บทที่ 7
หลักสถิติของแมกซ์เวล-โบลทซ์มาน
(Maxwell - Boltzmann Statistics)

7.1 หลักการเบื้องต้นของความน่าจะเป็น (Basic probability concepts)

เนื่องจากวิชาสถิติมีความสำคัญในทางฟิสิกส์ การศึกษาปรากฏการณ์หรือเหตุการณ์ต่างๆ ทั้งโดยวิธีการทดลองและการสังเกตเพื่อให้ทราบผลที่น่าเชื่อถือได้หรือผลที่ถูกต้องจะต้องปฏิบัติซ้ำๆ กันหลายๆ ครั้งอย่างมีระเบียบวิธีการที่แน่นอน และจะต้องพิจารณาจากระบบที่มีลักษณะที่คล้ายคลึงกันเป็นจำนวนมากและไม่จำกัด แล้วจึงสรุปเป็นผลของความน่าจะเป็นที่เกิดขึ้นกับระบบนั้นๆ ได้

7.1.1 การพิจารณาระบบอย่างรวมๆ ในเชิงสถิติ (Statistical ensembles)

พิจารณาระบบหนึ่งให้ชื่อว่าระบบ A ปรากฏว่าภายในระบบ A มีสิ่งที่น่าศึกษาคือ r เพื่อให้มีความแน่นอนยิ่งขึ้นตามหลักสถิติจึงควรศึกษา γ กับระบบอื่นๆ ที่มีลักษณะคล้ายคลึงกับระบบ A อีกเป็นจำนวนมาก ซึ่งได้ผลว่าในจำนวนระบบทั้งสิ้น N ระบบซึ่งเป็นระบบที่ไม่จำกัดนั้นมีเพียง N_γ ระบบที่ให้ผลตามที่ต้องการศึกษา

เมื่อเทียบอัตราส่วนระหว่างจำนวนเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นหรือให้ผลตามที่ศึกษา (N_γ) กับจำนวนของระบบทั้งหมดที่นำมาพิจารณา (N) จึงเรียกว่าเป็นความน่าจะเป็นของการเกิดเหตุการณ์ที่ต้องการศึกษา

$$P_\gamma = \frac{N_\gamma}{N} \qquad \text{--------------(7.1)}$$

เมื่อ N เป็นจำนวนระบบทั้งหมด P_γ เป็นความน่าจะเป็นของการเกิดเหตุการณ์ที่ต้องการศึกษาหรือเรียกว่า "probability of occurance of the outcome γ"

พิจารณาการโยนเหรียญหรือลูกเต๋า โดยปกติเหรียญจะมี 2 ด้านเท่านั้นคือ หัว (H) และก้อย (T) ส่วนลูกเต๋านั้นจะมีทั้งหมด 6 ด้าน ดังนั้นในการโยนโอกาสที่จะเป็นไปได้ของด้านหัวหรือก้อยของเหรียญจึงพอๆ กัน ส่วนของลูกเต๋าก็มีโอกาสที่จะเป็นไปได้ของการเกิดแต่ละด้านก็พอๆ กัน แต่ในการทำนายว่าจะเกิดด้านใดนั้นจะต้องอาศัยหลักหลายประการซึ่งอาจจะเป็นหลักเบื้องต้นของวิชา Classical mechanics (เรื่องแรงที่ใช้ในการโยนหรือปฏิกิริยาระหว่างวัตถุที่ใช้โยนกับโต๊ะ) แต่ในทางสถิตินั้นในการโยนจะต้องทดลองกับเหรียญหรือลูกเต๋าอื่นๆ และทำการทดลองโดยวิธีการเดียวกันหลายๆ ครั้ง แล้วหาความน่าจะเป็นของเหตุการณ์ที่เกิดขึ้น

พิจารณาเฉพาะเหรียญสมมุติให้ p เป็นความน่าจะเป็นที่จะเกิดด้านหัว

และ q เป็นความน่าจะเป็นที่จะเกิดด้านก้อย

ดังนั้น

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

พิจารณาในทำนองเดียวกันในระบบที่มี N ระบบ (N เหรียญ) ซึ่งแต่ละเหรียญก็มีความน่าจะเป็นที่จะเกิดเหตุการณ์ได้ 2 ค่า ดังนั้นโอกาสที่จะโยนเหรียญได้ทั้งหมดจึงควรจะเป็น

$$2 \times 2 \times 2 \times \text{-------} \times 2 = 2^N$$

7.1.2 <u>ความสัมพันธ์พื้นฐานของความน่าจะเป็น</u> (elemantary relation among probability)

