \frac{2L}{c} f \quad (\text{โดยที่ } n = 1, 2, 3, 4, \dots)$$

และถ้าปริมาตรใด ๆ  $v$  จะได้ว่า

$$G = \frac{4}{3} \frac{\pi v f^3}{c^3}$$

การสั่นสะเทือนของระบบอาจแบ่งออกได้เป็น การสั่นสะเทือนตามยาว และการสั่นสะเทือนตามขวาง ซึ่งตามขวางนี้สามารถแตกออกได้เป็น 2 แนวที่ตั้งฉากซึ่งกันและกันโดยมีอัตราเร็วตามยาวเป็น  $C_1$  และตามขวางเป็น  $C_2$  ดังนั้นจะได้

$$G = \frac{4\pi}{3} v \left( \frac{1}{C_1^3} + \frac{1}{C_2^3} \right) f^3 \quad \dots \dots \dots (8.82)$$

$$\text{โดยที่ } f = nc/2L$$

พิจารณาเปรียบเทียบกับหลักกลศาสตร์ดั้งเดิมในกรณีที่วัตถุอิสระเคลื่อนในแนวใดแนวหนึ่งภายในระยะที่จำกัดจะทำให้เกิดคลื่นนิ่งได้เช่นเดียวกัน และถ้ามีวัตถุอันยึดติดไว้ด้วยสปริงให้เคลื่อนที่ไปด้วยกันในแนวหนึ่ง จะมีความถี่ที่เป็นไปได้ 2 ค่า และถ้าระบบมีอนุภาคทั้งหมด  $N$  ตัวก็จะเกิดความถี่ที่เป็นไปได้ทั้งหมด  $N$  ค่า และเมื่อระบบดังกล่าวสามารถเคลื่อนที่ด้วยการสั่นสะเทือนทำให้คลื่นนิ่งใน 3 มิติ จะมีความถี่ได้รวม  $3N$  ค่า แต่จำนวน  $G$  ซึ่งขึ้นอยู่กับ  $n$  ที่เป็นตัวเลขที่ไม่จำกัด เพื่อให้หลักการทั้งสองสอดคล้องกัน จึงกำหนดว่าระบบจะต้องมีค่าความถี่สูงสุดค่าหนึ่ง  $f_m$  ที่ทำให้รูปแบบการสั่นสะเทือนเท่ากับ  $3N$

โดยแนวการพิจารณาเปรียบเทียบกับหลักกลศาสตร์ดั้งเดิมกับหลักกลศาสตร์ควอนตัมจะได้

$$3N = \frac{4}{3} \pi v \left( \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} \right) f_m^3 \quad \dots \dots \dots (8.83)$$

โดยที่  $f_m$  เป็นค่าความถี่สูงสุดที่ทำให้มีรูปแบบการสั่นมากที่สุดแต่จาก

$$c = f \lambda \quad (\text{เมื่อ } \lambda \text{ เป็นความยาวช่วงคลื่น})$$

ดังนั้น ความยาวช่วงคลื่นสั้นที่สุด ( $\lambda_{min}$ ) จะได้

$$\lambda_{min} = \left( \frac{4\pi}{9} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{v}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \dots \dots \dots (8.84)$$

เมื่อ  $\frac{v}{N}$  เป็นปริมาตรเฉลี่ยของอะตอมหนึ่ง ๆ

และจากสมการ (8.84) แสดงไว้ว่าโครงสร้างของผลึกซึ่งประกอบด้วยอะตอมในตำแหน่งต่าง ๆ จะกำหนดขนาดของความยาวช่วงคลื่นที่เป็นไปได้ที่สั้นที่สุดตามช่วงระยะห่างระหว่างอะตอมภายในผลึกของแข็งเท่านั้น ดังนั้นเราอาจจะกล่าวได้อีกประการหนึ่งว่า "ความยาวช่วงคลื่นของการสั่นสะเทือนสำหรับโครงสร้างของผลึกของแข็งจะขึ้นกับโครงสร้างของผลึก"

พิจารณารูปแบบของการสั่นสะเทือนในช่วงความถี่ต่าง ๆ ระหว่าง  $f$  กับ  $f + \Delta f$  จากความสัมพันธ์

$$G = \frac{4\pi}{3} v \left( \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} \right) f^3$$

เมื่ออนุภาคโคดเดี่ยวเคลื่อนที่กลับไปกลับมาอย่างอิสระในแนวเส้นตรง ซึ่งอาจแทน G ด้วย N ได้

ดังนั้น

$$N = \frac{4\pi}{3} v \left( \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} \right) f^3$$

ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนรูปแบบ ( $\Delta N_f$ ) กับช่วงความถี่ ( $\Delta f$ ) จะได้ดังนี้

$$\frac{\Delta N_f}{\Delta f} = \frac{9N}{f_m} f^2 \dots\dots\dots (8.85)$$

จะเห็นว่าจำนวนรูปแบบของการสั่นสะเทือนจะมีอยู่ด้วยกันเป็นกลุ่ม ๆ ซึ่งตรงกับทฤษฎีไอน์สไตน์ที่ว่า อะตอมทุกตัวของผลึกของแข็งมีการสั่นสะเทือนด้วยความถี่เดียวกัน

8 ถ้าพิจารณาพลังงานที่ระบบจะมีได้เมื่ออนุภาคอยู่ในช่วงความถี่ระหว่าง  $f$  กับ  $f + \Delta f$  ต้องอาศัยสมการ (8.66) โดยการตัดค่า  $\frac{1}{2}$  ออกเสียก็ได้ ดังนั้น

$$U = Nh, \left[ \frac{1}{e^{(hf/kT)}} \right]$$

และจะได้

$$A''_f = \frac{9N}{f^3} \left[ \frac{hf^3}{e^{hf/kT} - 1} \right] \Delta f \dots\dots\dots (8.86)$$

การสั่นสะเทือนของอนุภาคภายในผลึกของแข็งเราเรียกว่า "โฟนอน" ซึ่งบางครั้งโฟนอนยังสามารถเกิดการฟุ้งกระจายอย่างอิสระอยู่ในของแข็งต่าง ๆ จนเราอาจเรียกว่าเป็นก๊าซโฟนอนแต่เนื่องจากไม่ได้มีคุณสมบัติดังเช่นก๊าซทั่วไปและถือว่าโฟนอนทุกตัวเหมือนกันหมดทั้งสามารถกระจายอยู่ในสภาวะพลังงานต่าง ๆ ได้โดยไม่มีข้อกำหนดใด ๆ จึงอาจนำหลักสถิติแบบโบส-ไอน์สไตน์มาใช้กับอนุภาคโฟนอนได้ ดังนั้น

จำนวนอนุภาคโฟนอนที่สามารถอยู่ในช่วงระหว่าง  $E$  กับ  $\Delta E$  คือ

$$\Delta N = \frac{\Delta G}{e^{\left(\frac{E-\mu}{kT}\right)} - 1} \dots\dots\dots (8.87)$$

และจากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ เมื่อ  $\mu = 0$

$$\Delta N = \frac{\Delta G}{e^{\left(\frac{E}{kT}\right)} - 1} \dots\dots\dots (8.88)$$

เมื่อนำหลักกลศาสตร์ควอนตัมมาใช้สำหรับอนุภาคที่มีความถี่  $f$  จะมีพลังงาน  $E = hf$  ซึ่งแสดงว่าอนุภาคที่มีความถี่  $f$  ต้องมีพลังงานค่าเดียว ดังนั้นในช่วงพลังงานระหว่าง  $E$  กับ  $E + \Delta E$  จะมีความสัมพันธ์กับความถี่จาก  $f$  ถึง  $f + \Delta f$  และจะมีกลุ่มอนุภาคโฟนอนจำนวนหนึ่ง ดังนี้

$$\Delta N_f = \frac{\Delta G_f}{e^{\left(\frac{hf}{kT}\right)} - 1} \dots\dots\dots (8.89)$$

โดยที่  $\Delta G_f$  เป็นจำนวนสภาวะที่มีความถี่ระหว่าง  $f$  กับ  $f + \Delta f$  ดังนั้น พลังงานของอนุภาคที่อยู่ในช่วงความถี่ระหว่าง  $f$  กับ  $\Delta f$  คือ

$$U_f = hf \Delta N_f = hf \cdot \frac{\Delta G_f}{e^{\left(\frac{hf}{kT}\right)} - 1} \dots\dots\dots (8.90)$$

จากสมการ (8.86) และ (8.90) จะได้

$$\Delta G_f = \frac{9N}{f_m^3} f^2 \Delta f \quad \dots\dots\dots (8.91)$$

จะเห็นว่าสมการ (8.91) ตรงกับจำนวนรูปแบบ  $\Delta N_f$  ของสมการ (8.84) นั้นเองซึ่งอาจกล่าวได้ว่า จำนวนสภาวะของระดับมหภาค  $\Delta G_f$  เท่ากันกับจำนวนอนุภาคโฟนอน  $\Delta N_f$  ที่อยู่ในช่วงเดียวกัน

และเมื่อแทนค่า  $\Delta G_f$  จากสมการ (8.91) ลงในสมการ (8.89) จะได้

$$\Delta N_f = \frac{9N}{f_m^3} f^2 \frac{Af}{e^{hf/k_B T} - 1} \quad \dots\dots\dots (8.92)$$

