

บทที่ 2

ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของก๊าซ

THE KINETIC-MOLECULAR THEORY OF GASES

บทที่ 1 กล่าวถึงพฤติกรรมของก๊าซอุดมคติและก๊าซจริง ซึ่งได้จากการรวบรวมผลของการทดลองมาตั้งเป็นกฎต่าง ๆ และกฎเหล่านี้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต่าง ๆ เช่น ความดัน อุณหภูมิและปริมาตร โดยไม่ได้พิจารณาถึงพฤติกรรมของก๊าซในระดับโมเลกุล แม้ว่าได้กล่าวถึงสมบัติในระดับโมเลกุลเมื่ออธิบายความหมายของค่าคงที่ a และ b ในสมการของวานเดอร์วาลส์ก็ยังไม่สามารถอธิบายได้ว่าทำไมก๊าซต่างชนิดกัน จึงมีพฤติกรรมต่างกันแม้จะอยู่ภายใต้สภาวะเดียวกัน

ต่อมา นักวิทยาศาสตร์หลายคนได้พยายามศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง PVT โดยพิจารณาถึงพฤติกรรมของก๊าซในระดับโมเลกุล ผลงานเหล่านี้ก่อให้เกิดเป็นทฤษฎีใหม่ที่เรียกว่า ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของก๊าซ โดยอธิบายในรูปการเคลื่อนที่ของโมเลกุลก๊าซ ซึ่งทฤษฎีนี้จะต้องอาศัยข้อสมมติพื้นฐาน (basic assumptions) ดังนี้

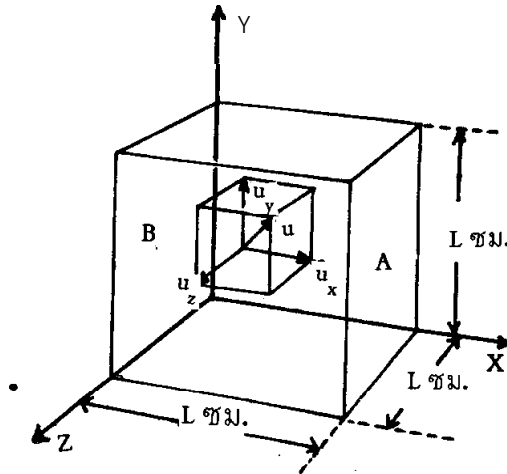
1. โมเลกุลแต่ละตัวของก๊าซเล็กมากเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาตรทั้งหมด ถ้าโมเลกุลของก๊าซอยู่ห่างกันมากจะถือได้ว่าโมเลกุลของก๊าซเป็นจุด ยกเว้นในช่วงเวลาสั้น ๆ ที่โมเลกุลมาชนกัน
2. ไม่มีแรงดึงดูดหรือผลกักันระหว่างโมเลกุลยกเว้นเมื่อเข้าชนกัน โมเลกุลของก๊าซแต่ละตัวมีอิสระในการเคลื่อนที่ตลอดเวลาในแนวเส้นตรงอย่างไม่เป็นระเบียบ การชนกันเองหรือชนกับผนังเป็นการชนแบบอีลาสติก นั่นคือพลังงานจลน์ของโมเลกุลก่อนชนและหลังชนจะเท่ากัน
3. โมเลกุลแต่ละตัวของก๊าซอาจมีพลังงานจลน์ต่างกัน แต่พลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลทั้งหมดจะต้องแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์
4. ความดันของก๊าซเกิดจากโมเลกุลของก๊าซเคลื่อนที่ไปชนผนังภาชนะที่บรรจุก๊าซนั้นอยู่ ดังนั้น ก๊าซที่เป็นไปตามข้อสมมติฐานทั้งหมดที่กล่าวมา ก๊าซนั้นจะเป็นก๊าซอุดมคติ

2.1 สมการมูลฐานของทฤษฎีจลน์โมเลกุล

(The Fundamental Equation of The Kinetic-Molecular Theory)