สมมุติว่าระบบ A มีเหตุการณ์ที่น่าศึกษาออกมาจากระบบ A เป็นจำนวนหลายๆ เหตุการณ์ต่างๆ กัน ซึ่งมีทั้งหมด α เหตุการณ์ ดังนั้นสิ่งที่น่าสนใจที่จะศึกษา $\gamma = 1, 2, 3, \text{--------} \alpha$ ในทางสถิติเราจึงต้องศึกษาจากระบบที่มีลักษณะคล้ายคลึงกันมากมาย (ทั้งหมด N ระบบ) และให้ระบบเหล่านี้เขียนแทนเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นด้วย N_1, N_2, N_3......N_α โดยที่เหตุการณ์ที่เกิดขึ้นนั้นไม่ซ้ำกันเลยทุกๆ เหตุการณ์ดังนั้น

$$N_1 + N_2 + N_3 + \ldots\ldots + N_\alpha = N$$

เมื่อหารด้วย N และใช้สมการ (7.1) จะได้

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

เขียนให้อยู่ในรูปของผลบวก (Summation) จะได้

$$\sum_{\gamma=1}^{\alpha} P_\gamma = 1 \qquad \text{---------------(7.2)}$$

สมการ (7.2) เรียกว่า <u>Normalization condition</u> สำหรับความน่าจะเป็น

การพิจารณาเหตการณ์ที่เกิดขึ้นของระบบเราสามารถแยกแนวการพิจารณาได้ดังต่อไปนี้

<u>กรณีที่ 1</u>

สมมุติว่าระบบ A ที่กำลังพิจารณามีเหตุการณ์ที่เกิดขึ้น 2 พวกคือ γ และ S โดยที่เมื่อเกิด γ แล้วจะไม่เกิด S หรือถ้าเกิด S แล้วจะไม่เกิด γ หรือทั้ง γ และ S เป็นแบบ <u>mutually exclusive</u> (เหตุการณ์อย่างใดอย่างหนึ่งไม่ใช่ทั้ง 2 อย่างเกิดขึ้นพร้อมๆ กัน) เช่น การโยนเหรียญ หัวหรือก้อยถือเป็น mutually exclusive

สมมุติว่าระบบที่ให้เหตุการณ์ Y ทั้งหมด N_Y ระบบ และระบบที่ให้เหตุการณ์ S ทั้งหมด N_S ระบบ ดังนั้นจากนิยามของความน่าจะเป็นสมการ (7.1) จะได้

$$P(Y \text{ หรือ } S) = \frac{N_Y + N_Y}{N}$$

$$P(Y \text{ หรือ } S) = P_Y + P_S \qquad \text{------------------}(7.3)$$

สมการ (7.3) ในวิชาสถิติเรียกว่า <u>Addition Rule</u> และถือว่า Y และ S เป็น dependent กันในทางสถิติ

<u>**ตัวอย่าง**</u> ในการทอดลูกเต๋า 1 ลูก (ซึ่งมี 6 หน้าคือ 1, 2, 3, 4, 5 และ 6) โอกาสที่ลูกเต๋าจะออกหน้าใดหน้าหนึ่งนั้น ความน่าจะเป็นเท่ากับ $\frac{1}{6}$ ของทุกๆ หน้า

ดังนั้น $\quad P_1 = \frac{1}{6}, \; P_2 = \frac{1}{6}, \; P_3 = \frac{1}{6} \;\ldots\ldots\; P_6 = \frac{1}{6}$