ถ้าพิจารณาความถี่ของระบบตั้งแต่ค่าต่ำสุดคือ 0 จนถึงค่าสูงสุดคือ  $f_m$  ดังนั้นพลังงานทั้งหมดของระบบจะหาได้จากพลังงานรวมของอนุภาคโฟนอนที่มีความถี่ต่าง ๆ ระหว่างค่าต่ำสุดและสูงสุด ซึ่งจะสามารถหาได้จากการอินทิเกรชัน ดังนี้

$$U = \frac{9N}{f_m^3} \int_0^{f_m} \frac{hf^3}{e^{hf/kT} - 1} df \quad \dots\dots\dots (8.93)$$

ถ้าให้  $x = \frac{hf}{k_B T}$  และ  $\theta_D = \frac{hf_m}{k_B}$  จะได้

$$x_m = \frac{hf_m}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T} \quad (\text{เมื่อ } \theta_D \text{ เรียกว่าอุณหภูมิของเดอบาย)}$$

ดังนั้น

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad \dots\dots\dots (8.94)$$

จากสมการ(8.94)จะเห็นว่า พลังงานทั้งหมดของระบบจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ดังนั้นที่อุณหภูมิสูง ( $T$  สูง ๆ) จะได้ว่า

$$x = \frac{hf}{k_B T} \quad (\text{มีค่าน้อย})$$

และจะได้  $e^x - 1 = x$

ซึ่งจะได้

$$\int_0^{x_m} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{x_m^3}{3} = \frac{\theta_D^3}{3T^3}$$

และเมื่อแทนค่าลงในสมการ(8.94)จะได้

$$U = 3Nk_B T \quad \dots\dots\dots (8.95)$$

และจะได้  $C_v$  ดังนี้

$$C_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = 3Nk_B = 3R \quad \dots\dots\dots (8.96)$$

ที่อุณหภูมิต่ำ ( $T$  ต่ำ ๆ) จะได้ว่า

$$x_m = \frac{hf_m}{kT} \quad (\text{มีค่าอนันต์})$$

และจะได้

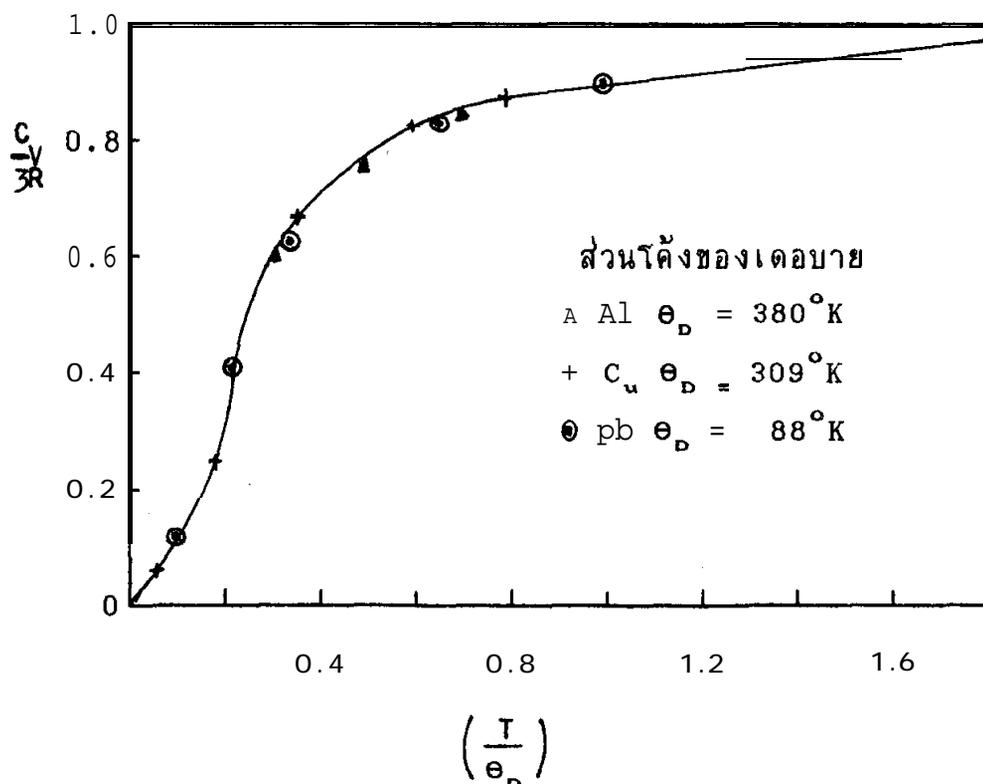
$$\int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$\text{ดังนั้น} \quad U = \frac{3}{5} \pi^4 Nk_B T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad \dots\dots\dots (8.98)$$

$$\text{และจะได้} \quad C_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{12}{5} \pi^4 Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad \dots\dots\dots (8.99)$$

$$\text{หรือ} \quad C_v = \frac{12}{5} \pi^4 R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad \dots\dots\dots (8.100)$$

