

บทที่ 2

ทฤษฎีอ่อนน้อมเยกูลของแก๊ส

THE KINETIC-MOLECULAR THEORY OF GASES

บทที่ 1 ก่อตัวถึงพหุติกรรมของแก๊สอุดมคติและแก๊สจริง ซึ่งได้จากการรวมผลของการทดลองมาด้วยเป็นกฎทั่วไป และกฎเหล่านี้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต่าง ๆ เช่น ความดัน อุณหภูมิ และปริมาตร โดยไม่ได้พิจารณาถึงพหุติกรรมของแก๊สในระดับโมเลกุล แม้ว่าได้ก่อตัวถึงสมบัติในระดับโมเลกุลเมื่อพิจารณาความหมายของค่าคงที่ a และ b ในสมการของวิภาคศาสตร์แก๊ส ไม่สามารถอธิบายได้ว่าทำในแก๊สต่างชนิดกัน จึงมีพหุติกรรมต่างกันแม้อยู่ภายใต้สภาวะเดียวกัน

ต่อมา นักวิทยาศาสตร์หลายคนได้พยายามศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง PVT โดยพิจารณาถึงพหุติกรรมของแก๊สในระดับโมเลกุล ผลงานเหล่านี้ก่อให้เกิดเป็นทฤษฎีใหม่ที่เรียกว่า ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส โดยอธิบายในรูปการเคลื่อนที่ของโมเลกุลแก๊ส ซึ่งทฤษฎีนี้จะต้องอาศัยข้อสมมติพื้นฐาน (basic assumptions) ดังนี้

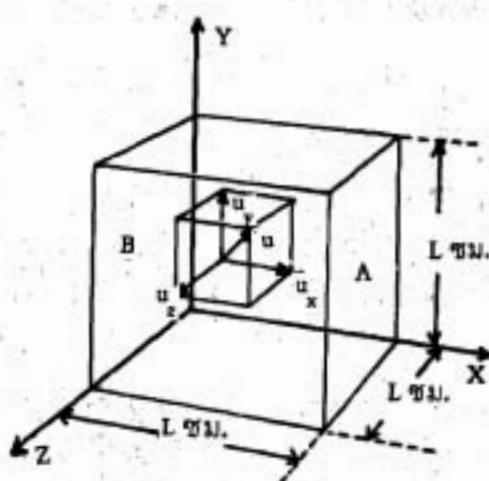
1. โมเลกุลแต่ละตัวของแก๊สเล็กมากเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาตรห้องทดลอง ตัวโมเลกุลของแก๊สอยู่ห่างกันมากจะถือได้ว่าโมเลกุลของแก๊สเป็นจุด ยกเว้นในช่วงเวลาสั้น ๆ ที่โมเลกุลมาชนกัน
2. ไม่มีแรงดึงดูดหรือผลักกันระหว่างโมเลกุลยกเว้นมีเมื่อเข้าชนกัน โมเลกุลของแก๊สแต่ละตัวมีอิสระในการเคลื่อนที่ตลอดเวลาในแนวเดียวเดียวของปางไม่เป็นระเบียบ การชนกันของหรือชนกันผนังเป็นการชนแบบอิสระติก นั่นคือหลังจากชนกันของโมเลกุลก่อนหน้าและหลังจากจะเก่ากัน
3. โมเลกุลแต่ละตัวของแก๊สอาจมีพลังงานเฉลี่ยที่ต่างกัน แต่พลังงานเฉลี่ยนั้นจะเท่ากัน
4. ความดันของแก๊สเกิดจากโมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่ไปชนผนังภาชนะที่บรรจุแก๊สนั้นอยู่ ดังนั้น แก๊สที่เป็นไปตามข้อสมมติฐานห้องทดลองที่ก่อตัวมา แก๊สนั้นจะเป็นแก๊สอุดมคติ

2.1 สมการฐานของทฤษฎีอ่อนน้อมเยกูล

(The Fundamental Equation of The Kinetic-Molecular Theory)

จากข้อสมมติพื้นฐานของทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊สตั้งกต่างนั้น ทำให้เราสามารถสร้างสมการคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

พิจารณา ก้าชจำนวนหนึ่งซึ่งมี N ในເຄຸດ ແລ້ວໄມເຄຸດມີມາສເທົກນັບ π ແລະ ເຄືອນທີ່
ດ້ວຍຄວາມເຮົວ n_x ຊມ./ວິນາທີ ໄປຄາມແກນ X , Y ແລະ Z ກາຍໃນກາຂະໜາດ໌ເຫັນຄູກນາສົກ ໂດຍມີ
ຄວາມມາວດ້ານຂະໜາດ L ຊມ. ດັ່ງຢູ່ປັ້ງ (2.1)



ຢູ່ປັ້ງ (2.1) ໂມເຄຸດຂອງກັຊເຄືອນທີ່ຂັ້ນແນ້ງກາຂະໜາດແລະ ເພວມຄວາມເຮົວຂອງໄມເຄຸດໃນແກນ X , Y ແລະ Z

ເນື້ອເລືອກໄມເຄຸດມາພິຈາລະນາເພີ້ງທົ່ວເຕີບວ່າ ໂດຍໃຫ້ໄມເຄຸດເຮີມເຄືອນທີ່ເປັນແສັນທຽງຈາກ
ໜັ້ງ B ໄປຄາມແກນ X ດ້ວຍຄວາມເຮົວ n_x ຊມ./ວິນາທີ ແລະ ມີໄມເມນດັ່ນ mu_x ເນື້ອໄມເຄຸດໄປກາຮັບ
ໜັ້ງທ້ານ A ຂອງກາຂະໜາດ ຈະຕະກ້ອນກັບດ້ວຍໄມເມນດັ່ນເທົ່າເດີມ ແຕ່ມີທີ່ສາກາກການກາເຄືອນທີ່ຕ່ອງກັນໜ້າມ
ກີໂລ - mu_x ຕັ້ງນັ້ນໃນກາຮັນໜັ້ງ A 1 ຄຽງ ໄມເຄຸດຈະຕ້ອງເຄືອນທີ່ເປັນຮະບະທາງເທົກນັບ $2L$ ຊມ.
ການເປີ້ນແປດັບຂອງໄມເມນດັ່ນມີຄໍາເທົກນັບ $mu_x - (-mu_x) = 2mu_x$

ເນື້ອຈາກໄມເຄຸດເຄືອນທີ່ດ້ວຍຄວາມເຮົວ n_x ຊມ. ຕ່ອວິນາທີ ນັ້ນຕີ້ອໃນ 1 ວິນາທີ ໄມເຄຸດຂອງ
ກັຊຈະເຄືອນທີ່ໄດ້ຮະບະທາງເທົກນັບ n_x ຊມ. ແລະ ຈະມີຈຳນວນຄົງທີ່ປະທະກັນໜັ້ງ A ເທົກນັບຮະບະ
ທາງທີ່ໄມເຄຸດຂອງກັຊເຄືອນທີ່ໃນ 1 ວິນາທີ ຕ່ອຮະບະທາງ 2 ຊມ. ດັ່ງນັ້ນ ຈຳນວນຄົງທີ່ໄມເຄຸດ
ປະທະກັນໜັ້ງ A ເທົກນັບ $n_x/2L$ ຄຽງ

ເພວະນັນໃນເວລາ 1 ວິນາທີ ການເປີ້ນແປດັບໄມເມນດັ່ນທັງໝົດຕ່ອ້ນິ້ງໄມເຄຸດຈະເທົກນັບ
ຈຳນວນຄົງທີ່ໄມເຄຸດເກົ້າໜັ້ງ A ໃນເວລາ 1 ວິນາທີ ອຸປະກັບການເປີ້ນແປດັບໄມເມນດັ່ນຂອງກາ
ຮັນ 1 ຄຽງ ຜົ່ງເປີ້ນມີສົມການໄດ້ວ່າ

$$\begin{aligned} \text{การเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมใน 1 วินาทีต่อหนึ่งโมเลกุล} &= (u_x/2L)(2mu_x) \\ &= mu_x^2/L \quad \dots\dots\dots(2.1) \end{aligned}$$

เนื่องจาก ความดันเท่ากับแรงต่อหน่วยพื้นที่

$$\therefore \text{ความดันที่ผนัง A ได้รับ} = \frac{\text{การเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมทั้งหมดใน 1 วินาที}}{\text{พื้นที่ของผนัง A}}$$

$$= \left(\frac{mu_x^2}{L} \right) / L^2$$

$$\therefore \text{ความดันของ 1 โมเลกุล} = mu_x^2/V \quad \dots\dots\dots(2.2)$$

เมื่อ $V = L^3$ เป็นปริมาตรของกํานะที่บรรจุกําช

แล้วด้วยกํานะตั้งกําราบบรรจุกําชจำนวน N โมเลกุล จะได้ความดันทั้งหมดภายใน กํานะที่ไม่เกิดขึ้นที่ความแทน X คือ

$$P = N(mu_x^2/V) \quad \dots\dots\dots(2.3)$$

$$\text{หรือ } P = (Nm\bar{u}^2)/V \quad \dots\dots\dots(2.4)$$

เมื่อ \bar{u}_x คือความเร็วเฉลี่ยของกํานะที่มีความเร็วของแต่ละโมเลกุลไม่เท่ากัน ตาม ความจริงแล้ว โมเลกุลไม่ได้เคลื่อนที่ในแนวแกนไปแกนหนึ่ง แต่จะเคลื่อนที่เป็นวงกลม มีระเบียบไปในทิศ ทางต่าง ๆ กัน จึงควรพิจารณาความเร็วของการเคลื่อนที่เป็น 3 มิติ และกำหนดให้ \bar{u} เป็นความ เร็วรวมของทั้งสามแกนดัง

$$\bar{u}^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \quad \dots\dots\dots(2.5)$$

เมื่อมีจำนวนโมเลกุลมากขึ้นและเคลื่อนที่ในทิศทางต่าง ๆ กัน เราจะต้องคำนวณเร็วเป็นค่า เฉลี่ย จะได้ว่า

$$\bar{u}^2 = \bar{u}_x^2 + \bar{u}_y^2 + \bar{u}_z^2 \quad \dots\dots\dots(2.6)$$

$$\text{และ } \bar{u}_x^2 = \bar{u}_y^2 = \bar{u}_z^2 \quad \dots\dots\dots(2.7)$$

$$\therefore \bar{u}^2 = 3\bar{u}_x^2 \quad \dots\dots\dots(2.8)$$

เมื่อแทนค่าสมการ (2.4) ด้วยสมการ (2.8) และจัดเรียงสมการใหม่ จะได้ผลลัพธ์ดัง

$$PV = \frac{1}{3} Nm\bar{u}^2 \quad \dots\dots\dots(2.9)$$

สมการนี้เป็นสมการมูตรฐานของทฤษฎีจลน์ไม่เลกูลของกําช ซึ่งสามารถนํามารอธบาย กําลังทํางาน ของกําชที่ได้จากการทดสอบ

2.2 พลังงานจลน์และอุณหภูมิ (Kinetic Energies and Temperature)

พิจารณาการเคลื่อนที่ของหนึ่งโมเลกูลของกําช ที่มีความเร็ว v จะได้พลังงานจลน์เท่ากับ $\frac{1}{2}mv^2$ แต่ถ้ามีโมเลกูลจำนวนมาก ๆ และแต่ละโมเลกูลเคลื่อนที่ด้วยความเร็วต่าง ๆ กันจะได้ พลังงานจลน์ที่แตกต่างกัน ดังนั้น ค่าพลังงานจลน์เฉลี่ยท่องหนึ่งโมเลกูล ซึ่งเท่ากับ $\frac{1}{2}m\bar{v}^2$ ซึ่งเรียกว่า ในรูปสมการคณิตศาสตร์ได้ว่า

$$\begin{aligned}\bar{E}_k &= \frac{1}{2}m\bar{v}^2 \\ \text{เมื่อ } \bar{E}_k &= \text{ พลังงานจลน์เฉลี่ยท่องหนึ่งโมเลกูล}\end{aligned} \quad \dots\dots\dots(2.10)$$

จากสมการ (2.9)

$$PV = \frac{1}{3}Nm\bar{v}^2$$

$$\text{หรือ } = \frac{2}{3}N\left(\frac{1}{2}m\bar{v}^2\right)$$

$$\therefore PV = \frac{2}{3}N(\bar{E}_k) \quad \dots\dots\dots(2.11)$$

$$\text{เนื่องจาก } N = nN_0 \quad \dots\dots\dots(2.12)$$

เมื่อ N เป็นจำนวนโมเลกูล

n เป็นจำนวนโมล

N_0 เป็นค่าคงที่อาไว้ก้าวironium เบอร์

เมื่อแทนค่า N ในสมการ (2.11) ด้วยสมการ (2.12) จะได้

$$PV = \frac{2}{3}n(N_0\bar{E}_k) = \frac{2}{3}n(KE) \quad \dots\dots\dots(2.13)$$

$$\text{โดยที่ } KE = N_0\bar{E}_k \quad \dots\dots\dots(2.14)$$

= พลังงานจลน์รวมของโมเลกูลกําชทั้งภาระ

เมื่อต้องการทราบความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานจลน์กับอุณหภูมิ ทำได้โดยพิจารณาจาก สมการ (2.13) กับสมการของกําชอุคุณค่า (สมการ (1.16)) คือ

$$PV = \frac{2}{3} n(KE)$$

$$\text{use } PV = nRT$$

$$\text{ดังนั้น } \frac{2}{3} n(KE) = nRT \quad \dots\dots\dots(2.15)$$

$$KE = \frac{3}{2} RT \quad \dots \dots \dots (2.16)$$

$$\text{พิจารณาสมการ (2.14) } \frac{KE}{N_0} = \frac{3}{2} RT/N_0 \quad \dots\dots\dots (2.17)$$

$$\text{แทร} \quad R/N_0 = k (\text{ค่าคงที่ใบอนุญาต}) \quad \dots \dots \dots (2.18)$$

$$\therefore \overline{ke} = \frac{3}{2} kT \quad \dots \dots \dots (2.19)$$

$$\therefore \bar{k}e = \frac{3}{2} kT \quad \dots \dots \dots (2.19)$$

จากสมการ (2.16) และ (2.19) จะพบว่าพัลส์งานจนน่องก้าชจะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับอุณหภูมิเต็มบูรณา ซึ่งก่อตัวโดยทั่วๆไปได้ร่วม

ພទេរងារាងនី = អុនអក្សរិតាំបូរិយ(2.20)

จากความตั้งพันธ์ในสมการ (2.20) ก็ถ้าได้ว่า การเพิ่มอุณหภูมิจะเป็นการเพิ่มพลังงาน
จนนี้ให้กับก๊าซ ซึ่งจะทำให้การเคลื่อนที่ของไมโครอุณหภูมิความเร็วมากขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิอยู่ที่ศูนย์
องศาสัมบูรณ์ จะได้พลังงานจนนี้เป็นศูนย์ นั้นคือไมโครอุณหภูมิจะไม่มีการเคลื่อนที่

2.3 พัฒนาของน้ำและความเร็วโมเลกุล (Kinetic Energies and Molecular Speeds)

ทราบแล้วว่าเพลิงงานจนน่องก้าชจะแบ่งร้านโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ ซึ่งความสัมพันธ์นี้จะมีผลต่อความเร็วของโมเดลก้าชดังนี้

จากการค้นควนเพลิงงานจนนี้ได้สืบต่อหนึ่งไม่เอกสารของก้าว จะได้ว่า

$$\bar{k}_e = \frac{3}{2} kT \text{ (จากสมการ (2.19))}$$

$$\text{และ } \bar{k}_e = \frac{1}{2} m \bar{u}^2 \text{ (จากสมการ (2.10))}$$

$$\text{ตั้งน้ำ} \frac{1}{2} m u^{-2} = \frac{3}{2} kT \quad \dots\dots\dots(2.21)$$

$$u^{-2} = \frac{3kT}{m}$$

$$\text{ที่ } \sqrt{\bar{u}^2} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(2.22)$$