ความน่าจะเป็นในการทอดลูกเต๋า 1 ลูก (6 ครั้ง) จึงเท่ากับ 1

<u>กรณีที่ 2</u>

สมมุติว่าเหตุการณ์ Y และ S ของระบบ A สามารถเกิดขึ้นได้<u>พร้อมๆกัน</u>ซึ่งจะมีระบบอยู่ N_{YS} ที่ให้เหตุการณ์ทั้งทั้ง Y และ S เกิดขึ้นในขณะเดียวกัน ดังนั้นจะได้ว่า

$$P_{YS} = \frac{N_{YS}}{N} \qquad \text{------------------}(7.4)$$

<u>กรณีที่ 3</u>

สมมุติว่าในขณะที่ระบบ N_Y จำนวนให้เหตุการณ์ประเภท Y เกิดขึ้นและในขณะเดียวกันนั้นเหตุการณ์ประเภท S ก็เกิดระบบในกลุ่ม N_Y หรือระบบ N_{YS} จะให้เหตุการณ์ทั้ง Y และ S ได้ แต่ทั้ง Y และ S นั้นต่างก็เป็น independent ในทางสถิติ กรณีดังกล่าวเราเรียกว่าเป็นกรณีของ "<u>Joint probability</u>" ดังสมการ

$$N_{YS} = P_S . N_Y$$

หรือ $\qquad\qquad\qquad\qquad$ ------------------(7.5)

$$N_{YS} = P_Y . N_S$$

จากสมการ (7.4) และ (7.5) จะได้

$$P_{\gamma S} = \frac{N_{\gamma S}}{N} = \frac{N_{\gamma} P_S}{N}$$

$$P_{\gamma S} = P_{\gamma} \cdot P_S \qquad \text{------------------}(7.6)$$

สมการ (7.6) ในวิชาสถิติเรียกว่า "Multiplication Rule"

ตัวอย่าง 1 ในการโยนลูกเต๋าของระบบหนึ่งซึ่งประกอบด้วยลูกเต๋า 2 ลูกคือ A_1 และ A_2 จงพิจารณา probability ของลูกเต๋าทั้ง 2 ลูกนี้ในการโยนครั้งหนึ่งๆ

เนื่องจากลูกเต๋า A_1 มี 6 หน้า ลูกเต๋า A_2 ก็มี 6 หน้า

ดังนั้น possible outcome เท่ากับ 6 x 6 = 36

แต่ในการโยนลูกเต๋า A_1 และ A_2 พร้อมๆ กันในกรณีนี้จะเห็นว่า เมื่อเกิดเหตุการณ์ใน γ ก็จะเกิดเหตุการณ์ใน S แต่ทั้ง γ และ S ต่างก็เป็น independent กันในทางสถิติ ดังนั้นจากสวมการ (7.6)

$$P_{\gamma S} = P_{\gamma} \cdot P_S$$

$$= \left(\frac{1}{6}\right)\left(\frac{1}{6}\right) = \frac{1}{36}$$

นั่นคือ probability ของลูกเต๋า A_1 และ A_2 ในการโยนครั้งหนึ่งๆ จะเท่ากับ $\frac{1}{36}$

ตัวอย่าง 2 ถ้าดึงไพ่โดยวิธีสุ่มจากไพ่สำรับหนึ่ง 52 ใบ จงหา probability ที่ไพ่จะปรากฏเป็นโพธิ์ดำและที่ปรากฏเป็นเอซ (Ace) และหา probability ที่จะเกิดทั้ง 2 อย่างจากการดึงหนึ่งครั้ง

เนื่องจากไพ่หนึ่งสำรับจะมีจำนวนไพ่ที่เป็นโพธิ์ดำทั้งสิ้น 13 ใบ

และที่เป็นเอซ (Ace) ทั้งสิ้น 4 ใบ

ดังนั้น probability ที่เป็นโพธิ์ดำ $= \frac{13}{52}$

provability ที่เป็นเอซ $= \frac{4}{52}$

probability (ทั้งโพธิ์ดำและเอซ) $= \left(\frac{13}{52}\right)\left(\frac{4}{52}\right) = \frac{1}{52}$

7.1.3 การกระจายแบบไบโนเมียล (binomial distribution)

ถ้าพิจารณาระบบที่ประกอบด้วย N อนุภาคที่เป็นอิสระแก่กัน และมี n อนุภาคที่แสดงผลที่ต้องการ และมี n อนุภาค (n = N-n) ที่แสดงผลในแบบอื่น

และให้ p เป็นความน่าจะเป็นที่แต่ละอนุภาคแสดงผลที่ต้องการ

q เป็นความน่าจะเป็นที่แต่ละอนุภาคแสดงผลเป็นแบบอื่นซึ่ง $p + q = 1$

ดังนั้นจะได้

$$P(n) = C(n).p^n.q^n = \frac{N!}{n!\,n!}.p^n.q^n \qquad \text{-----------------(7.7)}$$