จากการพิจารณาโดยใช้ทฤษฎีเดอบายจะเห็นว่า ที่อุณหภูมิสูง  $C_v = 3R$  ซึ่งตรงกับกฎของดulongและเปติสต์ (Dulong and Petit law) และที่อุณหภูมิต่ำ  $C_v \propto T^3$  ตามสมการ(8.99)และ(8.100)เราอาจเรียก  $C_v \propto T^3$  ของเดอบายว่า "กฎแห่งอุณหภูมิกำลังสามของเดอบาย"



รูปที่ 8.4 แสดงค่า  $C_v$  เทียบกับ  $T$  ของเดอบายที่สอดคล้องกับผลการทดลอง

### 8.8 ความจุความร้อนของผลึกพาราแมกเนติก

ผลึกบางชนิดจะแสดงความเป็นแม่เหล็กเมื่ออยู่ภายใต้อิทธิพลสนามแม่เหล็กภายนอก ทั้งนี้ต้องมีอุณหภูมิต่ำมาก ๆ ประมาณ 2-3 องศาสัมบูรณ์หรือมากกว่านี้ และมีพลังงานที่เกี่ยวข้ของนอกเหนือไปจากพลังงานที่เกิดจากการสั่นสะเทือนไปมาของอะตอมแล้ว ยังมีพลังงานที่เกิดจากสนามไฟฟ้าระหว่างประจุของอิเล็กตรอนภายในผลึก และอาจมีพลังงานศักย์ทางแม่เหล็กด้วย และถ้าผลึกอยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอกจะมีผลทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้นภายในผลึกด้วยดังเช่น ผลึกโคโรแมียมโปตัสเซียมซิลิเฟต

ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้าง  $C_{r_2}(SO_4)_2 \cdot K_2SO_4 \cdot 24 H_2O$  โดยโครเมียมเป็นผลึกจะอยู่ในลักษณะของไอออน  $C_r^{+++}$  ซึ่งอิเล็กตรอนทุกตัวในอะตอมของโครเมียมหนึ่ง ๆ จะเป็นประจุไฟฟ้าที่มีโมเมนต์แม่เหล็ก  $\mu_0 = 1$  บอร์แมกนีตอน (Bohr magneton/ion)

โดยปกติอะตอมส่วนใหญ่จะไม่มีสารอิเล็กตรอนที่แสดงโมเมนต์แม่เหล็กให้ปรากฏเห็นอย่างชัดเจน และกรณีของผลึกโครเมียมโปตัสเซียมซัลเฟตที่อุณหภูมิต่ำมีโครเมียมที่อยู่ในลักษณะของไอออน  $C_r^{+++}$  จะมีโมเมนต์แม่เหล็ก =  $3\mu_0$  ผลึกเช่นนี้เรียกว่า "ผลึกพาราแมกเนติก" โครงสร้างของผลึกจะมีลักษณะเฉพาะเช่นเดียวกับผลึกทั่ว ๆ ไป โดยตำแหน่งของอะตอมต่าง ๆ จะมีความสัมพันธ์กับชนิดของอะตอมนั้นจึงควรใช้หลักสถิติของแมกซ์เวล-โบลทซ์มานในการพิจารณา

จากฟังก์ชันพาร์ทิชัน

$$-\left(\frac{E_1}{k_B T}\right)$$

$$Z = \sum_i A g_i e$$

โดยที่พลังงานหลาย ๆ ชนิดของระบบไม่ขึ้นต่อกัน จึงสามารถแยกฟังก์ชันพาร์ทิชันตามแต่ละรูปแบบของพลังงานได้ดังนี้

$$Z = Z_1 \cdot Z_v \cdot Z_B \dots \dots \dots (8.101)$$

โดยที่  $Z_1$  เป็นฟังก์ชันพาร์ทิชันสัมพันธ์กับปฏิกิริยาทางแม่เหล็กไฟฟ้า

$Z_v$  เป็นฟังก์ชันพาร์ทิชันที่สัมพันธ์กับการสั่นสะเทือนภายในผลึก

$Z_B$  เป็นฟังก์ชันพาร์ทิชันที่สัมพันธ์กับสนามแม่เหล็กภายในผลึก

สำหรับผลึกพาราแมกเนติกค่าฟังก์ชันที่พิจารณานั้นจะเพียงเฉพาะส่วนที่สัมพันธ์กับสนามแม่เหล็กภายนอกผลึกและมีพลังงานที่เกี่ยวข้องคือ พลังงานศักย์ทางแม่เหล็ก  $E_p$  ภายในสนามแม่เหล็กภายนอกที่มีความเข้ม  $B$  ซึ่งจะได้ว่า