เมื่อ $\sqrt{\bar{v}^2}$ คือ รากของความเร็วกำลังสองเฉลี่ย (root-mean-square speed) หรือแทนด้วย v_{rms} ซึ่งต่างกับความเร็วเฉลี่ยเพียงเล็กน้อย

$$\begin{aligned} m & \text{ เป็น มวลของหนึ่งโมเลกุล} \\ \text{เนื่องจาก } M & = mN_0 \quad \dots\dots\dots(2.23) \\ \text{เมื่อ } M & \text{ เป็นน้ำหนักโมเลกุล} \end{aligned}$$

เมื่อแทนค่า m ในสมการ (2.22) ด้วยสมการ (2.23) และ $R = kN_0$ จะได้ว่า

$$v_{rms} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(2.24)$$

จากความพัฒน์นี้ จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิเดียวกัน กําชที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงกว่า หรือกล่าวได้ว่ารากของความเร็วกำลังสองเฉลี่ยของกําชจะเป็นสัดส่วนมากผันกับน้ำหนักโมเลกุล

นอกจากที่กล่าวมาแล้ว เราบังสานการถหาความเร็วในเทอมของความดัน (P) และความหนาแน่นของกําช (d) ได้ออกด้วย ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{เนื่องจาก } PV & \propto nRT \\ \therefore RT & = PV/n \\ & = PV/(w/M) \\ & = PM(V/w) \\ \text{หรือ } RT & = PM/d \\ \text{เมื่อ } d & = w/V \end{aligned}$$

แทน RT ด้วย PM/d ในสมการ (2.24) จะได้ผลลัพธ์คือ

$$v_{rms} = \left(\frac{3P}{d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(2.25)$$

เมื่อเปรียบเทียบความเร็ว (v_{rms}) ของกําชต่างชนิดที่อุณหภูมิเดียวกัน เช่น เปรียบเทียบความเร็วของกําชตัวที่ 1 และตัวที่ 2 โดยใช้สมการ (2.24) จะได้

$$\begin{aligned} \frac{v_{rms}(1)}{v_{rms}(2)} & = \frac{(3RT/M_1)^{\frac{1}{2}}}{(3RT/M_2)^{\frac{1}{2}}} \\ & = (M_2/M_1)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(2.26) \end{aligned}$$

ในท่านองเดียวกัน ถ้าใช้สมการ (2.26) มาพิจารณาจะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\frac{u_{rms}(1)}{u_{rms}(2)} = \frac{(3P/d_1)^{\frac{1}{2}}}{(3P/d_2)^{\frac{1}{2}}} = (d_2/d_1)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(2.27)$$

เราราจะใช้หลักการนี้มาแยกก้าชที่มีน้ำหนักไม่เท่ากันออกจากของผสมได้ พิจารณาพลังงานคงเหลือของหนึ่งโมเลกุลที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็วในแต่ละแกนเท่ากับ u_x , u_y และ u_z ตามลำดับ ดังนั้นความเร็วรวม (u^2) = $u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$

เมื่อจำนวนโมเลกุลมากขึ้นและเคลื่อนที่ด้วยความเร็วที่ต่างกัน จะเห็นความเร็วจะต้องเป็นค่าเฉลี่ยและมีพลังงานเฉลี่ยของหนึ่งโมเลกุลดังนี้

$$\frac{1}{2}m\bar{u}^2 = \frac{1}{2}m\bar{u}_x^2 + \frac{1}{2}m\bar{u}_y^2 + \frac{1}{2}m\bar{u}_z^2$$

$$\text{หรือ } \bar{ke} = (\bar{ke})_x + (\bar{ke})_y + (\bar{ke})_z \quad \dots\dots\dots(2.28)$$

เนื่องจากพลังงานเฉลี่ยในแต่ละแกนมีค่าเท่ากัน และ \bar{ke} มีค่าเท่ากับ $\frac{3}{2}kT$ เพราะฉะนั้น พลังงานเฉลี่ยของหนึ่งโมเลกุลในแต่ละแกนมีค่าดังนี้

$$(\bar{ke})_x = (\bar{ke})_y = (\bar{ke})_z = \frac{1}{2}kT \quad \dots\dots\dots(2.29)$$

2.4 การนำทฤษฎีอนโน้มเลกุลมามิสูจน์กฏต่าง ๆ ของก้าชอุดมคติ

จากทฤษฎีอนโน้มเลกุลทำให้เราได้สมการมูลฐาน (สมการ (2.9)) และจะใช้สมการนี้ มาพิสูจน์กฏต่าง ๆ ของก้าชอุดมคติว่าเป็นจริงหรือไม่

กฏของนอยล์ ได้กล่าวไว้ว่า “ปริมาตรของก้าชจะเป็นสัดส่วนแห่งผันกับความดันของก้าช ณ อุณหภูมิคงที่” เราจะอาศัยสมการมูลฐานของทฤษฎีอนโน้มเลกุลมามิสูจน์กฏของนอยล์

$$\begin{aligned} \text{เนื่องจาก } PV &= \frac{1}{3}Nm\bar{u}^2 \\ &= \frac{2}{3}N\left(\frac{1}{2}m\bar{u}^2\right) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(2.30)$$

จากสมการ (2.21) แสดงความสัมพันธ์ของพลังงานจลน์และกับอุณหภูมิสัมบูรณ์คือ

$$30) \quad PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{3}{2} kT \right) = NkT \quad \dots \dots \dots (2.31)$$

เนื่องจาก N และ k เป็นค่าคงที่ ถ้าอุณหภูมิ T คงที่ด้วย สมการ (2.31) จะเปลี่ยนมาเป็น $PV = \text{ค่าคงที่} \times \text{ช่องเป็นไปตามกฎของบอยล์}$

กฎของชาร์ลส์ “ได้กส่าวไว้ว่า “ปริมาตรของกําชาจะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ ภายใต้ความดันคงที่”

เจ้าสมการ (2.31)

$$PV = NkT$$

จัดเรียงสมการใหม่จะได้

$$V = \frac{NkT}{P} \quad \dots \dots \dots (2.32)$$

ตามกฎของชาร์ลส์ กำหนดให้ความดันคงที่

∴ $V = \text{ค่าคงที่} T$
 นั่นคือ $V \propto T$ ซึ่งเป็นไปตามกฎของ查尔斯

กฎของอาไวกาโดร กล่าวไว้ว่า “ปริมาตรของก๊าซได ၅ จะแปรผันโดยตรงกับจำนวนโมลของก๊าชนั้น ၅ ภายใตอุณหภูมิและความดันที่คงที่”

จากสมการ (2.32) คือ

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

เมื่อแทนค่า N ด้วยเทอม nN_0 (ตามสมการ (2.12)) จะได้สมการใหม่คือ

$$V = \frac{nN_0 k T}{P} \quad \dots \dots \dots (2.33)$$

แทนค่า N_{eff} ด้วย R

$$\therefore V = \frac{nRT}{P}$$

เนื่องจากค่า R เป็นค่าคงที่ของกําช เมื่อกําลองวิวากโดยได้กำหนดให้ความดัน (P) และ อุณหภูมิ (T) คงที่แล้ว เราจะได้ความสัมพันธ์ของปริมาตรดังนี้

$$V = (\text{ค่าคงที่}) n$$

นั่นคือ $V \propto n$ ซึ่งเป็นไปตามกฎของอาโวกาโดร

จากการพิสูจน์กฎต่าง ๆ ของกําชอุดมคติ โดยใช้สมการมูลฐานของทฤษฎีจลน์โมเลกุล ที่ว่า $PV = \frac{1}{3} mN\bar{v}^2$ ถ้านำมาหาความสัมพันธ์กับกฎของกําชอุดมคติที่ว่า $PV = nRT$ จะได้ ความสัมพันธ์ใหม่ดังนี้

$$PV = \frac{1}{3} Nm\bar{v}^2$$

$$\text{และ } PV = nRT$$

$$\text{ดังนั้น } nRT = \frac{1}{3} Nm\bar{v}^2$$

$$\text{ เพราะว่า } N = nN_0$$

$$\therefore nRT = \frac{1}{3} n(mN_0)\bar{v}^2$$

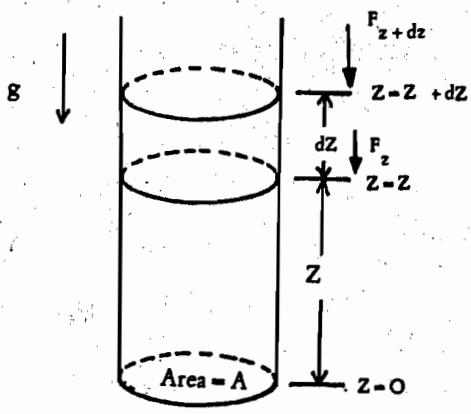
$$= \frac{1}{3} nM\bar{v}^2$$

เมื่อ $M = mN_0$ คือน้ำหนักโมเลกุลของกําช และ n เป็นจำนวนโมลของกําช ในปริมาตร V ที่ความดัน P และอุณหภูมิ T

2.5 กฎการกระจายการอเมตริก (The Barometric Distribution Law)

ในการณ์ของกําชอุดมคติ เราถือว่าความดันของกําชจะมีค่าเท่ากันทั่วทั้งภารชนะที่บรรจุอยู่ ซึ่งการสมมติเช่นนี้จะถูกต้องต่อเมื่อไม่มีแรงกระทำจากภายนอก แต่ในห้องปฏิบัติการมักจะวัดค่า ต่าง ๆ ภายใต้แรงโน้มถ่วงของโลกเสมอ จึงไม่สามารถตัดแฟกเตอร์นี้ออกไป แม้ว่าแฟกเตอร์นี้จะมีผลกับ ของเหลวมากกว่ากําชก็ตาม

เมื่อพิจารณาคลั่นบรรจุของไอลที่อุณหภูมิคงที่ ดังรูปที่ (2.2) ซึ่งมีพื้นที่หน้าตัด A และมีแรงโน้มถ่วงกระทำในแนวตั้ง ความดันที่จุดใด ๆ ในแนวแกน Z จะพิจารณาได้จากน้ำหนัก ทั้งหมดของของไอลที่กดลงตรงจุดนั้น (คือ wg เมื่อ w เป็นมวล g เป็นความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วงของโลก ดังนั้นน้ำหนักต่อหน่วยพื้นที่คือความดัน



รูปที่ (2.2) คอกสัมน์บรรจุของไหลภายได้แรงโน้มถ่วงของโลก

กำหนดให้ F_2 คือแรงกระทำซึ่งเท่ากันน้ำหนักของของไหลที่อยู่สูงจากกันคลื่มขึ้นไปเป็นระยะทางเท่ากับ Z

F_{z+dz} คือแรงกระทำซึ่งเท่ากันน้ำหนักของของใน colum ที่อยู่สูงขึ้นไปเป็นระยะทางเท่ากับ $z + dz$ และ dF คือการเปลี่ยนแปลงของแรงกระทำ ซึ่งมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของใน colum ที่อยู่ระหว่างความสูง z กับ $z + dz$

จากที่กำหนดให้และรูปที่ (2.2) จะได้ความสัมพันธ์ของแรงกระทำดังนี้

ถ้า P คือความดันที่ความสูง Z และ $P + dP$ คือความดันที่ความสูง $Z + dZ$

$$\therefore F_z = PA$$

$$\text{และ } F_{z+dz} = (P + dP)A$$

แทนค่าแรงกระทำในสมการ (2.34) จะได้

$$(P + dP)A + dF = PA$$

$$\text{ที่ } AdP + dF = 0$$

$$\therefore dP = -\frac{dF}{A} \quad \dots \dots \dots (2.35)$$

$$\begin{aligned} \text{เนื่องจาก } F &= \rho g \\ &= dV g \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(2.36)$$

$$\text{แทนค่า } V = A Z \quad (\text{ปริมาตร} = \text{พื้นที่หน้าตัด} \times \text{ความสูง}) \\ \therefore dF = dA g(dZ) \quad \dots\dots\dots(2.37)$$

แทนค่า dF ในสมการ (2.35)

$$\therefore dP = -dg(dZ) \quad \dots\dots\dots(2.38)$$

เครื่องหมายลบบ่งว่าความดันลดลงเมื่อความสูงเพิ่มขึ้น
ถ้าก็อว่า g เป็นค่าคงที่และความหนาแน่นของของไหลไม่ขึ้นกับความดันแล้ว เมื่ออินทิเกรต
สมการ (2.38) จะได้ว่า

$$\int_{P_0}^P dP = -dg \int_a^z dZ$$

$$P - P_0 = -dgZ \quad \dots \dots \dots (2.39)$$

เมื่อ P เป็นความดันที่ความสูง Z

P_0 เป็นความดันที่ก้นคอลัมน์ ($Z = 0$)

สมการ (2.39) เป็นสูตรที่วิปัสสั�ารับความดันไฮโดรสแตติก (hydrostatic pressure) ในของไอล

ถ้าเปลี่ยนของไอลมาเป็นกําชแล้ว ความหนาแน่นของกําชจะสัมพันธ์กับความดัน P เช่น ในการณ์ของกําชอุดมคติ จะได้ $d = PM/RT$ เมื่อแทนค่าในสมการ (2.38) จะได้สมการใหม่คือ

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} \int_0^z dZ$$

หลังอินทิเกรตจะได้

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{MgZ}{RT} \quad \dots\dots\dots(2.40)$$

เมื่อ MgZ คือ พลังงานศักย์ของกําช 1 โนต (PE) ภายใต้แรงโน้มถ่วงของโลก
นอกจากนี้ เราสามารถเขียนสมการ (2.40) ในรูป

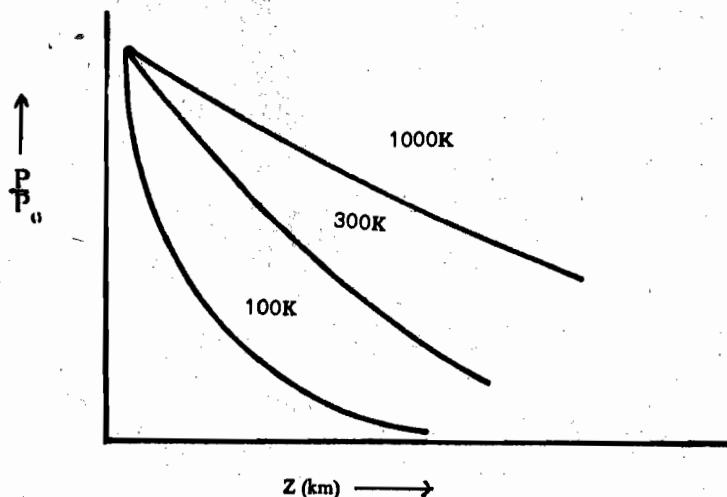
เนื่องจากความหนาแน่น (d) แปรผันโดยตรงกับความดัน จำนวนโมเลกุลของก๊าซต่อปริมาตร (N) จะแปรผันโดยตรงกับความดัน ดังนั้นสมการ (2.41) สามารถเขียนเป็นสมการใหม่ได้อีก คือ

$$d = d_0 e^{-MgZ/RT} = d_0 e^{-(PE)/RT} \quad \dots\dots\dots(2.42)$$

$$\text{และ } N = N_0 e^{-MgZ/RT} = N_0 e^{-(PE)/RT} \quad \dots\dots\dots(2.43)$$

จากความสัมพันธ์ของสมการ (2.41), (2.42) และ (2.43) จะปั่งถึงการกระจายของความดัน ความหนาแน่นและจำนวนโมเลกุลของก๊าซตามลำดับ ซึ่งเราเรียกสมการเหล่านี้ว่า กฎการกระจายของก๊าซในโทรศูน์

เมื่อเปลี่ยนกราฟระหว่าง (P/P_0) กับความสูง (Z) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันของก๊าซในโทรศูน์ จะได้กราฟดังรูป (2.3)



รูปที่ (2.3) กราฟระหว่าง (P/P_0) กับความสูง (Z) ของก๊าซในโทรศูน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