จากข้อสมมติพื้นฐานของทฤษฎีจลน์โมเลกุลของก๊าซดังกล่าวนี้ ทำให้เราสามารถสร้างสมการคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

พิจารณาก๊าซจำนวนหนึ่งซึ่งมี N โมเลกุล แต่ละโมเลกุลมีมวลเท่ากับ m และเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว u ซม./วินาที ไปตามแกน X , Y และ Z ภายในภาชนะสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ โดยมีความยาวด้านละ L ซม. ดังรูปที่ (2.1)



รูปที่ (2.1) โมเลกุลของก๊าซเคลื่อนที่ชนผนังภาชนะและผลรวมความเร็วของโมเลกุลในแกน X, Y และ Z

เมื่อเลือกโมเลกุลมาพิจารณาเพียงตัวเดียว โดยให้โมเลกุลเริ่มเคลื่อนที่เป็นเส้นตรงจากผนัง B ไปตามแกน X ด้วยความเร็ว u_x ซม./วินาที และมีโมเมนตัม mu_x เมื่อโมเลกุลไปกระทบผนังด้าน A ของภาชนะ จะสะท้อนกลับด้วยโมเมนตัมเท่าเดิม แต่มีทิศทางการเคลื่อนที่ตรงกันข้ามคือ $-mu_x$ ดังนั้นในการชนผนัง A 1 ครั้ง โมเลกุลจะต้องเคลื่อนที่เป็นระยะทางเท่ากับ $2L$ ซม. การเปลี่ยนแปลงของโมเมนตัมมีค่าเท่ากับ $mu_x - (-mu_x) = 2mu_x$

เนื่องจากโมเลกุลเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว u_x ซม. ต่อวินาที นั่นคือใน 1 วินาที โมเลกุลของก๊าซจะเคลื่อนที่ได้ระยะทางเท่ากับ u_x ซม. และจะมีจำนวนครั้งที่ปะทะกับผนัง A เท่ากับระยะทางที่โมเลกุลของก๊าซเคลื่อนที่ใน 1 วินาทีต่อระยะทาง $2L$ ซม. ดังนั้น จำนวนครั้งที่โมเลกุลปะทะกับผนัง A เท่ากับ $u_x/2L$ ครั้ง

เพราะฉะนั้นในเวลา 1 วินาที การเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมทั้งหมดต่อหนึ่งโมเลกุลจะเท่ากับจำนวนครั้งที่โมเลกุลเข้าชนผนัง A ในเวลา 1 วินาที คูณกับการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมของการชน 1 ครั้ง ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ว่า

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

เนื่องจาก ความดันเท่ากับแรงต่อหน่วยพื้นที่

$$\begin{aligned} \therefore \text{ความดันที่ผนัง A ได้รับ} &= \frac{\text{การเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมทั้งหมดใน 1 วินาที}}{\text{พื้นที่ของผนัง A}} \\ &= \left(\frac{mu_x^2}{L} \right) / L^2 \end{aligned}$$

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

เมื่อ $V = L^3$ เป็นปริมาตรของภาชนะที่บรรจุก๊าซ

แต่ถ้าในภาชนะดังกล่าวบรรจุก๊าซจำนวน N โมเลกุล จะได้รับความดันทั้งหมดภายในภาชนะที่โมเลกุลเคลื่อนที่ตามแกน X คือ

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

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

เมื่อ \bar{u}_x คือความเร็วเฉลี่ยของก๊าซเพราะความเร็วของแต่ละโมเลกุลไม่เท่ากัน ตามความจริงแล้ว โมเลกุลไม่ได้เคลื่อนที่ในแนวแกนใดแกนหนึ่ง แต่จะเคลื่อนที่อย่างไม่มีการเรียงไปในทิศทางต่าง ๆ กัน จึงควรพิจารณาความเร็วของการเคลื่อนที่เป็น 3 มิติ และกำหนดให้ u เป็นความเร็วรวมของทั้งสามแกนคือ