$$E_p = \mu B \cos \theta \dots \dots \dots (8.102)$$

โดยที่  $\mu$  เป็นโมเมนต์แม่เหล็กของไอออน

$\theta$  เป็นมุมระหว่างทิศของโมเมนต์แม่เหล็กของไอออนกับทิศของสนามแม่เหล็กภายนอก  $\vec{B}$

เนื่องจากโมเมนต์แม่เหล็กของอิเล็กตรอนขึ้นอยู่กับอิเล็กตรอนที่มีโมเมนต์แม่เหล็กตัวละ  $\mu_0$  และค่าของ  $\theta$  ตามหลักกลศาสตร์จะมีค่าเป็น 0 หรือ 180 องศา อย่างใดอย่างหนึ่ง เพราะโมเมนต์แม่เหล็กอาจอยู่ในทิศเดียวกับสนามแม่เหล็ก (0 องศา) หรือทิศตรงข้ามสนามแม่เหล็ก (180 องศา) และระดับของพลังงานที่เป็นไปได้จึงมี 2 ระดับคือ  $-\mu_0 B$  (ทิศทางตรงข้ามกับสนามแม่เหล็กหรือเรียกว่าทิศทางลง) ดังนั้นจะได้

$$Z = e^{\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right)} + e^{-\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right)} \quad \dots\dots\dots (8.103)$$

แถมจากคณิตศาสตร์มีว่า

$$\text{Cosh } x = \frac{1}{2} (e^x + e^{-x})$$

ดังนั้นจะได้

$$Z = \text{Cosh } \frac{\mu_0 B}{k_B T} \quad \dots\dots\dots (8.104)$$

และจำนวนอนุภาคโดยเฉลี่ยในแต่ละระดับพลังงานสามารถหาได้จาก

$$\frac{\bar{N}_i}{N} = \frac{g_i}{Z} e^{-\left(\frac{E_i}{kT}\right)} \quad (\text{เมื่อ } g_i = 1)$$

ในทิศทางขึ้น ( $E_i = + \mu_0 B$ )

$$\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)$$

$$\frac{\bar{N}_u}{N} = \frac{N}{Z} e^{-\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)}$$

ในทิศทางลง ( $E_i = - \mu_0 B$ )

$$-\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)$$

$$\frac{\bar{N}_d}{N} = \frac{N}{Z} e^{\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)}$$

เมื่อ  $\bar{N}_u$  และ  $\bar{N}_d$  เป็นจำนวนอนุภาคเฉลี่ยในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็กและตรงข้ามกับสนามแม่เหล็กตามลำดับ

$$\text{จากคณิตศาสตร์จะได้ } \sinh x = \frac{1}{2} (e^{-x} - e^x)$$

ดังนั้น

$$\bar{N}_u - \bar{N}_d = N \sinh \frac{\mu_o B}{k_B T} \dots\dots\dots (8.105)$$

แทนค่า Z จากสมการ(8.103)จะได้

$$\bar{N}_u - \bar{N}_d = N \tanh \frac{\mu_o B}{k_B T} \dots\dots\dots (8.106)$$

ถ้าให้ M เป็นโมเมนต์แม่เหล็กสุทธิของผลึก จะได้ว่า

$$M = (\bar{N}_u - \bar{N}_d) \mu_o$$

$$\text{หรือ } M = N \mu_o \tanh \frac{\mu_o B}{k_B T} \dots\dots\dots (8.107)$$

สมการ(8.107) เป็นสมการแสดงสภาวะทางแม่เหล็กของผลึก และเป็นความสัมพันธ์ระหว่างโมเมนต์แม่เหล็ก M กับแม่เหล็ก B และอุณหภูมิสัมบูรณ์ T

สมการแสดงสภาวะทางแม่เหล็กสามารถหาได้จากฟังก์ชันเฮมโฮลท์ซ์โดยพิจารณาตามความสัมพันธ์ของสมการ(8.37)

$$A^* = - NkT \ln Z$$

เมื่อแทนค่า Z จากสมการ(8.104)จะได้

$$A^* = -Nk_B T \ln z \cdot \cos \frac{\mu_o B}{k_B T} \dots\dots\dots (8.108)$$

จากความสัมพันธ์สมการ(8.38)

$$y = - \left( \frac{\partial A^*}{\partial x_1} \right)_{N, T, Y}$$

ดังนั้น

$$M = - \left( \frac{\partial A^*}{\partial B} \right)_T = N \mu_o \tanh \frac{\mu_o B}{k_B T} \dots\dots\dots (8.109)$$