จากรูปภาพดัง上 ที่อุณหภูมิสูง ๆ การกระจายของก๊าซจะดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ถ้า อุณหภูมิสูงมาก ๆ จนถึงอนันต์แล้ว ความดันทุก ๆ จุดในภาชนะควรจะเท่ากัน

ในการนี้ที่นำกําชมาผสานกับภาษาไทยแรงโน้มถ่วงของโลก โดยกําชที่นำมาผสานนั้นจะต้องไม่ทำปฏิกิริยาเคมีต่อกัน จะพบว่ากําชแต่ละตัวจะเป็นไปตามกฎการกระจายและไม่ขึ้นกับกําชตัวอื่น ๆ ที่ผสานอยู่ในภาษานี้เดียวกัน เราสามารถเขียนสมการหัวไปสำหรับกําชแต่ละตัวได้ว่า

$$P_i = P_{io} e^{-M_i g Z / RT} \quad \dots \dots \dots (2.44)$$

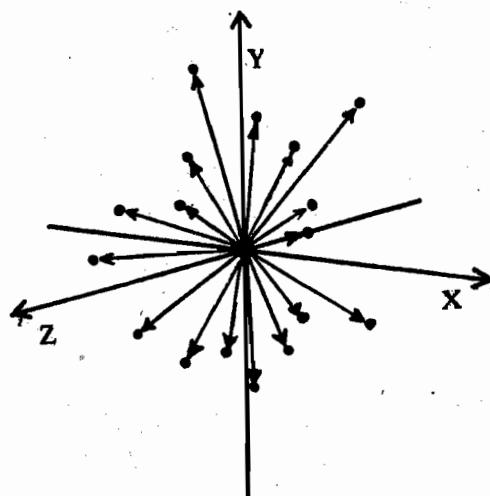
เมื่อ P_i เป็นความดันย่อยของกําชชนิด i ในกําชผสานที่ความสูง Z

P_{io} เป็นความดันย่อยของกําชชนิด i ที่กันภาษานะ ($Z = 0$)

M_i เป็นน้ำหนักโมเลกุลของกําชชนิด i

2.6 การกระจายความเร็วของโมเลกุล (The Distribution of Molecular Velocities)

โดยปกติโมเลกุลของกําชแต่ละตัวจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วไม่เท่ากันและไม่คงที่ เนื่องจากโมเลกุลอาจจะกระแทบ (ชน) ผังภาษานะหรืออาจจะชนกันเองบ้าง ซึ่งจะทำให้ความเร็วของโมเลกุลเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา นอกจากนี้โมเลกุลยังมีการถ่ายเทโมเมนตัมและเปลี่ยนแปลงทิศทางการเคลื่อนที่ ด้วยเหตุผลข้างต้นเราไม่สามารถบ่งถึงความเร็วค่าใดค่าหนึ่งของโมเลกุล แต่จะพิจารณาถึงช่วงของความเร็วที่โมเลกุลเหล่านั้นอาจมีได้ ซึ่งโมเลกุลส่วนใหญ่มักจะมีความเร็วใกล้เคียงกับค่าความเร็วเฉลี่ย ซึ่งโมเลกุลเพียงส่วนน้อยเท่านั้นที่มีความเร็วสูงกว่าหรือต่ำกว่าความเร็วเฉลี่ย ดังรูปที่ (2.4) และเจมส์ คลาร์ก แมกซ์เวลล์ (James Clerk Maxwell) ได้ศึกษาและเสนอผลงานที่เกี่ยวกับกฎการกระจาย (distribution law)



รูปที่ (2.4) ความเร็วของโมเลกุลกําช โดยความยาวของลูกศรแทนทั้งขนาดและทิศทางของความเร็ว

ถ้าให้โมเลกุลของก๊าซมีความเร็วกระชาวยอยู่ในแกน X, Y และ Z ด้วยความเร็ว u_x , u_y และ u_z ตามลำดับ จะขอแยกพิจารณาการกระจายความเร็วของโมเลกุลก๊าซดังนี้

การกระจายความเร็วของโมเลกุลใน 1 มิติ (Distribution of Molecular Velocities in One Dimension)

จะพิจารณาจำนวนโมเลกุลที่เคลื่อนที่ในแนวแกน X ที่มีความเร็วอยู่ในช่วง u_x ถึง $u_x + du_x$ เมื่อจำนวนโมเลกุลที่พบในช่วงความเร็วนี้จะแทนด้วย $dN(u_x)$ และให้จำนวนโมเลกุลทั้งหมดเป็น N ดังนั้นโอกาสที่จะพบจำนวนโมเลกุลที่มีความเร็วในช่วง u_x ถึง $u_x + du_x$ ในแนวแกน X คือ

$$\frac{dN(u_x)}{N} = A e^{-(1/2)mu_x^2/kT} du_x \quad \dots \dots \dots (2.45)$$

เมื่อ A เป็นค่าคงที่ ซึ่งมีค่าเท่ากับ $(m/2\pi kT)^{1/2}$ หรือ $(M/2\pi RT)^{1/2}$

เมื่อแทนค่า A และจัดเรียงสมการ (2.45) ใหม่ จะได้สมการการกระจายความเร็วของ N โมเลกุลในแกน X ที่มีความเร็วอยู่ในช่วง u_x ถึง $u_x + du_x$ ดังนี้

$$\frac{dN(u_x)}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-(1/2)mu_x^2/kT} du_x \quad \dots \dots \dots (2.46)$$

การกระจายความเร็วของโมเลกุลใน 3 มิติ (Distribution of Molecular Velocities in Three Dimension)

โอกาสที่จะพบโมเลกุลหนึ่งมีความเร็วระหว่าง u_x ถึง $u_x + du_x$ (ในแกน x), u_y ถึง $u_y + du_y$ (ในแกน y) และ u_z ถึง $u_z + du_z$ (ในแกน z) พร้อมๆ กันนั้น ที่คำนวณแล้วได้เสนอว่า โอกาสที่จะพบโมเลกุลที่มีความเร็วในสามช่วง (3 แกน) ดังกล่าวพร้อมๆ กันนั้นจะเท่ากับผลคูณของ โอกาสที่จะพบโมเลกุลในแต่ละช่วงของความเร็ว โดยโมเลกุลที่มีความเร็วในแต่ละช่วงเป็นอิสระไม่ขึ้นต่อกัน

ดังนั้นโอกาสที่จะพบโมเลกุลที่มีความเร็วในสามช่วงพร้อมๆ กันคือ

$$\frac{dN(u_x, u_y, u_z)}{N} = (A e^{-(1/2)mu_x^2/kT} du_x) (A e^{-(1/2)mu_y^2/kT} du_y) (A e^{-(1/2)mu_z^2/kT} du_z)$$

$$\text{หรือ } \frac{dN(u)}{N} = A^3 e^{-(1/2)m(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)/kT} du_x du_y du_z \quad \dots \dots \dots (2.47)$$

$$\text{เนื่องจาก ความเร็วรวม } u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

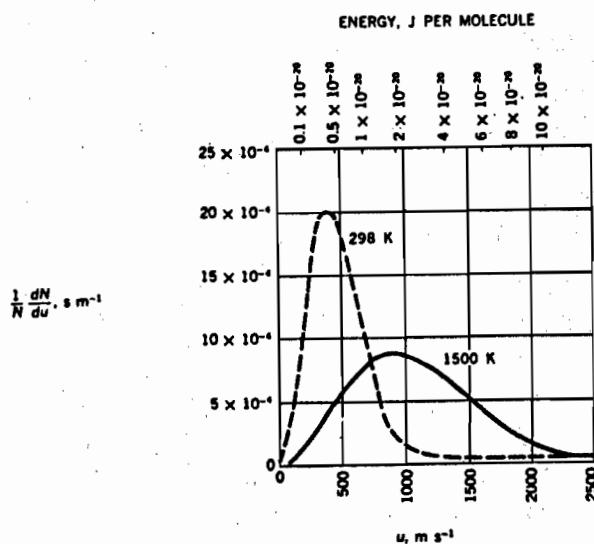
และ $du_x \cdot du_y \cdot du_z = 4\pi u^2 du$ ที่เป็นปริมาตรระหว่างทรงกลมที่มีรัศมี u และทรงกลมที่มีรัศมี $u + du$ เป็นโอกาสที่จะพบโมเลกุลที่มีความเร็วในช่วง u ถึง $u + du$
เมื่อแทนค่าลงในสมการ (2.47) และจัดเรียงสมการใหม่ จะได้ผลลัพธ์ดังนี้

$$\frac{dN(u)/N}{du} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} u^2 e^{-(1/2)mu^2/kT} \quad \dots \dots \dots (2.48)$$

เมื่อ $\frac{dN(u)}{N}$ คือเศษส่วนของโมเลกุลที่มีความเร็วในช่วง u ถึง $u + du$

สมการ (2.48) นี้เรียกว่า กฎการกระจายของแมกซ์แวร์ส์-โบลช์ตมันน์

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\frac{dN(u)/N}{du}$ กับ u สำหรับกําชainer ในตรารเงนที่อุณหภูมิ 298 K และ 1500 K จะได้กราฟดังรูปที่ (2.5)



รูปที่ (2.5) การกระจายความเร็วของโมเลกุลกําชainer ในตรารเงนที่ 298 K และ 1500 K

จากรูปพอสรุปได้ดังนี้

ก. ที่จุดสูงสุดของเส้นโค้ง คือตำแหน่งที่เป็นไปได้มากที่สุดของความเร็ว (most probable speed) หรือพูดอีกนัยหนึ่งได้ว่า คือตำแหน่งความเร็วที่มีโอกาสพบโมเลกุลมากที่สุด ใช้สัญลักษณ์ว่า α

น. ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเส้นโค้งจะกว้างออกและจุดสูงสุดของเส้นกราฟจะเคลื่อนไปที่ค่าความเร็ว (n) สูงขึ้น

ก. ไม่ว่าอุณหภูมิจะมีค่าเท่าใดก็ตาม พื้นที่ใต้เส้นโค้งจะต้องมีค่าเท่ากันเสมอ เนื่องจากพื้นที่ใต้เส้นโค้งคือจำนวนโมเลกุลทั้งหมดที่มีอยู่ในภาชนะ ซึ่งไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

2.7 ชนิดของความเร็วเฉลี่ย (Types of Average Speeds)

จากการกระจายความเร็วโมเลกุลของแมกซ์แวร์-โบลซมันน์ เราสามารถหาความเร็วเฉลี่ยชนิดต่าง ๆ ของโมเลกุลที่กระจายอยู่ในพื้นที่ใต้เส้นโค้งดังรูปที่ (2.6) โดยอาศัยนิพจน์การกระจาย (distribution expression) ดังนี้

$$\bar{u}^2 = \int_{u=0}^{u=\infty} u^2 \frac{dN(u)}{N} \quad \dots \dots \dots (2.49)$$

เมื่อแทนค่า $\frac{dN(u)}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-(1/2)mu^2/kT} u^2 du$

$$\therefore \bar{u}^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} u^4 e^{-(1/2)mu^2/kT} du \quad \dots \dots \dots (2.50)$$

หลังจากอินทิเกรตจะได้

$$\begin{aligned} \bar{u}^2 &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} \frac{3}{8} (\pi)^{1/2} \\ &= \frac{3kT}{m} \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (2.51)$$

$$\therefore (\bar{u}^2)^{1/2} = (3kT/m)^{1/2} \quad \dots \dots \dots (2.52)$$

เมื่อ $(\bar{u}^2)^{1/2}$ เป็นรากของความเร็วกำลังสองเฉลี่ย (root-mean-square speed) หรือแทนด้วย u_{rms}

$$\text{หรือ } u_{rms} = (3RT/M)^{1/2} \quad \dots \dots \dots (2.53)$$

ในการองเดียวกัน เราสามารถคำนวณความเร็วเฉลี่ย (average speed) ของโมเลกุลได้ โดยอาศัยนิพจน์การกระจายที่ว่า

$$u = \int_{u=0}^{u=\infty} u \frac{dN(u)}{N} \quad \dots \dots \dots (2.54)$$

แทนค่า $dN(u)/N$ ด้วยสมการ (2.48) และภายหลังการอินทิเกรตจะได้ผลลัพธ์คือ

$$\bar{u} = (8kT/\pi m)^{1/2} \quad \dots\dots\dots(2.55)$$

$$\text{หรือ} \quad = (8RT/\pi M)^{1/2} \quad \dots\dots\dots(2.56)$$

เมื่อ \bar{u} เป็นความเร็วเฉลี่ย (average speed)

ส่วนความเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุด (most probable speed) ใช้สัญลักษณ์ว่า α เป็นความเร็วของโมเลกุลค่าหนึ่งซึ่งจะมีจำนวนโมเลกุลที่มีความเร็วเท่านี้อยู่มากที่สุดในจำนวนโมเลกุลทั้งหมด (ความเร็วที่จุดยอดของเส้นโค้ง) และสามารถหาค่า α ได้โดยอาศัยความสมมติassumption ดังนี้

$$\text{ที่จุดสูงสุดของเส้นโค้ง จะได้ } dN(u)/du = 0 \quad \dots\dots\dots(2.57)$$

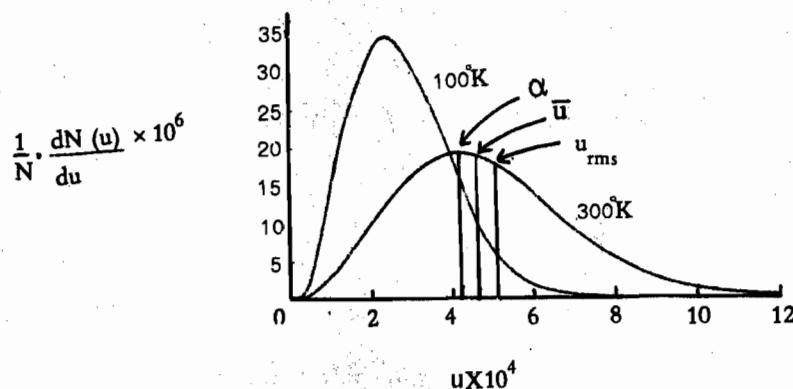
$$\text{ในที่สุดจะได้} \quad \alpha = (2kT/m)^{1/2} \quad \dots\dots\dots(2.58)$$

$$\text{หรือ} \quad = (2RT/M)^{1/2} \quad \dots\dots\dots(2.59)$$

จากการเปรียบเทียบความเร็วเฉลี่ยทั้ง 3 แบบ คือ u_{rms} , \bar{u} และ α จะพบว่าค่าความเร็วเฉลี่ยไม่แตกต่างกันมากนัก ตามอัตราส่วนของความเร็วเฉลี่ยดังนี้

$$u_{rms} : \bar{u} : \alpha = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} : \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} : \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} \\ = 1.00 : 0.92 : 0.82 \quad \dots\dots\dots(2.60)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $(1/N)(dN(u)/du)$ กับ u จะได้เส้นโค้ง ดังรูปที่ (2.6) ซึ่งจะแสดงค่าความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลแต่ละแบบ



รูปที่ (2.6) การกระจายของแมกนิวอล์ส์สำหรับกําชในโตรเจนที่อุณหภูมิ 100 K และ 300 K ซึ่งมีความเร็วเฉลี่ยแบบต่างๆ

จากสมการ (2.56) $\bar{v} = (8kT/\pi m)^{1/2}$ หรือ $(8RT/\pi M)^{1/2}$ เราสามารถคำนวณความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลที่อุณหภูมิได้ ๆ ได้ ดังแสดงไว้ในตารางที่ (2.1)

ตารางที่ (2.1) ค่าความเร็วเฉลี่ยของกําชที่อุณหภูมิ 273.15 K

กําช	\bar{v} (เมตร/วินาที)	กําช	\bar{v} (เมตร/วินาที)
แอมโมเนีย	582.7	ไฮโดรเจน	1692.0
อาร์กอน	380.8	คลิทเรียม	1196.0
เบนซีน	272.2	ปรอท	170.0
คาร์บอนไดออกไซด์	362.5	มีธน	600.6
คาร์บอนมอนอกไซด์	454.5	ไนโตรเจน	454.2
คลอรีน	285.6	ออกซิเจน	425.1
ไฮเดรน	1204.0	น้ำ	566.5