เมื่อ P(n) เป็นความน่าจะเป็นที่มี n อนุภาคแสดงผลที่ต้องการ และมี n อนุภาคที่แสดงผลเป็นแบบอื่น

C)n) เป็นแบบของการจัดตัวของอนุภาค (Configuration)

ตัวอย่าง จงหาความน่าจะเป็นในการทอดลูกเต๋า 5 ลูกโดยให้ลูกเต๋า 3 ลูกหงายหน้า 2 ที่เหลือให้หงายหน้าอื่นๆ

จากโจทย์จะได้ N = 5 ลูก, n = 3 ลูก และ n = 2 ลูก

และ P = ความน่าจะเป็นของหน้าที่ต้องการ (หน้า 2) $= \frac{1}{6}$

q = ความน่าจะเป็นของหน้าอื่นๆ (ยกเว้นหน้า 2) $= \frac{5}{6}$

ดังนั้นจากสมการ (7.7) จะได้

$$P(n) = \frac{5!}{3!\;2!}\left(\frac{1}{6}\right)^3\left(\frac{5}{6}\right)^2$$

$$= \frac{(5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1)}{(3 \times 2 \times 1 \times 2 \times 1)}\left(\frac{25}{6^5}\right)$$

$$= 250 \times 6^5$$

นั่นคือความน่าจะเป็นที่จะให้ลูกเต๋า 3 ลูกหงายหน้า 2 ในการทอด 5 ลูกเท่ากับ 250×6^{-5}

7.1.4 การหาค่าเฉลี่ย (mean values)

สมมุติให้ u เป็นตัวแปรของระบบบางระบบที่สามารถให้ค่าได้ตั้งแต่ 1, 2, 3, 4.. α ลำดับ และถ้าให้ u เป็นค่าเฉลี่ยของ u จะได้

$$\bar{u} = \frac{N_1u_1 + N_2u_2 + N_3u_3 + \text{----} + N_\alpha u_\alpha}{N}$$

$$= \frac{N_1}{N}u_1 + \frac{N_2}{N}u_2 + \frac{N_3}{N}u_3 + \text{----} + \frac{N_\alpha}{N}u_\alpha$$

$$= P_1u_1 + P_2u_2 + P_3u_3 + \text{----} + P_\alpha u_\alpha$$

$$\therefore \quad \bar{u} = \sum_{\gamma=1} P_\gamma u_\gamma \qquad \text{------ ------- - ------ (7.8)}$$

ในทำนองเดียวกัน ถ้าให้ f(u) เป็นฟังค์ชั่นใดๆ ของ u ดังนั้นค่าเฉลี่ยของ f จะกำหนดด้วย

$$\bar{f}(u) = \sum_{\gamma=1}^{\alpha} P_\gamma f(u_\gamma) \qquad \text{------------------(7.9)}$$

สมการ (7.8) และ (7.9) ถือเป็นนิยามของค่าเฉลี่ย

แต่ถ้า f(u) และ g(u) เป็นฟังค์ชั่นใดๆ ของ u ดังนั้น

$$\overline{f+g} = \sum_{\gamma=1}^{\alpha} P_\gamma [f(u_\gamma) + g(u_\gamma)]$$

$$= \sum_{\gamma=1}^{\alpha} P_\gamma f(u_\gamma) + \sum_{\gamma=1}^{\alpha} P_\gamma g(u_\gamma)$$

$$\overline{f+g} = \bar{f} + \bar{g} \qquad \text{------------------(7.10)}$$

ถ้า C เป็นค่าคงที่ (Constant) ใดๆ

$$\overline{cf} = \sum_{\gamma=1}^{\alpha} P_\gamma c f(u_\gamma)$$

$$= c\sum_{\gamma=1}^{\alpha} P_\gamma f(u_\gamma)$$

$$\overline{cf} = c\bar{f} \qquad \text{------------------(7.11)}$$

จากสมการ (7.11) ถ้า f = 1 จะได้

$$\bar{C} = C \qquad \text{------------------(7.12)}$$

นั่นคือ ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่ (constant) ใดๆ จะมีค่าเท่ากับค่าคงที่นั้นๆ