เมื่อ  $M$  เป็นฟังก์ชันของสนามแม่เหล็ก  $B$  และอุณหภูมิ  $T$

อาศัยเอกลักษณ์โพเนนเชียลฟังก์ชันในการพิจารณาหาค่าของ  $\tanh \mu_o B$  ในสมการ (8.108) ได้ดังต่อไปนี้

ที่อุณหภูมิต่ำ ( $\mu_o B \gg k_B T$ )  
ดังนั้น

$$\tanh (\mu_o B / k_B T) = 1$$

แทนค่าในสมการ (8.109) จะได้

$$M = N \mu_o \dots \dots \dots (8.110)$$

ที่อุณหภูมิสูง ( $\mu_o B \ll k_B T$ )  
ดังนั้น

$$\tanh (\mu_o B / k_B T) = \frac{\mu_o B}{k_B T}$$

แทนค่าจะได้  $M = N \mu_o \frac{\mu_o B}{k_B T}$

หรือ  $M = \frac{N \mu_o^2}{k_B T} B \dots \dots \dots (8.111)$

Curie ได้กล่าวไว้ว่า "ภายใต้สนามแม่เหล็กที่อ่อนมากแต่มีอุณหภูมิสูง โมเมนต์แม่เหล็กของผลึกจะแปรโดยตรงกับ  $B/T$ " ซึ่งเรียกว่า "กฎของ Curie" (Curie's law) นั่นคือ

$$M = C_c \frac{B}{T} \dots \dots \dots (8.112)$$

เมื่อ  $C_c$  เป็นค่าคงที่ของ Curie

จากสมการ (8.111) กับ (8.112) จะได้ว่า

$$C_c = \frac{N \mu_o^2}{k_B} \dots \dots \dots (8.113)$$

สำหรับพลังงานของผลึกพาราแมกเนติก ซึ่งจะมีเฉพาะพลังงานศักย์เท่านั้น สามารถพิจารณาได้จากสมการ (8.31) จะได้

หรือ

$$E_p = - Nk \left( \frac{\mu_o B}{k} \right) \tanh \left( \frac{\mu_o B}{kT} \right) \dots \dots \dots (8.114)$$

แต่จากสมการ(8.106)

$$M = N\mu_o \tanh \frac{\mu_o B}{kT}$$

นั่นคือ

$$E_p = - MB \dots \dots \dots (8.115)$$

และจากความสัมพันธ์  $C_x = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_x$

ดังนั้นจะได้

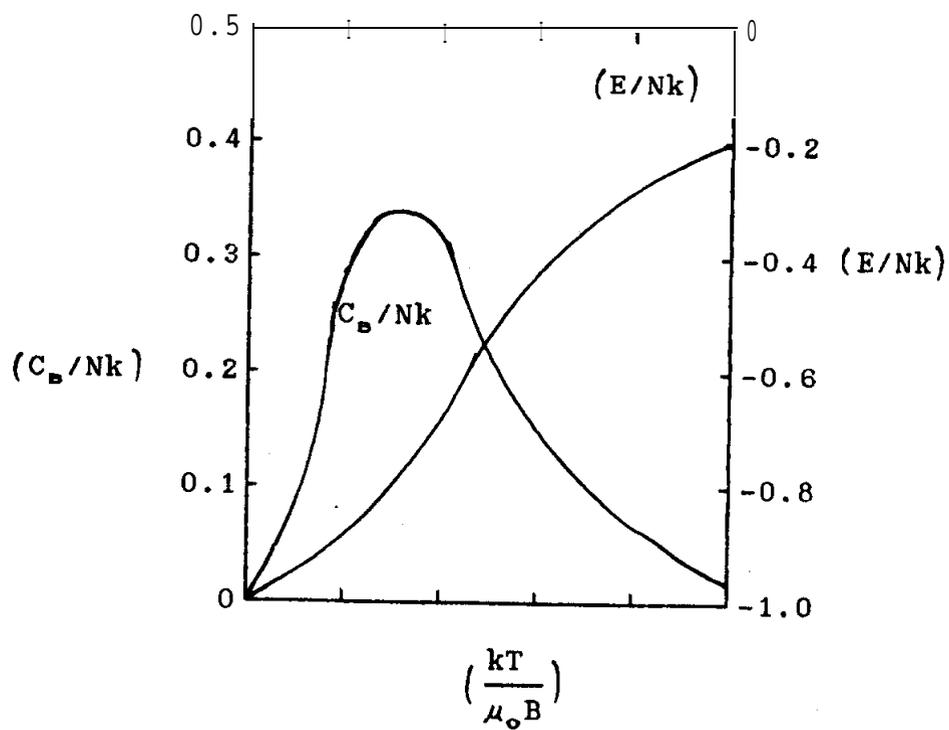
$$C_B = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_B = Nk \left( \frac{\mu_o B}{kT} \right) \operatorname{sech}^2 \frac{\mu_o B}{k_B T} \dots \dots \dots (8.116)$$