ตัวอย่างที่ 2.1 จงคำนวณความเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุด (α) รากของความเร็วกำลังสองเฉลี่ย (v_{rms}) และความเร็วเฉลี่ย (\bar{v}) สำหรับกําชไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ ๐ °C

วิธีทำ คำนวณความเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุด (α)

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร } \alpha &= (2RT/M)^{1/2} \\ &= \left[(2)(8.3143 \text{ J/K.mol})(273.15 \text{ K}) / (2 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}) \right]^{1/2} \\ &= \left[(2)(8.3143 \text{ kg.m}^2/\text{s}^2.\text{K.mol})(273.15 \text{ K}) / (2 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}) \right]^{1/2} \\ &= 1.507 \times 10^3 \text{ m/s} \end{aligned}$$

∴ ความเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุดของกําชไฮโดรเจนที่ ๐ °C มีค่าเท่ากับ 1.507×10^3 เมตร/วินาที

คำนวณความเร็วเฉลี่ย (\bar{v})

$$\begin{aligned} \text{เนื่องจาก } \bar{v} &= (8RT/\pi M)^{1/2} \\ &= \left[(8)(8.3143 \text{ kg.m}^2/\text{s}^2.\text{K.mol})(273.15 \text{ K}) / (3.143)(2 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}) \right]^{1/2} \\ &= 1.7 \times 10^3 \text{ m/s} \end{aligned}$$

∴ ความเร็วเฉลี่ยของกําชไฮโดรเจนที่ ๐ °C มีค่าเท่ากับ 1.7×10^3 เมตร/วินาที

คำนวณรากของความเร็วกำลังสองเฉลี่ย (u_{rms})

$$\begin{aligned}
 \text{เพร率为 } u_{\text{rms}} &= (3RT/M)^{1/2} \\
 &= \left[(3)(8.3143 \text{ kg.m}^2/\text{s}^2.\text{K}. \text{mol})(273.15 \text{ K})/2 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} \right]^{1/2} \\
 &= 1.846 \times 10^3 \text{ m/s}
 \end{aligned}$$

ดังนั้น รากของความเร็วกำลังสองเฉลี่ยของก๊าซไฮโดรเจนที่ ๐ ° ซ มีค่าเท่ากับ 1.846×10^3 เมตร/วินาที

2.8 การแบ่งส่วนเท่ากันของพลังงาน (The Equipartition of Energy)

ในหัวข้อที่ (2.6) เป็นการศึกษาการกระจายความเร็วของโมเลกุลและได้สมการการกระจายความเร็วของโมเลกุลของแมกซ์เวลล์-โบลช์ตมันน์ตามสมการ (2.48) ซึ่งเราอาจเปลี่ยนมาให้อยู่ในรูปของการกระจายพลังงานได้ โดยใช้ความสัมพันธ์ที่ว่า $ke = (1/2)mu^2$ เป็นพลังงานจลน์ของโมเลกุลก้าว

$$\text{และ } du = (1/2 m)^{1/2} (ke)^{-1/2} d(ke) \quad \dots \dots \dots (2.63)$$

แทนสมการ (2.61) และ (2.63) ลงในสมการ (2.48) เราสามารถเขียนสมการใหม่ได้ว่า

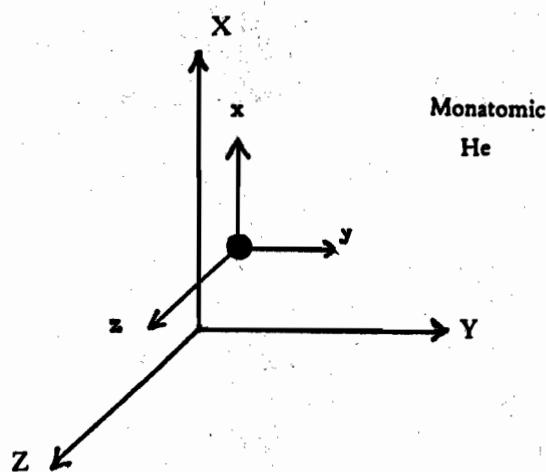
$$\frac{dN(ke)/N}{d(ke)} = 2\pi (1/\pi kT)^{3/2} \cdot (ke)^{1/2} \cdot e^{-(ke)/kT} \quad \dots \dots \dots (2.64)$$

เมื่อ $dN(ke)$ เป็นจำนวนไม่เลกุลที่มีพัลส์งานจนน้อยกว่าห่วงค่า ke ถึง $ke + d(ke)$

เนื่องจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลไม่เป็นระเบียบ (random motion) ไปในทิศทางต่างๆ กัน จึงควรพิจารณาความเร็วของการเคลื่อนที่เป็น 3 มิติ นั่นคือโมเลกุลจะเคลื่อนที่ไปตามแกน X, Y และ Z ด้วยความเร็ว v_x , v_y และ v_z ตามลำดับ เมื่อมีจำนวนโมเลกุลมากขึ้นและเคลื่อนที่ด้วยความเร็วเฉลี่ยในแกนทั้งสามเท่า ๆ กัน จะได้พลังงานเฉลี่ยของโมเลกุลในแต่ละแกนเท่ากับ $(1/2) kT$ ตามสมการ (2.29) ซึ่งเป็นไปตามการแบ่งส่วนเท่ากันของพลังงานเฉลี่ย

นอกจากพลังงานจนที่ได้จากการเคลื่อนที่ (translation) ของโมเลกุลแล้ว ยังอาจจะได้จากการหมุนรอบตัว (rotation) หรือการสั่นสะเทือน (vibration) ของอะตอมภายในโมเลกุลอีกด้วย ดังนั้นจะแยกพิจารณาพลังงานและองค์ของความอิสระ (degree of freedom) ในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลดังนี้

ก. การเคลื่อนที่แบบการณ์เลชัน (translation) โมเลกุลจะเคลื่อนที่ในลักษณะที่ไปด้วยกันเป็นแนวเดียว ซึ่งการเคลื่อนที่แบบนี้โมเลกุลของก๊าซจะมีโอกาสเคลื่อนที่แบบอิสระในแกนทั้งสามคือ แกน X แกน Y และแกน Z เท่านั้น จึงถือได้ว้มีองค์ของความอิสระ (degree of freedom) เท่ากับ 3 การเคลื่อนที่แบบนี้ของโมเลกุลที่เป็นจุดจะมีพลังงานจนที่ของโมเลกุลในแต่ละแกนมีค่าเท่ากับ $(1/2)kT$ เช่น He, Ne, Ar เป็นโมเลกุลอะตอมเดียว (monatomic molecule) จะมีการเคลื่อนที่แบบการณ์เลชันอย่างเดียว



รูปที่ (2.7) การเคลื่อนที่แบบการณ์เลชันของโมเลกุล ซึ่งมีองค์ของความอิสระในการเคลื่อนที่ (d_{trans}) เท่ากับ 3

สำหรับโมเลกุลที่มีอะตอมเดียวจะมีองค์ของความอิสระในการเคลื่อนที่เท่ากับ 3 แต่ถ้าโมเลกุลที่มี n อะตอม จะต้องมีตัวแปรถึง $3n$ ตัว เพื่อจะปั่นถึงท่อผู้ของอะตอมทั้งหมดในโมเลกุล เมื่อ n อะตอมนาร่วมกันเป็นโมเลกุลแล้ว โมเลกุลนั้นจะมีองค์ของความอิสระเท่ากับ $3n$ ขณะที่

โมเลกุลเคลื่อนที่อะตอมทุกด้วยในโมเลกุลจะเคลื่อนที่ไปด้วย ถ้าสมมติการเคลื่อนที่ทั้งหมดเป็น จุดศูนย์มวล (center of mass) ของโมเลกุล และการเคลื่อนที่ของจุดนี้จะมี 3 องค์ของความอิสระ เช่นเดียวกัน (เป็นการเคลื่อนที่แบบทราณสเลชัน) เพราะฉะนั้น องค์ของความอิสระที่เหลือจะ มีค่าเท่ากับ $(3k - 3)$ ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนไหวของอะตอมภายในโมเลกุล ได้แก่ การหมุนรอบตัวและการสั่นสะเทือนของอะตอมภายในโมเลกุล

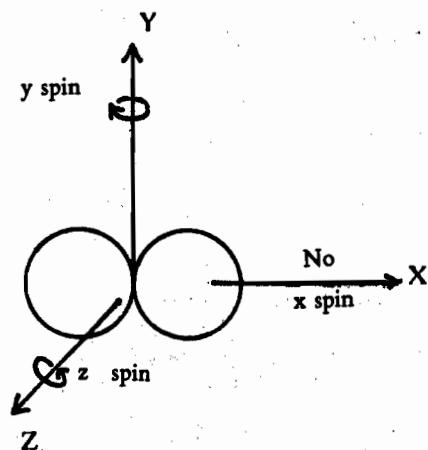
จึงสรุปได้ว่า การเคลื่อนที่แบบทราณสเลชัน จะมี 3 องค์ของความอิสระในการเคลื่อนที่ เสมอ และพลังงานจนน์เฉลี่ยในแต่ละองค์ของความอิสระจะมีค่าเท่ากับ $(1/2)kT$

$$\therefore \text{พลังงานจนน์รวม} = \text{จำนวนองค์ของความอิสระ} \times \text{พลังงานเฉลี่ยในแต่ละองค์ของความอิสระ} \quad \dots \dots \dots (2.65)$$

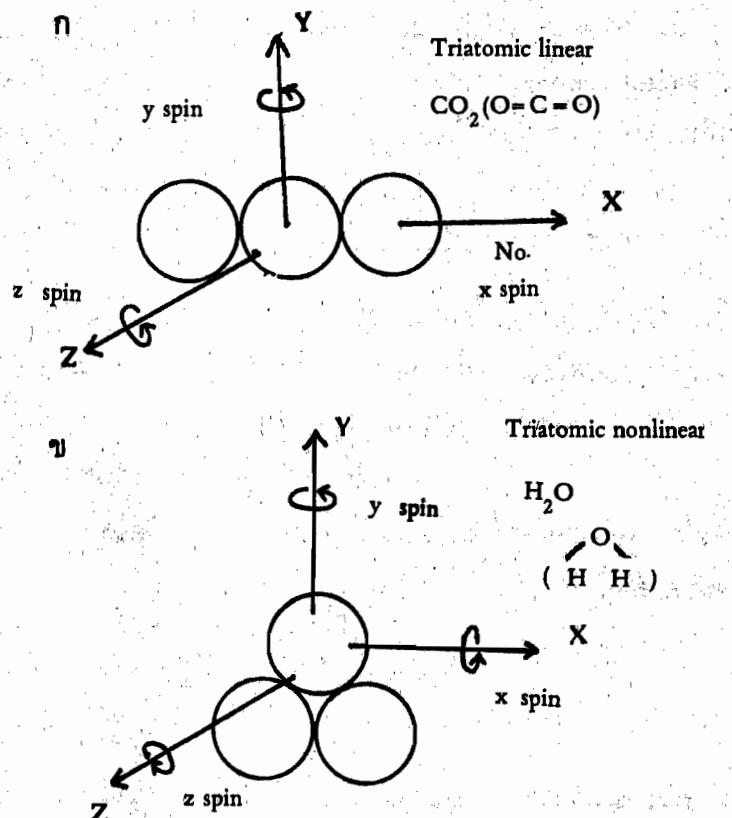
ดังนั้น พลังงานจนน์ของโมเลกุลที่ได้จากการเคลื่อนที่แบบทราณสเลชันเพียงอย่างเดียว (E_{trans}) จะมีค่าดังนี้

$$E_{\text{trans}} = 3\left(\frac{1}{2} kT\right) \quad \dots \dots \dots (2.66)$$

ข. การหมุนรอบตัว (rotation) เป็นการเคลื่อนไหวของอะตอมภายในโมเลกุล โดยหมุน รอบแกนกลางของโมเลกุล การเคลื่อนไหวแบบนี้จะเกิดขึ้นต่อเมื่อโมเลกุลนั้นจะต้องประกอบด้วย อะตอมตั้งแต่ 2 อะตอม (diatomic molecule) ขึ้นไปดังรูปที่ (2.8) และ (2.9)



รูปที่ (2.8) แสดงการหมุนรอบตัวของโมเลกุลที่มี 2 อะตอม ซึ่งมีจำนวนองค์ของความอิสระในการหมุนรอบตัว (d_{rot}) เท่ากับ 2



รูปที่ (2.9) แสดงการวิเคราะห์ของโมเลกุลที่มี 3 อะตอม

(ก) ไม่เลกุณเป็นเส้นตรง มี $d_{rot} = 2$

(ข) โมเลกุลที่ไม่ใช่เส้นตรงมี $d_{rot} = 3$

เนื่องจากโมเลกุลที่หมุนรอบตัวจะมีโมเมนต์ของความเร็ว (moment of inertia) I รอบ ๆ แกนที่หมุนนั้น ถ้าความเร็วเชิงมุมของการหมุนมีค่าเท่ากับ ω และพลังงานจัลน์ของการหมุนมีค่าเท่ากับ $(1/2)I\omega^2$ เราอาจแสดงได้ว่าสำหรับทุกเทอมของพลังงานที่อยู่ในรูปของกำลังสอง โมเลกุลจะมีพลังงานเฉลี่ยเท่ากับ $(1/2)kT$ ดังนั้นพลังงานรวมของการหมุน (E_{tot}) คำนวณได้จากสูตรต่อไปนี้

สำหรับโมเลกุลเส้นตรง (linear molecule) จะมี $d_{rot} = 2$

$$\therefore E_{\text{rot}} = 2 \left(\frac{1}{2} kT \right) = kT \quad \dots \dots \dots (2.67)$$

ส่วนโมเลกุลที่ไม่เป็นเส้นตรง (non-linear molecule) จะมี $d_{rot} = 3$

ค. การสั่นสะเทือน (vibration) เป็นการเคลื่อนไหวของอะตอมภายในโมเลกุลอีกแบบหนึ่ง ซึ่งคุณลักษณะว่าโมเลกุลมีความยืดหยุ่นได้ แต่ความจริงคือจะเกิดการสั่นของอะตอมภายในโมเลกุลตามแกนใดแกนหนึ่งเท่านั้น ซึ่งมีพลังงานจันและพลังงานศักย์อยู่ในรูปของ $\frac{1}{2} mu^2$ และ $\frac{1}{2} k'q^2$ ตามลำดับ เมื่อ n คืออัตราเร็วของการสั่น ส่วน k' เป็นค่าคงที่ของแรง และ q เป็นระยะที่เคลื่อนที่ไปเพื่อเนื่องจากการสั่น ดังนั้นพลังงานรวมของการสั่นในแกนใดแกนหนึ่ง (E_{vib}) จะมีค่าเท่ากับ $KE + PE$ หรือ $\frac{1}{2} mu^2 + \frac{1}{2} k'q^2$ หรือเท่ากับ kT

ในการสั่นสะเทือนของโมเลกุลที่ประกอบด้วย 2 อัตโนม จะมีองค์ความอิสระในการสั่นของอะตอม (d_{vib}) ภายใต้โมเลกุลเท่ากับ 1 นั้นคือจะเกิดการสั่นของอะตอมแบบเดียวในแกนใดแกนหนึ่งเท่านั้น และมีพลังงานรวมของการสั่น (E_{vib}) เท่ากับ kT

แต่ในกรณีของโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมมากกว่า 2 อัตโนมขึ้นไป (Polyatomic molecule) การสั่นสะเทือนอาจเกิดขึ้นได้หลายแบบในแกนใดแกนหนึ่ง และการสั่นสะเทือนแบบหนึ่งก็จะหมายถึงหนึ่งองค์ความอิสระ ซึ่งคำนวณได้จากสูตรง่าย ๆ ดังนี้