สมมุติในกรณีที่มี 2 ตัวแปร u และ V ดังนี้

$$u_1, u_2, u_3 \text{---------} u_\alpha$$

และ

$$V_1, V_2, V_3 \text{---------} V_\beta$$

ให้ P_γ เป็นความน่าจะเป็นของ u ซึ่งมีค่า u_γ และ P_S เป็นความน่าจะเป็นของ V ซึ่งมีค่า V_S ถ้าทั้ง u และ V ต่างก็เป็น independent กันในทางสถิติ และสมมุติว่า f(u) เป็นฟังค์ชั่นใดๆ ของ u และ g(v) เป็นฟังค์ชั่นใดๆ ของ V ดังนั้นจากสมการ (7.6) และ (7.9) จะได้

$$\overline{f(u).g(V)} = \sum_{\gamma,S=1}^{\alpha} P_{\gamma S} [f(u_\gamma).g(V_S)]$$

$$= \sum_{\gamma=1}^{\alpha} \sum_{S=1}^{\beta} P_\gamma . P_S [f(u_\gamma).g(V_S)]$$

$$\overline{f(u).g(v)} = \sum_{\gamma=1}^{\alpha} P_\gamma f(u_\gamma) \sum_{S=1}^{\beta} P_S g(V_S)$$

$$= \bar{f}(u).\bar{g}(V)$$

$$\therefore \overline{f.g} = \bar{f}.\bar{g} \qquad \text{------------------}(7.13)$$

สมการ (7.10), (7.12) และ (7.13) ถือเป็นนิยามทางค่าเฉลี่ย

7.2 จำนวนสภาวะของระบบ (Number of state of systems)

สภาวะของระบบในทางอุณหพลศาสตร์หมายถึงค่าที่แน่นอนที่วัดได้จากการทดลองซึ่งสภาวะของระบบสามารถแบ่งออกได้ 2 อย่างคือ

1. สภาวะทางแมคครอสคอปิค (macroscopic state) บางทีเรียกว่า "Macrostate" เป็นสภาวะที่บอกได้ด้วยตัวแปรของระบบที่ได้โดยการสังเกตคุณสมบัติ เช่น ความกดดัน, ปริมาตร และอุณหภูมิ ซึ่งปริมาณเหล่านี้ก็คือความสัมพันธ์ทางอุณพลศาสตร์ (Thermodynamics coordinate)

2. สภาวะทางไมโครสคอปิค (microscopic state) บางทีเรียกว่า "Microstate" เป็นสภาวะที่บอกได้ด้วยตำแหน่งและโมเมนตัมของอนุภาค ซึ่งเป็นตัวแปรทางกลศาสตร์ควันตัมของแต่ละอนุภาค

ระบบต่างๆ เมื่ออยู่โดยอิสระอาจจะมีการเปลี่ยนแปลงสภาวะของระบบเกิดขึ้นได้ แม้ว่าจะไม่มีแรงจากภายในของระบบมากระทำหรือไม่มีแรงระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมก็ตาม ในที่สุดระบบจะอยู่ในสภาวะสมดุลย์ ดังนั้นระบบจึงถูกแบ่งออกเป็น 2 ระบบ ดังนี้

1. ระบบแมคครอสคอปิค (macrocscopic system) หมายถึงระบบที่มีขนาดใหญ่เป็นระบบที่ประกอบด้วยหลายๆ โมเลกุล และสามารถวัดได้โดยใช้เครื่องมือและวัดตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ได้

2. ระบบไมโครสคอปิค (microscopic system) หมายถึงระบบที่มีขนาดเล็กและบอกสภาวะได้ด้วย สภาวะทางไมโครสคอปิค

สำหรับระบบที่มีขนาดใหญ่ (macroscopic system) นอกจากจะบ่งบอกสภาวะโดยสภาวะทางแมคครอสคอปิคแล้ว ยังสามารถบอกสภาวะได้โดย สภาวะทางไมโครสคอปิค ด้วยโดยมีสภาวะทางไมโครสคอปิค หลากหลายแบบที่จะทำให้ได้ สภาวะทางแมคโครสคอปิค แบบเดิม จำนวน สภาวะทาง