เมื่อ  $C_B$  เป็นความจุความร้อนเนื่องจากสนามแม่เหล็ก  $\vec{B}$  และถ้าพิจารณาค่าความจุความร้อน  $C_B$  กับความจุความร้อนพลิกทั่วไป  $C_v$  (ตามกฎกำลังสนามของเดอบาย) ตามสมการ(8.98)ที่ว่า

$$C_v = \frac{12}{5} \pi^4 Nk \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

โดยพิจารณาจากจำนวนอนุภาคที่ไม่มีคุณสมบัติทางแม่เหล็ก 50 ตัวต่ออ็อกอน 1 ตัวที่  $T = 1$  และ  $\theta_D = 300^\circ K$  จะได้  $C_B = 1.5$  และได้  $C_v = 0.5 \times 10^{-6} Nk$  ซึ่งจะเห็นว่าค่า  $C_B$  มีค่ามากกว่า  $C_v$

ค่าพลังงานศักย์  $E_B$  ของผลึกพาราแมกเนติกมีความสัมพันธ์กับค่าอุณหภูมิระดับต่าง ๆ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 8.5



รูปที่ 8.5

บทสรุปและค่าจำกัดความที่ควรรู้

1. partition function (ฟังก์ชันพาร์ทิชัน) หมายถึง ผลรวมของสภาวะต่าง ๆ ของระบบ เขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$$

2. ค่าไอเกน (eigen) พลังงานของสภาวะ หมายถึง ผลรวมของระดับพลังงานทุกระดับ  $E_i$
3. macroscopic partition function หมายถึง ผลรวมของสภาวะทางมหภาคของระบบ เขียนเป็นสมการดังนี้

$$N \left( \frac{\mu - E_i}{kT} \right)$$

$$g = \sum_{N=0}^H e$$

4. ความสัมพันธ์ระหว่างค่าต่าง ๆ ในทางอุณหพลศาสตร์กับฟังก์ชันพาร์ทิชัน มีดังนี้

1. พลังงานเฉลี่ยของระบบ

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

2. พลังงานภายใน

$$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$

3. ฟังก์ชันเอนโทรปี

$$A = - NkT (\ln Z - \ln N + 1)$$

4. ฟังก์ชันกิบส์

$$G = - NkT \ln Z$$

5. เอนโทรปี

$$S = NkT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) + Nk(\ln Z - \ln N + 1)$$

6. เอนทาลปี

$$H = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$

5. ฟังก์ชันพาร์ทิชันใช้หาค่าต่าง ๆ ของระบบก๊าซอุดมคติ จะได้ดังนี้

1. ความกดดัน

$$p = NkT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial v} \right)_v = \frac{NkT}{v}$$

2. พลังงานภายใน

$$I = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial v} \right) = \frac{3}{2} NkT$$

3. ความจุความร้อน

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} Nk$$

4. เอนโทรปี

$$S = \frac{U}{T} + Nk(\ln Z - \ln N + 1)$$

$$= Nk \left[ \frac{5}{2} + \ln \frac{v(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \right]$$

6. กฎของบรรรยาภาศ หมายถึง กฎที่ใช้ในการหาความกดดันของบรรรยาภาศที่ระดับความสูง  $y$  ใด ๆ

$$-\left(\frac{mgy}{kT}\right)$$

$$p_v = p_0 \cdot e$$

7. Einstein theory เป็นทฤษฎีที่ใช้ในการหาค่าความร้อนจำเพาะของของแข็งที่ถือว่าการเคลื่อนที่ของอนุภาคของของแข็งในระดับพลังงานใด ๆ จะมีความถี่เท่ากัน และมีพลังงาน  $E_i = n_i hf$

สำหรับของแข็งที่มีอนุภาค  $N$  ตัว จะมีพลังงานภายใน

$$U = 3Nk\theta_E \left[ \frac{1}{e^{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)} - 1} + \frac{1}{2} \right]$$

$$\text{มี } C_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V$$

$$= 3Nk \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}}{\left[ e^{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)} - 1 \right]^2}$$