สำหรับโมเลกุลเส้นตรง (linear molecule)

$$\text{จำนวนองค์ความอิสระของการสั่นสะเทือน} = 3n - 5 \quad \dots\dots\dots(2.69)$$

เมื่อเลข 5 เป็นผลบวกของ 3 องค์ความสำหรับการเคลื่อนที่แบบทราบผลลัพธ์ และ 2 องค์ความสำหรับการหมุนรอบตัว

สำหรับโมเลกุลไม่ใช่เส้นตรง (non-linear molecule)

$$\text{จำนวนองค์ความอิสระของการสั่นสะเทือน} = 3n - 6 \quad \dots\dots\dots(2.70)$$

เมื่อ n เป็นจำนวนอะตอมภายในโมเลกุล

และเลข 6 เป็นผลบวกของ 3 องค์ความสำหรับการเคลื่อนที่แบบทราบผลลัพธ์ และ 3 องค์ความสำหรับการหมุนรอบตัว

ดังนั้น พลังงานเฉลี่ยสำหรับการสั่นสะเทือนต่อโมเลกุล คือ

$$\text{โมเลกุลเส้นตรง } E_{vib} = (3n - 5)kT \quad \dots\dots\dots(2.71)$$

$$\text{โมเลกุลไม่ใช่เส้นตรง } E_{vib} = (3n - 6)kT \quad \dots\dots\dots(2.72)$$

ถ้าเราคูณสมการ (2.71) และ (2.72) ด้วยค่าอาโว加โดรันมเบอร์ จะได้ค่าพลังงานเฉลี่ยสำหรับการสั่นสะเทือนต่อโมลคือ

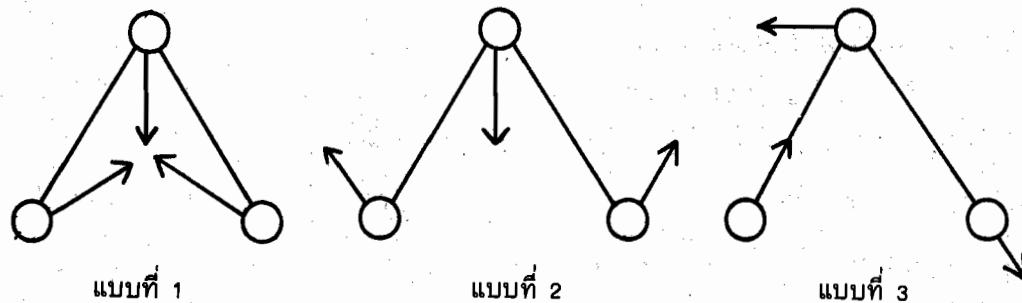
$$E_{vib} = (3n - 5)RT \quad \dots\dots\dots(2.73)$$

$$E_{vib} = (3n - 6)RT \quad \dots\dots\dots(2.74)$$

ตัวอย่างที่ 2.2 จงคำนวณหาจำนวนของค่าของความอิสระในการสั่นสะเทือนของโมเลกุลน้ำ กำหนดให้ H_2O มีโครงสร้างของโมเลกุลเป็นแบบไม่ใช่เส้นตรง (non-linear molecule)
วิธีทำ เนื่องจาก H_2O มีจำนวนอะตอมภายในโมเลกุลเท่ากับ 3 และเป็นโมเลกุลที่ไม่ใช่เส้นตรง

$$\begin{aligned}\therefore d_{\text{vib}} \text{ ของ } \text{H}_2\text{O} &= 3n - 6 \\ &= 3 \times 3 - 6 \\ &= 3\end{aligned}$$

แสดงว่า H_2O มีการสั่นสะเทือนของอะตอมภายในโมเลกุลอยู่ 3 แบบ ในแกนไดแคน หนึ่งดังรูปที่ (2.10)



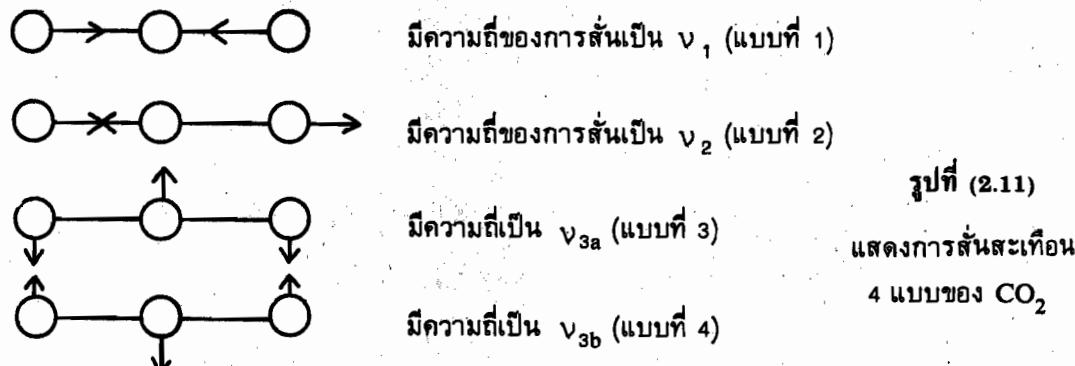
รูปที่ (2.10) แสดงการสั่นสะเทือน 3 แบบของโมเลกุln้ำ

ตัวอย่างที่ 2.3 จงคำนวณจำนวนของค่าของความอิสระในการสั่นสะเทือนของ CO_2 กำหนดให้ โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแบบเส้นตรง (linear molecule) และจงเขียนแบบของการสั่น สะเทือนของ CO_2

วิธีทำ เนื่องจาก CO_2 มีจำนวนอะตอมเท่ากับ 3 และโมเลกุลเป็นเส้นตรง

$$\begin{aligned}\therefore d_{\text{vib}} \text{ ของ } \text{CO}_2 &= 3n - 5 \\ &= 3(3) - 5 \\ &= 4 \text{ แบบ}\end{aligned}$$

เราสามารถเขียนแบบของ การสั่นสะเทือนของ CO_2 ได้ 4 แบบ ดังรูปที่ (2.11)



ตัวอย่างที่ 2.4 จงคำนวณพลังงานรวมทั้งหมดของโมเลกุลก๊าซต่อไปนี้

ก. โมเลกุลแบบอะตอมเดียว (monatomic molecule)

ข. โมเลกุลแบบพหุอะตอม (polyatomic molecule)

ก. ในกรณีโมเลกุลแบบอะตอมเดียว

จะพบว่าโมเลกุลแบบนี้จะมีการเคลื่อนที่แบบทราบสเลชัน (translation) เพียงอย่างเดียว จะไม่เกิดการหมุนรอบตัวและการสั่นสะเทือน เพราะโมเลกุลมีอะตอมเดียว อาจจะพิสูจน์ได้ดังนี้

$$\text{เนื่องจาก } d_{\text{rot}} + d_{\text{vib}} = 3n - 3$$

เมื่อ $n = 1$ เพราะเป็นโมเลกุลแบบอะตอมเดียว

$$\begin{aligned} \text{แทนค่าจะได้ } d_{\text{rot}} + d_{\text{vib}} &= 3(1) - 3 \\ &= 0 \end{aligned}$$

แสดงว่าโมเลกุลแบบอะตอมเดียวจะมีการเคลื่อนที่แบบทราบสเลชันเพียงอย่างเดียวและมี d_{trans} เท่ากับ 3 เสมอ

$$\therefore \text{ พลังงานเฉลี่ย (สำหรับโมเลกุลอะตอมเดียว) } = 3\left(\frac{1}{2} kT\right) \text{ ต่อโมเลกุล}$$

หรือ $= 3\left(\frac{1}{2} RT\right) \text{ ต่อโมล}$

ข. ในกรณีโมเลกุลแบบพหุอะตอม

โมเลกุลแบบนี้จะมีอะตอมมากกว่า 2 อะตอม ทำให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่แบบทราบสเลชัน เกิดการหมุนรอบตัวและการสั่นสะเทือน พลังงานรวมของโมเลกุลแบบเส้นตรงและไม่ใช่เส้นตรงสามารถคำนวณจากสูตรได้ดังนี้

$$E_{\text{total}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} \quad \dots \dots \dots \quad (2.75)$$

สำหรับโมเลกุลเส้นตรง

$$E_{\text{total}} = \frac{3}{2}RT + \frac{2}{2}RT + (3n - 5)RT \quad \dots\dots\dots(2.76)$$

สำหรับโมเลกุลไม่ใช่เส้นตรง

$$E_{\text{total}} = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT + (3n - 6)RT \quad \dots\dots\dots(2.77)$$

ถ้าสมมติโมเลกุลเป็นแบบ 3 อะตอม จะได้พลังงานรวมต่อโมลดังนี้

$$E_{\text{total}} = \frac{3}{2}RT + \frac{2}{2}RT + (3 \times 3 - 5)RT \text{ (linear molecule)}$$

$$= 6\frac{1}{2}RT$$

$$\text{และ } E_{\text{total}} = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT + (3 \times 3 - 6)RT \text{ (non-linear molecule)}$$

$$= 6RT$$

ความจุความร้อน (Heat Capacities)

ความจุความร้อน คือ การเปลี่ยนแปลงความร้อนจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ดังนั้น ความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่ สามารถเขียนเป็นสูตรได้คือ

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad \dots\dots\dots(2.78)$$

เมื่อ C_v คือความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่

เมื่อเรามาแทนค่าพลังงานเฉลี่ยที่ได้จากการเคลื่อนที่แบบต่างๆ จะได้ค่า C_v แต่ละแบบดังนี้

$$C_{v,\text{trans}} = \frac{3}{2}R$$

$$C_{v,\text{rot}} = R \text{ (โมเลกุลเส้นตรง)}$$

$$= \frac{3}{2}R \text{ (โมเลกุลไม่ใช่เส้นตรง)}$$

$$C_{v,\text{vib}} = (3n - 5)R \text{ (โมเลกุลเส้นตรง)}$$

$$= (3n - 6)R \text{ (โมเลกุลไม่ใช่เส้นตรง)}$$

เมื่อ $C_{v,\text{trans}}$ $C_{v,\text{rot}}$ และ $C_{v,\text{vib}}$ เป็นความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่ เนื่องจากการเคลื่อนที่แบบทราบผลตัวและการสั่นสะเทือนตามลำดับ

เราพอสรุปความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่ของโมเลกุลกําชได้ดังนี้

สำหรับกําชอะตอมเดียว (monatomic gases)

$$C_v = \frac{3}{2} R \quad \dots\dots\dots(2.79)$$

สำหรับกําชแบบพหุอะตอม (polyatomic gases)

$$C_v = \frac{3}{2} R + \frac{2}{2} R + (3n - 5)R \text{ (ไม่เลกุลเส้นตรง)} \quad \dots\dots\dots(2.80)$$

$$C_v = \frac{3}{2} R + \frac{3}{2} R + (3n - 6)R \text{ (ไม่เลกุลไม่ใช่เส้นตรง)} \quad \dots\dots\dots(2.81)$$

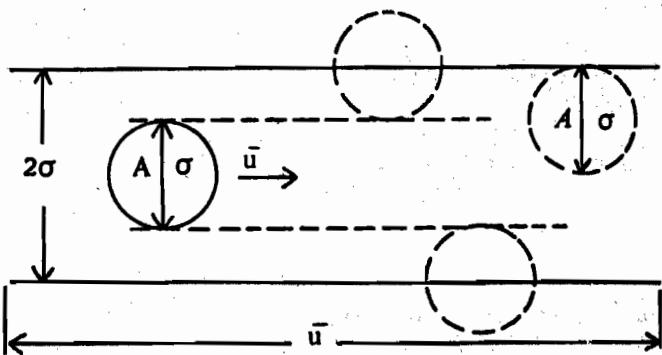
2.9 การชนกันระหว่างโมเลกุลและระยะอิสระเฉลี่ย (Collisions between Molecules and Mean Free Path)

จากทฤษฎีจลน์โมเลกุลของกําช เราสมมติว่าปริมาตรของโมเลกุลกําชเป็นจุด เพื่อใช้ศึกษา พฤติกรรมต่าง ๆ ที่ผ่านมา แต่การเข้าชนกันระหว่างโมเลกุลจะต้องนำปริมาตรของโมเลกุลมา คิดด้วย เมื่อโมเลกุลเข้าชนกันจะมีการส่งผ่านสมบัติจากโมเลกุลหนึ่งไปสู่อีกโมเลกุลอื่น เช่น พลังงาน (การนำความร้อน) มวล (การแพร์) โมเมนตัม (ความหนีด) นอกจากนี้ความถี่ของการชน (collision frequency) จะเป็นแฟกเตอร์สำคัญของการเกิดปฏิกิริยาเคมี

ในการคำนวณความถี่ของการเข้าชนกันของโมเลกุล เราจะต้องสร้างแบบจำลองโดย สมมติให้โมเลกุลมีรูปร่างเป็นทรงกลมแข็งซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลางแน่นอนเท่ากับ σ และโมเลกุล เหล่านั้นไม่มีแรงดึงดูดต่อกัน การชนกันของโมเลกุลหมายถึงการแตะกันของผิวทรงกลม

การชนกันระหว่างโมเลกุลที่มีขนาดเท่ากัน

สมมติให้โมเลกุล A ซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลาง σ เคลื่อนที่ด้วยความเร็วเฉลี่ย v ในทรงกระบอกที่มี เส้นผ่าศูนย์กลางเท่ากับ 2σ โมเลกุล A จะเคลื่อนที่เข้าชนกับโมเลกุลอื่น ๆ ที่มีขนาดเท่ากันที่ หยุดนิ่ง ถ้าระยะระหว่างจุดศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสองมีค่าไม่มากไปกว่า σ แล้ว เราจะถือว่า โมเลกุลทั้งสองเข้าชนกัน ดังรูปที่ (2.12)



รูปที่ (2.12) แสดงการชนกันของโมเลกุลที่มีขนาดเท่ากัน

ถ้าภายใน 1 วินาที โมเลกุล A จะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วเฉลี่ย \bar{u} จะได้ระยะทางเท่ากับ \bar{u} ทำให้ปริมาตรของทรงกระบอกที่เกิดขึ้นจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุล A เท่ากับ $\pi \sigma^2 \bar{u}$ ดังนั้นจำนวนครั้งที่โมเลกุล A เคลื่อนที่ไปชนกับ N โมเลกุลที่อยู่ภายในหนึ่งหน่วยปริมาตรของทรงกระบอกคือ

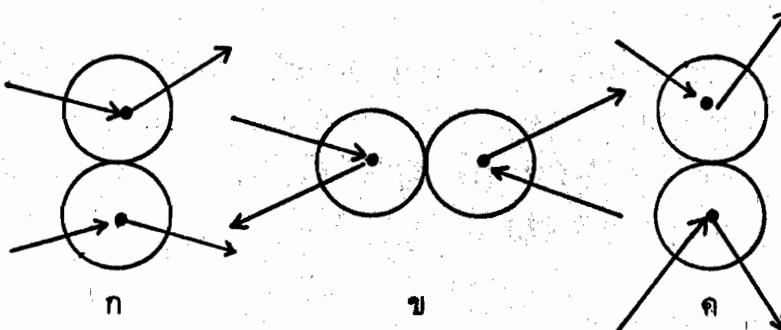
$$Z_A = N \pi \sigma^2 \bar{u} \quad \dots \dots \dots (2.82)$$

เมื่อ Z_A เป็นจำนวนครั้งของการเข้าชนต่อวินาทีหรือเป็นความถี่ของการเข้าชนของโมเลกุล A ที่ไปชน N โมเลกุลภายในเวลานะ

N เป็นจำนวนโมเลกุลต่อปริมาตร ซึ่งเท่ากับ N/V

จากการสมมติให้ โมเลกุล A เคลื่อนที่เข้าชนโมเลกุลอื่น ๆ ที่หยุดนิ่งนั้น แต่ความเป็นจริงแล้ว โมเลกุลทุกตัวจะมีการเคลื่อนที่ตลอดเวลา ดังนั้นการชนกันระหว่างโมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่ ความเร็วเฉลี่ยที่ใช้จึงควรเป็นความเร็วสัมพัทธ์ (relative velocity) เฉลี่ย ใช้สัญลักษณ์ว่า \bar{u}' และสมการ (2.82) จะเปลี่ยนมาเป็น

$$Z_A = N \pi \sigma^2 \bar{u}' \quad \dots \dots \dots (2.83)$$



รูปที่ (2.13) การชนกันระหว่างโมเลกุลแบบต่าง ๆ

- (ก) $\theta = 0^\circ$ ไม่เลกุลเคลื่อนที่ในทิศทางเดียวกัน ได้ $\bar{u}_r = 0$
 (ข) $\theta = 180^\circ$ ไม่เลกุลจะเคลื่อนที่สวนทางกัน จะได้ $\bar{u}_r = 2\bar{u}$
 (ค) $\theta = 90^\circ$ ไม่เลกุลจะชนกันในแนวตั้งจาก จะได้ $\bar{u}_r = \sqrt{2}\bar{u}$

จากรูปจะเห็นว่าการชนกันระหว่างโมเลกุลที่มีความเร็ว \bar{u} จะมีได้ 3 แบบ แต่เราจะเลือกการชนกันในแนวตั้งจาก (แบบ ค) เพราะเป็นแบบที่การชนทั้งสองแบบซึ่งมีความเร็วสัมพัทธ์เฉลี่ย (\bar{u}_r) เท่ากับ $\sqrt{2}\bar{u}$ เมื่อแทนค่าในสมการ (2.83) จะได้สมการใหม่คือ

$$Z_A = N \pi \sigma^2 (\sqrt{2}\bar{u}) \quad \dots \dots \dots (2.84)$$

สมการนี้แสดงถึงความถี่ของการชนกันระหว่างโมเลกุล A ที่เคลื่อนที่ไปชน N โมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่อยู่ในภาคชนะหนึ่งหน่วยปริมาตรภายใน 1 วินาที

แต่ถ้าคิดการเข้าชนกันของโมเลกุลทั้งหมดในหนึ่งหน่วยปริมาตรภายในเวลา 1 วินาที จะได้ความถี่ของการเข้าชนกันคือ

$$Z_{AA} = \frac{Z_A N}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}} N \pi \sigma^2 u \quad \dots \dots \dots (2.85)$$

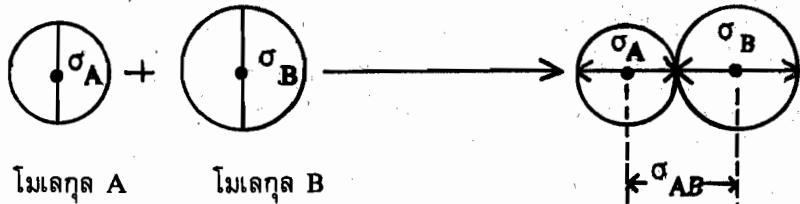
จากสมการ (2.85) ที่หารด้วย $\frac{1}{2}$ เพราะว่าป้องกันการนับซ้ำของการเข้าชนกันระหว่างโมเลกุลคู่หนึ่ง ๆ เช่น โมเลกุล A₁ ไปชน A₂ และ โมเลกุล A₂ ไปชน A₁ จะนับได้ 2 ครั้ง ความจริงแล้วทั้งโมเลกุล A₁ และ A₂ ต่างก็เคลื่อนที่เข้ามาชนกันซึ่งนับการเข้าชนกันได้ 1 ครั้ง

เมื่อ \bar{u} เป็นความเร็วเฉลี่ย ซึ่งมีค่าเท่ากับ $(8kT \pi m)^{1/2}$ หรือ $(8RT \pi M)^{1/2}$

σ เป็นเส้นผ่าศูนย์กลางของโมเลกุลชนิดเดียวกัน

การชนกันระหว่างโมเลกุลที่มีขนาดต่างกัน

เมื่อพิจารณาการชนกันระหว่างโมเลกุล A และ B ซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลางเท่ากับ σ_A และ σ_B ตามลำดับ การเข้าชนกันของโมเลกุล A และ B จะต้องมีระยะระหว่างจุดศูนย์กลางทั้งสองโมเลกุลไม่น้อยกว่า σ_{AB} หรือเท่ากับ $\frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$ ดังรูปที่ (2.14)



รูปที่ (2.14) แสดงการชนกันระหว่างโมเลกุลที่มีขนาดต่างกัน

ถ้าคิด 1 โมเลกุลของ A เคลื่อนที่เข้าชนโมเลกุล B ซึ่งมีจำนวนโมเลกุลเท่ากับ N_B จะได้
ความถี่ของการชนดังนี้

$$Z_A = \frac{\pi \sigma^2 u_{AB} N_B}{AB} \quad \dots \dots \dots (2.86)$$

แต่ถ้าคิด 1 โมเลกุลของ B เคลื่อนที่เข้าชนโมเลกุล A ที่มีจำนวนโมเลกุลอยู่เท่ากับ N_A จะได้ว่า

$$Z_B = \frac{\pi \sigma^2 u_{AB} N_A}{AB} \quad \dots \dots \dots (2.87)$$

เมื่อพิจารณาการเข้าชนกันระหว่างโมเลกุล A และ B จะได้ความถี่ของการเข้าชนของ
โมเลกุลทั้งหมดคือ

$$Z_{AB} = Z_A N_A$$

$$\therefore Z_{AB} = N_A N_B \pi \sigma_{AB}^2 u_{AB} \quad \dots \dots \dots (2.88)$$

$$\text{กำหนดให้ } \sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad \dots \dots \dots (2.89)$$

= เส้นศูนย์กลางของการชน (collision diameter)

\bar{u}_{AB} = ความเร็วสัมพัทธ์เฉลี่ยของโมเลกุล A และ B

$$= \left(\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}} \right)^{1/2} \quad \dots \dots \dots (2.90)$$

และ μ_{AB} = มวลด (reduce mass)

$$= m_A m_B / m_A + m_B \quad \dots \dots \dots (2.91)$$

ระยะอิสระเฉลี่ย (Mean free path)

ระยะอิสระเฉลี่ย หมายถึง ระยะทางเฉลี่ยที่โมเลกุลเคลื่อนที่ในระหว่างการเข้าชนกันในหนึ่งหน่วยเวลาหารด้วยจำนวนครั้งเฉลี่ยของการชนในหนึ่งหน่วยเวลา หรือพูดอีกนัยหนึ่งได้ว่า เป็นระยะทางเฉลี่ยที่โมเลกุลเคลื่อนที่ในระหว่างการเข้าชน 2 ครั้งที่ต่อเนื่องกัน สัญลักษณ์ที่ใช้แทน ระยะอิสระเฉลี่ยคือ λ ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\lambda = \frac{\bar{u}}{Z} \quad \dots\dots\dots(2.92)$$

เมื่อ \bar{u} เป็นความเร็วเฉลี่ยที่โมเลกุลเคลื่อนที่ในระหว่างการเข้าชนกันใน 1 วินาที

Z เป็นความถี่ของการชนสำหรับหนึ่งโมเลกุลที่ไปชนโมเลกุลอื่น ๆ ที่มีอยู่ในภาชนะนั้น ๆ

ดังนั้น ระยะอิสระเฉลี่ยสำหรับโมเลกุลที่เหมือนกัน จะได้ว่า

$$\lambda_{AA} = \frac{\bar{u}_A}{Z_A} \quad \dots\dots\dots(2.93)$$

$$\text{เมื่อแทนค่า } Z_A = \sqrt{2\pi\sigma^2 N_A} \bar{u}_A \text{ (จากสมการ 2.84)}$$

$$\therefore \lambda_{AA} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2 N_A}} \quad \dots\dots\dots(2.94)$$

ในการนี้ λ สำหรับโมเลกุลที่ไม่เหมือนกัน จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\lambda_{AB} = \frac{\bar{u}_A}{Z_A} \quad \dots\dots\dots(2.95)$$

สมการนี้จะต่างไปจากสมการ (2.93) คือ 1 โมเลกุล A จะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วเฉลี่ย \bar{u}_A ไปชนโมเลกุล B ที่มีอยู่ในจำนวน N_B โมเลกุล ซึ่งจะได้ $Z_A = \pi\sigma_{AB}^2 \bar{u}_{AB} N_B$ และ

$\bar{u}_A = (8kT/\pi m_A)^{1/2}$ เมื่อแทนค่าในสมการ (2.95) จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\lambda_{AB} = \frac{1}{\pi N_B \sigma_{AB}^2} \left(\frac{\mu_{AB}}{m_A} \right)^{1/2} \quad \dots\dots\dots(2.96)$$

ในทำนองเดียวกัน

$$\lambda_{BA} = \frac{\bar{u}_B}{Z_B} \quad \dots\dots\dots(2.97)$$

$$= \frac{1}{N_A^* \pi \sigma_{AB}^2} \left(\frac{\mu_{AB}}{m_B} \right)^{1/2} \quad \dots\dots\dots(2.98)$$

เมื่อเปรียบเทียบสมการ (2.96) กับ (2.98) จะได้ว่า

$$\lambda_{AB} \neq \lambda_{BA} \quad \dots\dots\dots(2.99)$$

จากสมการ (2.99) สรุปได้ว่า ระยะอิสระเฉลี่ยของโมเลกุล A "ไปชนโมเลกุล B จะไม่เท่ากับระยะอิสระเฉลี่ยที่โมเลกุล B "ไปชน A

ลองพิจารณาผลของความดันที่มีต่อระยะอิสระเฉลี่ยในการชนของโมเลกุลที่เหมือนกัน

$$\text{จากสมการ (2.94)} \quad \lambda_{AA} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2 N_A^*}}$$

ถ้าพิจารณาแก๊สอุดมคติ จะได้ว่า $PV = nRT$

$$= NRT/N_0 \quad \therefore PV = NkT \quad \dots\dots\dots(2.100)$$

$$\text{เมื่อ } n = N/N_0$$

$$k = R/N_0$$

และ N เป็นจำนวนโมเลกุล

เพื่อจะนี้จากสมการ (2.100) จะได้ว่า

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{kT}$$

$$\text{เนื่องจาก } N^* = N/V$$

$$\therefore N_A^* = \frac{P}{kT} \quad \dots\dots\dots(2.101)$$

เมื่อแทนค่าในสมการ (2.94) จะได้ว่า

$$\lambda_{AA} = \frac{kT}{\sqrt{2\pi\sigma^2 P}} \quad \dots\dots\dots(2.102)$$

จากสมการ (2.102) จะเห็นว่า λ_{AA} ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดันเท่านั้น ถ้าให้อุณหภูมิคงที่จะพบว่า λ_{AA} ขึ้นอยู่กับความดันเพียงอย่างเดียว ซึ่งอธิบายได้ว่า ถ้าความดันสูงค่า λ จะสั้นที่เป็นเช่นนี้ เพราะว่า ที่ความดันสูงโมเลกุลจะอยู่ใกล้กันทำให้โอกาสชนกันมีมากขึ้น เป็นผลให้ λ สั้นเข้า ในทางตรงกันข้าม ถ้าลดความดันจะเป็นการลดความถี่ของการเข้าชนกัน ซึ่งจะทำให้ λ ยาวขึ้นด้วย

สำหรับ ก๊าซ $\lambda > \sigma$ เพราะไม่เกิดอุบัติเหตุ
 ของเหลว $\lambda \approx \sigma$ เพราะไม่เกิดอุบัติเหตุ
 ของแข็ง $\lambda < \sigma$ เพราะไม่เกิดอุบัติเหตุมาก

ตัวอย่างที่ 2.5 จงคำนวณระยะอิสระเฉลี่ยและจำนวนของการชน (number of collisions) ต่อวินาทีใน 1 ซม³ ของออกซิเจนในปอดที่อุณหภูมิของร่างกาย 37°C และความดัน 1 บรรยากาศ กำหนดให้ออกซิเจนมีรัศมีเท่ากับ 1.8 Å

วิธีทำ จากโจทย์กำหนดให้คำนวนจำนวนของการชนกันของออกซิเจนในปอด ซึ่งหมายถึงให้หาความถี่ของการชนกันระหว่างโมเลกุลของออกซิเจนที่เมื่อนอกันนั้นเอง

$$\text{จากสูตร } Z_{AA} = \frac{1}{\sqrt{2}} N^* \pi \sigma^2 \frac{\rho}{M}$$

ก่อนอื่นต้องหาจำนวนโมเลกุลของออกซิเจน (N^*) ต่อหน่วยปริมาตร โดยสมมติให้ออกซิเจน มีพฤติกรรมเป็นก๊าซอุดมคติ ซึ่งคำนวนได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{เนื่องจาก } N^* &= \frac{N}{V} \\ &= \frac{P N_0}{R T} \quad (\text{เมื่อ } N^* \text{ เป็นจำนวนโมเลกุลต่อหน่วยปริมาตร}) \\ &= \frac{(1 \text{ atm})(6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(82.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm/K.mol})(310.15 \text{ K})} \\ &= 2.3665 \times 10^{19} \text{ per cm}^3 \end{aligned}$$

หากความเร็วเฉลี่ย \bar{u} ของอุกซิเจนที่เคลื่อนที่เข้าชนกัน

$$\begin{aligned}\therefore \bar{u} &= \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \\ &= \left[\frac{(8)(8.3143 \text{ J/K.mol})(\text{kg m}^2\text{s}^{-2}/\text{J})(310.15 \text{ K})}{(3.143)(32 \text{ gm/mol}) (\text{kg}/10^3\text{ gm})} \right]^{1/2} \\ &= 452.894 \text{ m/s} \\ \therefore \bar{u} &= 4.5289 \times 10^4 \text{ cm/s}\end{aligned}$$

เมื่อแทนค่า N^* , \bar{u} และ σ ในสมการข้างบนจะได้ผลลัพธ์ คือ

$$Z_{AA} = \frac{1}{\sqrt{2}} (3.143)(2 \times 1.81 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 (4.5289 \times 10^4 \text{ cm/s}) (2.3665 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3})^2$$

$$= 7.38785 \times 10^{28} \text{ collision/sec.cm}^3$$

จำนวนของการชนกันของอุกซิเจนเท่ากับ 7.38785×10^{28} ครั้ง/วินาที. ซม.³

สำหรับการคำนวณระยะอิสระเฉลี่ย

$$\begin{aligned}\text{จากสูตร } \lambda_{AA} &= \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N^*} \\ &\equiv 1/\sqrt{2} (3.143)(2 \times 1.81 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 (2.3665 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}) \\ &= 7.2558 \times 10^{-6} \text{ cm}\end{aligned}$$

\therefore ระยะอิสระเฉลี่ยเท่ากับ 7.2558×10^{-6} เมตร

2.10 การเข้าชนผนังของโมเลกุล (Collision of Molecules with a wall)

การศึกษาอัตราเร็วของโมเลกุลที่เข้าชนกับผนังรบกวน จะพิจารณาจากทฤษฎีจลน์ โมเลกุลของก๊าซในการนีของการกระจายความเร็ว เนื่องจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลก๊าซไม่มี ระเบียบ แต่การเคลื่อนที่ของโมเลกุลในทิศทางใด ๆ (แกน X Y หรือ Z) จะเหมือนกัน ดังนั้นเรา จะเลือกแนวแกน X เป็นทิศทางการเข้าชนผนัง

จากกฎการกระจายความเร็วของโมเลกุลในแนวแกน x ซึ่งมีความเร็วในช่วง $u_x \rightarrow u_x + du_x$ จะเขียนเป็นสมการได้ว่า (จากสมการ (2.46))