โดยที่เมื่ออุณหภูมิสูง ( $T \rightarrow$  สูง) จะได้

$$C_v = 3R$$

และเมื่ออุณหภูมิต่ำ ( $T \rightarrow$  ต่ำ) จะได้ว่า

$$C_v = 3R \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\left( \frac{\theta_E}{T} \right)}$$

เมื่อ  $\theta_E$  เป็นอุณหภูมิของไอน์สไตน์

8. Debye theory เป็นทฤษฎีที่ว่าด้วยความร้อนจำเพาะของของแข็งและถืออะตอมที่หลายไม่ได้เคลื่อนที่อย่างอิสระ ทำให้เกิดคลื่นนิ่งที่มีความถี่เฉพาะชุดหนึ่ง กับการเคลื่อนที่กลับไปกลับมาของอนุภาคที่เกิดจากการสั่นสะเทือนของอนุภาคภายในผลึกแข็งที่เรียกว่า "โฟนอน" และได้ความยาวช่วงคลื่นที่สั้นที่สุดดังนี้

$$\lambda_{min} = \left( \frac{4\pi}{9} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{v}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$$

9. ค่าความร้อนจำเพาะของเดอบาย สามารถหาได้ดังนี้

ที่อุณหภูมิสูง ( $T \rightarrow$  สูง)

$$C_v = 3R$$

ที่อุณหภูมิต่ำ ( $T \rightarrow$  ต่ำ)

$$C_v \propto T^3$$

ความสัมพันธ์ดังกล่าวเรียกว่า "กฎแห่งอุณหภูมิกำลังสามของเดอบาย"

10. Curie's law กล่าวว่า "ภายใต้สนามแม่เหล็กที่มีอุณหภูมิสูง โมเมนต์แม่เหล็กของผลึกจะแปรผันโดยตรงกับ  $\frac{B}{T}$  หรือ

$$M = C_c \frac{B}{T}$$

เมื่อ  $C_c$  เป็นค่าคงที่ของคูรี

แบบฝึกหัดบทที่ 8

1. จงแสดงว่า ระบบที่ประกอบด้วยอนุภาค  $N$  ตัว ตามหลักแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มาน หรือหลักสถิติตั้งเดิมมีจำนวนอนุภาคโดยเฉลี่ยในระดับ  $i$  ดังนี้

$$N_i = - NkT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial E_i} \right)_T$$

2. จงหาจำนวนอนุภาคในระดับพลังงานต่าง ๆ ที่  $T = \frac{\theta}{2}$  และจงหาว่า

อนุภาคที่ระดับพลังงานต่ำสุด ( $n = 0$ ) จะมีจำนวนกี่เปอร์เซ็นต์

3. จงหาจำนวนอนุภาคในระดับพลังงานต่าง ๆ ที่  $T = 2\theta$
4. จงคำนวณหาฟังก์ชันพาร์ทิชันของอนุภาคที่มีระดับพลังงานของอนุภาคสัมพันธ์กับสภาวะที่เป็นไปได้ดังตาราง

$E_i$	0	1	2	3
$g_i$	1	3	6	10

- อนุภาคเป็นไปตามหลักสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มาน และมี  $\rho = 1$
5. จงหาความกดดันของอิเล็กตรอนอิสระของก๊าซที่มีความหนาแน่น  $N/V$  อิเล็กตรอนต่อปริมาตร ที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์
6. จงหาความร้อนจำเพาะและเอนโทรปีของอลูมิเนียมที่  $100^\circ\text{K}$  และที่อุณหภูมิของเดอบาย  $398^\circ\text{K}$
7. สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน  $\alpha$  มีความสัมพันธ์ดังนี้

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

จงใช้ความสัมพันธ์ของแมกซ์เวลล์ที่ว่า

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

แสดงให้เห็นว่าค่า  $\alpha$  สำหรับของแข็งเคอบาย จะได้ในรูป

$$\alpha = \frac{nC_v}{V} \left(\frac{\partial \ln \theta_E}{\partial p}\right)_T$$


---

เฉลยคำตอบแบบฝึกหัดบทที่ 8

2. เมื่อ  $n_x = 0 \ 1 \ 2 \ 3$  จะได้  $\frac{N_x}{N}$

0.865, 0.117, 0.016 และ 0.002

และที่  $n = 0$  มีอนุภาค 87%

3. เมื่อ  $n = 0 \ 1 \ 2 \ 3$  จะได้  $\frac{N_x}{N}$

0.394, 0.239, 0.145 และ 0.088

4. 3.415

5. 
$$p = \frac{1}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m} \left(\frac{N}{v}\right)^{\frac{5}{3}}$$

6.  $C_v = 3.02 \text{ Cal/mole. K}$

$S = 1.570 \text{ cal/mole. K}$

---