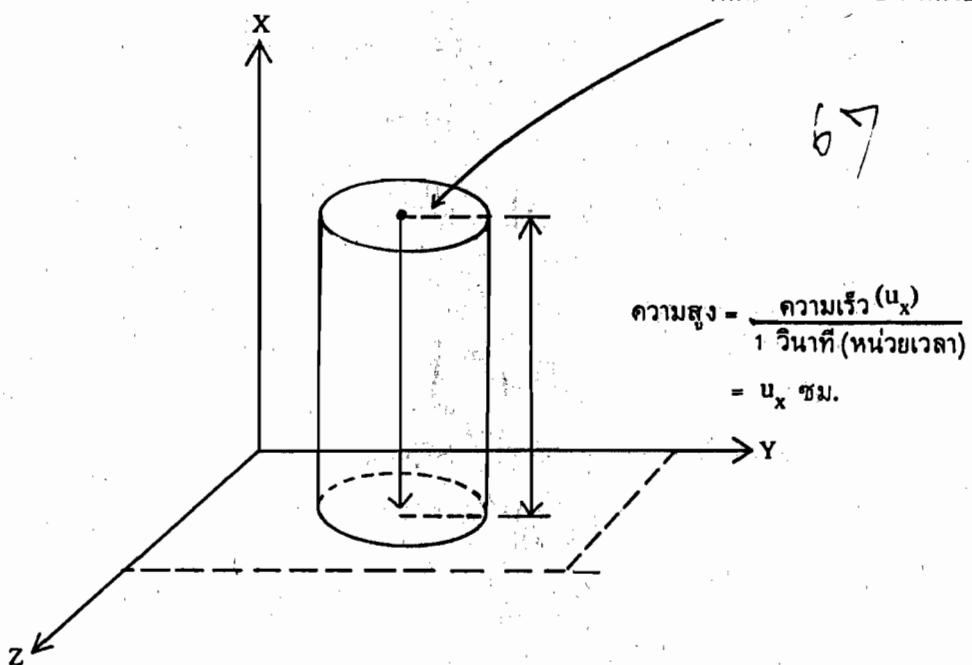
$$\frac{dN(u_x)}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-(1/2)m u_x^2 / kT} du_x$$

เมื่อ $dN(u_x)$ เป็นจำนวนโมเลกุลในภาคันที่มีความเร็วในช่วง $u_x \rightarrow u_x + du_x$

N เป็นจำนวนโมเลกุลทั้งหมดในภาคัน

$\frac{dN(u_x)}{N}$ คือเศษส่วนของโมเลกุลที่มีความเร็วในช่วง $u_x \rightarrow u_x + du_x$

พื้นที่ 1 ซม.² หรือ 1 หน่วยพื้นที่



รูปที่ (2.15) โมเลกุลในรูปทรงกรวยอกที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว u_x เข้าชนพื้นที่ร้าบในพื้นราบ yz

พิจารณาจากวุป ถ้าจำนวนโมเลกุลที่เข้าชนผนังร้าบ YZ (หนึ่งหน่วยพื้นที่) ภายในเวลา 1 วินาที ด้วยความเร็วในช่วง $u_x \rightarrow u_x + du_x$ จะเท่ากับจำนวนโมเลกุลทั้งหมดที่อยู่ในรูปทรงกรวยอกที่ตั้ง จากกับผนังร้าบ YZ ที่มีพื้นที่หน้าตัดเท่ากับ 1 ซม.² และมีความสูงเท่ากับ u_x ซม. ซึ่งสามารถเขียน

ความสัมพันธ์ดังกล่าวให้อยู่ในรูปสมการได้คือ

เมื่อ $dN(w)$ คือ จำนวนโมเลกุลที่เข้าชนผนังรากภายใน 1 วินาที

N* คือ จำนวนโมเลกุลในปริมาตร 1 ซม.³

ในการนี้ บ_x คือ ปริมาตรของรูปทรงกระบอก ซึ่งเท่ากับพื้นที่หน้าตัด (1 ซม.²)
คูณด้วยความสูง (บ.)

เมื่อแทนค่า N^* ด้วย N/V ในสมการ (2.103) จะได้สมการใหม่คือ

$$dN(w) = dN(u_v) \cdot u_v/V \quad \dots \dots \dots (2.104)$$

$$\text{แทนค่า } dN(u_x) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot e^{-(1/2)mu_x^2/kT} \cdot du_x$$

$$\therefore dN(w) = \frac{N}{V} \left[\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot e^{-(1/2)mu_x^2/kT} \cdot du_x \right], u_x$$

$$= N^* \left[\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot e^{-(1/2)mu_x^2/kT} \cdot du_x \right] \cdot u_x$$

อินกิเกอร์นิชั่นและการจัดการ

$$\int dN(w) = N^* \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^\infty u_x e^{-(1/2)mu_x^2/kT} du_x \quad \dots \dots \dots (2.105)$$

$$N(w) = N^* \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} (kT/m)$$

$$= N^* \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

$$\text{หาร} = N^* \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2}$$

$$= \frac{N^*}{4} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

$$\therefore N(w) = \frac{1}{4} N^* u$$

เมื่อ $N(w)$ เป็นจำนวนโมเลกุลที่เข้าชนผนังรำ หรือเรียกว่า อัตราเร็วของการเข้าชน (rate of bombard)

N* เป็นจำนวนไม่ถูกหักห FRONTIER PRIME TRAILER

น) เป็นความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลที่เข้าชนผนังมีค่าเท่ากับ $(8RT/\pi M)^{1/2}$

ถ้าพิจารณาในกรณีของกําชอุดมคติ จะได้ $N^* = P/kT$ เมื่อแทนค่าในสมการ (2.107) จะได้ความสัมพันธ์ใหม่คือ

$$N(w) = \frac{1}{4} \left(\frac{P}{kT} \right) \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

$$\therefore N(w) = P \left(\frac{1}{2\pi m k T} \right)^{1/2} \quad \dots \dots \dots (2.108)$$

$$\text{หาร} = PN_o \left(\frac{1}{2\pi MRT} \right)^{1/2} \quad \dots \dots \dots (2.109)$$

ตัวอย่างที่ 2.6 จงคำนวณหาความถี่ของการชนกับผนังภาชนะ เมื่อภาชนะใบ้นั้นบรรจุก๊าซในโตรเจนที่อุณหภูมิ 300 K และมีความดัน 1 บาร์ รายการศึกษาหนึ่งให้ น้ำหนักไม่เลกูลของใบโตรเจน = 28

$$\begin{aligned}
 \text{วิธีทำ} \quad \text{จากสูตร } N^* &= \frac{PN_o}{RT} \\
 &= \frac{(1 \text{ atm})(6.023 \times 10^{23} \text{ per mol})}{(0.0821 \text{ liter.atm/K.mol})(300 \text{ K})} \\
 &= 2.445 \times 10^{22} \text{ per.liter} \\
 \therefore N^* &= 2.445 \times 10^{25} \text{ per.m}^3
 \end{aligned}$$

ต่อมาก้าวสำคัญของก้าชในโตรเจนได้ โดยใช้สูตร

$$u^- = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

$$= \left[\frac{(8)(8.3143 \text{ kg.m}^2/\text{s}^2.\text{K.mol})(300 \text{ K})}{(3.143)(28 \times 10^{-3} \text{ kg/mol})} \right]^{1/2}$$

$$= 476.18 \text{ m/s}$$

$$\begin{aligned}
 \text{จากสูตรที่ว่า } N(w) &= \frac{1}{4} N^* u^- \\
 &= \frac{1}{4} (2.445 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})(476.18 \text{ m/s}) \\
 &= 2.911 \times 10^{27} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

ความถี่ของการชนกับผนังเท่ากับ 2.911×10^{27} โมเลกุล/เมตร² วินาที

2.11 ปรากฏการณ์การส่งผ่าน (Transport Phenomena)

ปรากฏการณ์การส่งผ่านจะเกิดขึ้นเมื่อระบบไม่มีอยู่ในสภาวะสมดุล ถ้าระบบไม่มีอยู่ในสมดุล ความดัน อุณหภูมิ ความเร็วและความเข้มข้น จะทำให้มีการส่งผ่านสมบัติดังกล่าวจากบริเวณที่มีสมบัติสูงไปสู่บริเวณที่มีสมบัติต่ำ ซึ่งก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ เช่น ถ้าความเข้มข้นไม่เท่ากัน จะเกิดการเคลื่อนที่ของโมเลกุล ทำให้เกิดปรากฏการณ์ของการแพร่ (diffusion) หรือถ้าความเร็วแตกต่างกัน จะมีการส่งผ่านโมเมนตัมจากบริเวณที่มีความเร็วสูงไปสู่บริเวณที่มีความเร็วต่ำกว่า จะเกิดปรากฏการณ์ความหนืด (viscosity) หากมีการส่งผ่านความร้อนจากอุณหภูมิสูงไปสู่อุณหภูมิต่ำ จะก่อให้เกิดปรากฏการณ์ของการนำความร้อน (thermal conductivity)

ปรากฏการณ์ต่าง ๆ ที่กล่าวมา เราจะพิจารณาถึงการไหล (flow) หรืออัตราเร็วของการไหล (rate of flow) ซึ่งจะประพันโดยตรงกับความแตกต่างของสมบัติ (property) นั้นต่อระนาบทอง (หน่วยความยาว) เราเรียกการเปลี่ยนแปลงนี้ว่า เกรเดียนต์ (gradient) ซึ่งเป็นภาษาทางคณิตศาสตร์ เมื่อกำหนดให้แกน Z เป็นทิศของการไหลเราเขียนเป็น这样ๆ ไปของการส่งผ่านได้ว่า

$$J(z) = -B \left(\frac{dY^*}{dz} \right) \quad \dots \dots \dots \quad (2.110)$$

เมื่อ $J(z)$ เป็นฟลักซ์ (flux) คือจำนวนของการส่งผ่านต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลา
 $-B$ เป็นค่าคงที่

dY^*/dz เป็นเกรเดียนต์ของ Y^* ตามแนวแกน Z เมื่อ Y^* เป็นสมบัติซึ่งอาจเป็นอุณหภูมิ ความดัน ความเร็วและความเข้มข้นเป็นต้น

สำหรับเครื่องหมายลบ จะแสดงถึงทิศทางการไหลซึ่งย้อนกับการเพิ่มขึ้นของเกรเดียนต์

ตัวอย่าง สมการของการส่งผ่านสำหรับปรากฏการณ์ต่าง ๆ

$$\text{ความหนืด} \quad J(z) = -\eta \frac{du}{dz} \text{ (Newton's law)} \quad \dots \dots \dots \quad (2.111)$$

$$\text{การแพร่} \quad J(z) = -D \frac{dN^*}{dz} \text{ (Fick's law)} \quad \dots \dots \dots \quad (2.112)$$

$$\text{การนำความร้อน} \quad J(z) = -K \frac{dT}{dz} \text{ (Fourier's law)} \quad \dots \dots \dots \quad (2.113)$$

เมื่อ η เป็นสัมประสิทธิ์ของความหนืด (the viscosity coefficient)

D เป็นสัมประสิทธิ์ของการแพร่ (the diffusion coefficient)

K เป็นสัมประสิทธิ์ของการนำความร้อน (the thermal conductivity coefficient)

ก. สมการทั่วไปของการส่งผ่าน (The General Equation for Transport)

ถ้ามีการส่งผ่านสมบดิ จำนวนของการส่งผ่านต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลาจะมีค่าเท่ากับ จำนวนโมเลกุลที่เคลื่อนที่ผ่านหน่วยพื้นที่ในหนึ่งหน่วยเวลาคูณด้วยจำนวนสมบัติที่โมเลกุลแต่ละตัวนำมา เราสามารถเขียนเป็นสมการของการส่งผ่านได้ ดังนี้

$$J(z) = N(w) Y^* \quad \dots\dots\dots(2.114)$$

เมื่อ $J(z)$ คือจำนวนของการส่งผ่านต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลา

Y^* คือจำนวนสมบัติที่โมเลกุลแต่ละตัวนำมา

$N(w)$ คือ จำนวนโมเลกุลที่เคลื่อนที่ผ่าน (เข้าชนผนังหรือโมเลกุล) หน่วยพื้นที่ในหนึ่ง หน่วยเวลา หรือเรียกความสัมพันธ์เป็นสมการได้ดังนี้

$$N(w) = \frac{1}{4} N^* u$$

เมื่อ N^* เป็นจำนวนโมเลกุลทั้งหมดต่อปริมาตร

u เป็นความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุล

ข. การนำความร้อน (Thermal Conductivity)

ถ้ามีแผ่นโลหะ 2 แผ่นที่วางติดกันในแนวราบ XY กำหนดให้แผ่นโลหะที่อยู่ชั้นบนมี อุณหภูมิสูงกว่าแผ่นโลหะที่วางอยู่ชั้นล่าง แผ่นโลหะทั้งสองวางห่างกันเท่ากับ Z ในเวลาต่อมาจะเกิด การส่งผ่านความร้อนจากแผ่นโลหะบนมายังแผ่นโลหะล่างที่อยู่ถัดลงมาด้วยอัตราเร็วของการส่งผ่าน ความร้อนที่คงที่ ซึ่งเป็นผลมาจากการสูญเสียความร้อนสูงกว่าโมเลกุลในชั้นล่าง ดังนั้นโมเลกุลในชั้นบนจะเคลื่อนที่ลงมาชนโมเลกุลในชั้นล่างและมีการส่งผ่านความร้อนให้แก่กัน

ในการคำนวณความร้อนสูตรที่ให้ไว้ หน่วยพื้นที่ภายใน 1 หน่วยเวลา เราจะสมมติว่า มีจำนวนแผ่นของโลหะอยู่มาก many ในแนวราบ XY ที่วางติดกันอยู่และแผ่นบนสุดจะมีอุณหภูมิสูงกว่า แผ่นล่างที่อยู่ถัดลงมาเพียงเล็กน้อย การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิกับความสูง เราสามารถเขียนความ สัมพันธ์เป็นสมการได้ดังนี้

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{T - T_0}{z - 0} \quad \dots\dots\dots(2.115)$$

จากสมการ (2.115) กำหนดให้ แผ่นโลหะที่อยู่ล่างสุดวางที่ตำแหน่ง $z=0$ และมีอุณหภูมิ T_0 ส่วนแผ่นโลหะที่อยู่บนสุดวางที่ตำแหน่ง $z=z$ และมีอุณหภูมิ T สำหรับการเดินต์ (dT/dz) จะมีค่าคงที่ เราสามารถหาความสัมพันธ์ของอุณหภูมิของแผ่นโลหะกับความสูง z ได้ ดังนี้

$$T = T_0 + \left(\frac{dT}{dz} \right) z \quad \dots\dots\dots(2.116)$$

เนื่องจากจำนวนความร้อนหาได้จากสมการ $q = mcT$ (2.117)
 เมื่อแทนค่า T ในสมการ (2.117) ด้วยสมการ (2.116) จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\text{จำนวนความร้อน (ที่อุณหภูมิ } T \text{ และความสูง } Z) = mc \left[T_o + \left(\frac{dT}{dZ} \right) Z \right]$$

$$\therefore Y^* = mcT_o + \left[\frac{d(mcT)}{dZ} \right] Z \quad \dots \dots \dots (2.118)$$

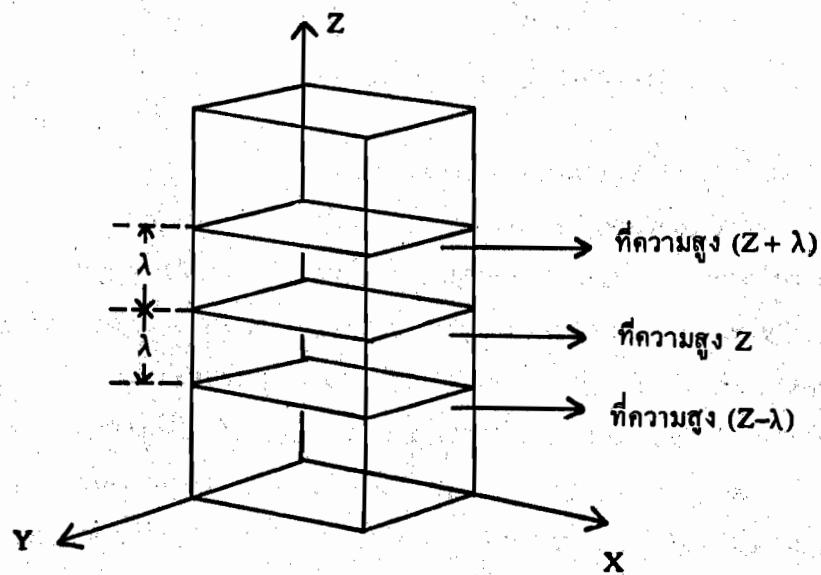
$$\text{หรือเขียนเป็นสมการทั่วไปได้เป็น } Y^* = Y_o^* + \left[\frac{dY^*}{dZ} \right] Z \quad \dots\dots\dots(2.119)$$

เมื่อ Y^* คือสมการที่ความสูง Z ($Z = z$)

เมื่อ Y^* คือสมบัติที่ความสูงได้ η ($Z = Z$)

Y_o* คือสมบัติที่ความสูงต่ำสุด ($Z = 0$)

เมื่อพิจารณาถึงจำนวนความร้อนที่ส่งผ่านต่อหน่วยพื้นที่ในแนวราบ XY ภายใน 1 หน่วยเวลาที่ความสูง Z ดังรูปที่ (2.16)



รูปที่ (2.16) ไมเลกุลในชั้นต่าง ๆ อยู่ห่างกันเท่ากับ λ ตามแนวแกน Z

จากรูป เรากำหนดให้ไม่เลกุลในชั้นต่าง ๆ อยู่ท่ามกลางทำกับระยะอิสระเฉลี่ย λ ที่ไม่เลกุลจะเข้าชันกันได้ ถ้าพิจารณาไม่เลกุลในชั้นที่สูง Z เมื่อไม่เลกุลมีการเคลื่อนที่จากความสูง $Z + \lambda$ $\rightarrow Z$ และจากความสูง $Z - \lambda \rightarrow Z$ จะเกิดการส่งผ่านความร้อนเมื่อไม่เลกุลมาชนกันที่ความสูง Z

ดังนั้น ความร้อนของโมเลกุลในชั้นที่สูง $Z + \lambda$ จะลดลง โดยอาศัยสมการ (2.114) และ (2.118) จะได้

$$\text{จำนวนความร้อนที่ลดลง } (E \downarrow) = N(w)_{z+\lambda} m c \left[T_0 + \left(\frac{dT}{dZ} \right) (Z + \lambda) \right]$$

และความร้อนของโมเลกุลในชั้นที่สูง $Z - \lambda$ จะเพิ่มขึ้นคือ

$$\text{จำนวนความร้อนที่เพิ่มขึ้น } (E\uparrow) = N(w)_{z-\lambda} m c \left[T_o + \left(\frac{dT}{dZ} \right) (Z - \lambda) \right]$$

∴ จำนวนความร้อนที่ส่งผ่าน (การไหลของความร้อน) คือ

$$= N(w)_{z-\lambda} mc \left[T_o + \left(\frac{dT}{dZ} \right) (Z - \lambda) \right] - N(w)_{z+\lambda} mc \left[T_o + \left(\frac{dT}{dZ} \right) (Z + \lambda) \right]$$

ถ้าไม่มีโมเลกุลในชั้น Z และ จำนวนโมเลกุลในชั้นที่สูง ($Z + \lambda$) จะเคลื่อนที่ลงมาชนกับโมเลกุลที่เคลื่อนที่ขึ้นไปจากชั้นที่สูง ($Z - \lambda$) เท่ากัน เพื่อส่งผ่านความร้อน

ดังนั้นสมการ (2.120) จะเปลี่ยนมาเป็น

$$J(z) = N(w)_{z-\lambda} mc \left(\frac{dT}{dZ} \right) [z - \lambda - z - \lambda]$$

$$\text{แทนค่า } N(w)_{z-\lambda} = \frac{1}{4} N^*$$

$$\therefore J(z) = -\frac{1}{2} N^* \lambda m c u^- \left(\frac{dT}{dZ} \right) \quad \dots \dots \dots (2.122)$$

เมื่อเปรียบเทียบสมการ (2.122) กับสมการ (2.113) จะได้ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์คือ

$$\kappa = \frac{1}{2} N^* \lambda m c u^- \quad \dots \dots \dots (2.123)$$

กำหนดให้ m เป็นมวลของโมเลกุล

c เป็นความร้อนจำเพาะ

d เป็นความหนาแน่น มีค่าเท่ากับ mN^*

พิจารณาสมการ (2.122) เราสามารถเขียนเป็นสมการทั่ว ๆ ไปของสังผ่านได้ดัง

$$J(z) = -\frac{1}{2} N^* \lambda \bar{u} \left(\frac{dY^*}{dZ} \right) \quad \dots \dots \dots (2.125)$$

เมื่อ $J_{(z)}$ เป็นฟลักร์ คือเป็นการให้ลงของสมบัติต่อหน่วยเวลาต่อหน่วยพื้นที่

N* เป็นจำนวนไม่เกลูลังหมดต่อปริมาตร

บ) เป็นความเร็วเฉลี่ยของโมสเตกูลในการเคลื่อนที่เข้าชนกัน

λ គូរបាយវិស្វកម្មលីយ

(dY^*/dZ) เป็นการเดี่ยนต์ของ Y^* ตามแกน Z

ค. ความหนืด (Viscosity)

ความหนืดเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากระบบไม่อยู่ในสมภาวะสมดุลของความเร็ว จะมีการส่งผ่านโมเมนตัมจากบริเวณที่มีความเร็วสูงไปสู่บริเวณที่มีความเร็วต่ำกว่า สำหรับปรากฏการณ์ของความหนืด ได้แสดงไว้ในสมการ (2.111) คือ

$$J(z) = -\frac{\eta du}{dz}$$

เมื่อ $J(z)$ เป็นการไฟลของโมเมนต์ที่หน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลา

ก เป็นสัมประสิทธิ์ของความหนีด

$\frac{du}{dz}$ เป็นการเดียนต์ของความเร็ว

จากสมการของการสั่งฝ่าน คือ

$$J(z) = -\frac{1}{2} N^* \lambda \bar{u} \left(\frac{dY^*}{dZ} \right)$$

ในการแก้ของความหนืด สมบัติ Y* คือโมเมนต์ (mb) เมื่อแทนค่าลงในสมการ (2.125) และมวลของโมเลกุล (m) คงที่ จะได้ความสัมพันธ์คือ

$$J(z) = -\frac{1}{2} N^* \lambda \bar{u} m \left(\frac{du}{dz} \right) \quad \dots \dots \dots (2.126)$$

เมื่อเปรียบเทียบกับสมการ (2.111) จะได้สัมประสิทธิ์ของความหนืดคือ

$$\bar{\eta} = \frac{1}{2} N^* \lambda \bar{u} m \quad \dots \dots \dots (2.127)$$

ถ้าแทนค่า \bar{n} และ λ ในสมการ (2.127) ด้วย $\bar{n} = (8 kT/\pi m)^{1/2}$ และ $\lambda = 1/\sqrt{2\pi\sigma^2 N^*}$ จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\eta_0 = \frac{1}{\pi \sigma^2} \left(\frac{kTm}{\pi} \right)^{1/2} \quad \dots \dots \dots (2.129)$$

สมการนี้สำหรับก้าวอุดมคติ ชั้งที่ จะแบ่งผันโดยตรงกับอุณหภูมิ

๔. การแพร่ (Diffusion)

การแพร่เป็นขบวนการที่ไม่เลกนุเคลื่อนที่อย่างไม่มีกำหนดไปตามบริเวณต่าง ๆ ด้วยพลังงานของน้ำมืออยู่ในโมเลกุลนั้น ซึ่งการเคลื่อนที่ของโมเลกุลจะมีกำหนดจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปสู่บริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ

สมการสำหรับปรากฏการณ์ของการแพร่ ได้แสดงไว้ในสมการ (2.112) คือ

$$J(z) = -D \frac{dN^*}{dz}$$

เมื่อ $J_{(2)}$ เป็นจำนวนไม่เลกุลสูตรที่เคลื่อนที่ผ่านหนึ่งหน่วยพื้นที่ภายในหนึ่งหน่วยเวลา

D เป็นสัมประสิทธิ์ของการแพร่

dN/dZ เป็นการเดินต์ของความเข้มข้น

และ N เป็นจำนวนไม่จำกัดที่เคลื่อนที่

จากสมการทั่วๆไปของการส่งผ่าน (สมการ(2.125)) ที่ได้จากการทฤษฎีจันโนเมลกุลของก้าช

គីឡូ

$$J(z) = -\frac{1}{2} N^* \lambda \bar{u} \frac{dY^*}{dz}$$

เนื่องจากการแพร่ระดมีการเคลื่อนที่ของโมเลกุลจากบริเวณที่มีจำนวนโมเลกุลมากไปยังบริเวณที่มีจำนวนโมเลกุลน้อย ดังนั้นสมการ (2.125) จะเปลี่ยนมาเป็นสมการการแพร่ของตัวเอง (Self-diffusion) คือ

$$J(z) = -\frac{1}{2} \bar{u} \lambda \frac{dN^*}{dz} \quad \dots \dots \dots (2.130)$$

เปรียบเทียบสมการ (2.112) กับ (2.130) จะได้

$$\text{แทนค่า} \quad \bar{u} = (8 kT/\pi m)^{1/2}$$

$$\therefore D = \lambda \left(\frac{2 k T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad \dots \dots \dots (2.132)$$

สมการ (2.132) จะแสดงให้เห็นว่า D จะแปรผันกับมวลของโมเลกุล

เปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์ของการส่งผ่าน เมื่อพิจารณาจากสมการ (2.123), สมการ (2.127) และสมการ (2.131) จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\kappa = \frac{1}{2} N^* \lambda \bar{u} mc$$

$$\eta = \frac{1}{2} N^* \lambda \bar{u} m$$

$$D = \frac{1}{2} \bar{u} \cdot \lambda$$

เมื่อเปรียบเทียบจะได้ผลลัพธ์คือ

หมายเหตุ สัมประสิทธิ์ของค่าต่าง ๆ จะใช้ได้ดีพอยการนับที่ความตันต่ำมาก ๆ และ เกรเดียนต์จะต้องมีค่าไม่นานัก นั่นคือ ก้าชอยู่ในสภาวะที่ใกล้สมดุล

ตารางที่ (2.2) สมบัติการส่งผ่านของก๊าซต่าง ๆ ที่ 273.15 K และ 1 บาร์ยากาน

แก๊ส	ระบบอิสระเฉลี่ย	ความหนืด	การนำความร้อน	ความร้อนจำเพาะ	
	λ (m) ($\times 10^9$)	η (kg/m.s) ($\times 10^6$)	κ (J/K.m.s.) ($\times 10^3$)	c (J/K.kg) ($\times 10^{-3}$)	$\eta c / \kappa$
NH ₃	44.1	9.76	21.5	1.67	0.76
Ar	63.5	21.0	16.2	0.314	0.41
CO ₂	39.7	13.8	14.4	0.640	0.61
CO	58.4	16.8	23.6	0.741	0.43
Cl ₂	28.7	12.3	7.65	0.342	0.55
C ₂ H ₄	34.5	9.33	17.0	1.20	0.65
He	179.8	18.6	140.5	3.11	0.41
H ₂	112.3	8.42	169.9	10.04	0.50
N ₂	60.0	16.7	24.3	0.736	0.51
O ₂	64.7	18.09	24.6	0.649	0.50

แบบฝึกหัดบทที่ 2

- 2.1 จงคำนวณพลังงานจน์ของ 1 โมล กําชอุดมคติ ที่อุณหภูมิ 0° ซึ่งพร้อมทั้งคำนวณค่า C_p , C_v ของกําชอุดมคตินี้
- 2.2 จงคำนวณหา n_{rms} และ A ของกําชออกซิเจนที่ 300 K และ 500 K แล้วเปรียบเทียบกับค่าของ กําชไฮโดรเจน
- 2.3 (ก) จงเปรียบเทียบความเร็วเฉลี่ย (g) ของออกซิเจนโมเลกุลกับโมเลกุลของคาร์บอนไดอะกําล
- (ข) เปรียบเทียบพลังงานจน์เฉลี่ยของสารทั้งสองในข้อ (ก)
- 2.4 (ก) จงคำนวณพลังงานจน์ในหน่วยโมลของกําชชนิดหนึ่งที่อุณหภูมิ 300 K และ 500 K
- (ข) จงคำนวณพลังงานจน์เฉลี่ยของโมเลกุลกําชที่อุณหภูมิ 300 K
- (ค) จงคำนวณอุณหภูมิในการเคลื่อนที่ของกําชอุดมคติซึ่งได้พลังงานจน์เท่ากับ 20 กิโลโrea/ โมล
- 2.5 ถ้าความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลกําชมีค่าเท่ากับ 400 เมตรต่อวินาทีที่อุณหภูมิ 40° ซ จงหน้าหนัก โมเลกุลและความเร็วเฉลี่ยของกําชดังกล่าวที่อุณหภูมิ 0° ซ
- 2.6 จงคำนวณอุณหภูมิที่ทำให้ความเร็วของโมเลกุลกําชไฮโดรเจนมีค่าเท่ากับความเร็วของโมเลกุล กําชในไตรเจนที่ 300 K
- 2.7 สำหรับกําชในไตรเจนที่ 77 K และความดัน 0.1 บรรยากาศ จงคำนวณ
- (ก) ความเร็วเฉลี่ย
- (ข) จำนวนโมเลกุลของไนโตรเจนต่อตารางเมตรต่อวินาทีที่เข้าชนผิวน้ำ
- 2.8 จงคำนวณหาพลังงานเฉลี่ยและความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่และที่อุณหภูมิ T ของโมเลกุลต่อ ไปนี้
- (ก) $H-C \equiv C-H$
- (ข) SO_2
- 2.9 (ก) จงพิสูจน์ให้เห็นว่าความดันมากจะทำให้ระยะอิสระเฉลี่ย (mean free path) ของกําชสั้นเมื่ออุณหภูมิคงที่
- (ข) จงคำนวณระยะอิสระเฉลี่ยของกําชในไตรเจนในหน่วย Å ที่ความดันบรรยากาศและ อุณหภูมิ 25° ซ
- 2.10 จงคำนวณความถี่ของการเข้าชนกับผนังภาชนะของกําชออกซิเจนที่ 25° ซ และความดัน 760 毫าร์

- 2.11 เมื่อพิจารณาการซนของกําชในໂຕເຈນທີ່ຄວາມດັນ 1 ບຣຍາກາສແລະ 25°C ຈົງຄໍານວນດໍາ
 λ , Z_1 ແລະ Z_{11} ເມື່ອກຳນົດໃຫ້ເສັ້ນຝ່າກູນຍົກລາງຂອງໄຟໂຕເຈນມີຄ່າເທົ່າກັບ 3.74×10^{-10} ເມື່ອ
- 2.12 ຈົງປະມານຄ່າຄວາມຖື່ນຂອງກຳຂໍໃຫ້ໂຕເຈນແລະອົກສິເຈນທີ່ 25°C ກຳນົດໃຫ້ຄ່າ
 σ_{H_2} ແລະ σ_{O_2} ເທົ່າກັບ 2.73A ແລະ 3.57A ຕາມລຳດັບ ແລະ ໃຫ້ຄວາມດັນຂອງກຳຂໍແຕ່ລະຫຼິດເປັນ
1 ບຣຍາກາສ
- 2.13 ເມື່ອສັນປະສົງຄວາມໜີຂອງກຳຂຄລອວິນ (Cl_2) ທີ່ຄວາມດັນ 1 ບຣຍາກາສແລະອຸນຫ່ວມ 20°C ມີຄ່າ
ເທົ່າກັບ 147.0 ໄມໂໂຄຣພອຍສ് ຈົງຄໍານວນເສັ້ນຝ່າກູນຍົກລາງຂອງກຳຂຄລອວິນ