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

เมื่อมีจำนวนโมเลกุลมากขึ้นและเคลื่อนที่ในทิศทางต่าง ๆ กัน เราจะต้องคิดความเร็วเป็นค่าเฉลี่ย 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 จะได้ผลลัพธ์คือ

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

สมการนี้เป็นสมการมูลฐานของทฤษฎีจลน์โมเลกุลของก๊าซ ซึ่งสามารถนำมาอธิบายกฎต่าง ๆ ของก๊าซที่ได้จากการทดลอง

2.2 พลังงานจลน์และอุณหภูมิ (Kinetic Energies and Temperature)

พิจารณาการเคลื่อนที่ของหนึ่งโมเลกุลของก๊าซ ที่มีความเร็ว u จะได้พลังงานจลน์เท่ากับ $\frac{1}{2}mu^2$ แต่ถ้ามีโมเลกุลจำนวนมาก ๆ และแต่ละโมเลกุลเคลื่อนที่ด้วยความเร็วต่าง ๆ กันจะได้พลังงานจลน์ที่แตกต่างกัน ดังนั้น ค่าพลังงานจลน์เฉลี่ยต่อหนึ่งโมเลกุล จึงเท่ากับ $\frac{1}{2}m\bar{u}^2$ ซึ่งเขียนในรูปสมการคณิตศาสตร์ได้ว่า

$$\bar{ke} = \frac{1}{2}m\bar{u}^2 \quad \dots\dots\dots(2.10)$$

เมื่อ \bar{ke} = พลังงานจลน์เฉลี่ยของหนึ่งโมเลกุล

จากสมการ (2.9)

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

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

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

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

เมื่อ N เป็นจำนวนโมเลกุล

n เป็นจำนวนโมล

N_0 เป็นค่าคงที่อาโวกาโดรนับเบอร์

เมื่อแทนค่า N ในสมการ (2.11) ด้วยสมการ (2.12) จะได้

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

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

= พลังงานจลน์รวมของโมเลกุลก๊าซทั้งภาชนะ

เมื่อต้องการทราบความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานจลน์กับอุณหภูมิ ทำได้โดยพิจารณาจากสมการ (2.13) กับสมการของก๊าซอุดมคติ (สมการ (1.16)) คือ

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

$$\text{และ } PV = nRT$$

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

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

$$\begin{aligned} \text{พิจารณาสมการ (2.14) } \bar{k}_e &= (\text{KE})/N_0 \\ &= \frac{3}{2} RT/N_0 \quad \dots\dots\dots(2.17) \end{aligned}$$

$$\text{แต่ } R/N_0 = k \text{ (ค่าคงที่โบลท์ซมานน์)} \quad \dots\dots\dots(2.18)$$

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

จากสมการ (2.16) และ (2.19) จะพบว่าพลังงานจลน์ของก๊าซจะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ ซึ่งกล่าวโดยทั่ว ๆ ไปได้ว่า

$$\text{พลังงานจลน์} \propto \text{อุณหภูมิสัมบูรณ์} \quad \dots\dots\dots(2.20)$$

จากความสัมพันธ์ในสมการ (2.20) กล่าวได้ว่า การเพิ่มอุณหภูมิจะเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้กับก๊าซ ซึ่งจะทำให้การเคลื่อนที่ของโมเลกุลมีความเร็วมากขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิลดลงถึงศูนย์องศาสัมบูรณ์ จะได้พลังงานจลน์เป็นศูนย์ นั่นคือโมเลกุลจะไม่มีการเคลื่อนที่

2.3 พลังงานจลน์และความเร็วโมเลกุล (Kinetic Energies and Molecular Speeds)

ทราบแล้วว่าพลังงานจลน์ของก๊าซจะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ ซึ่งความสัมพันธ์นี้จะมีผลต่อความเร็วของโมเลกุลก๊าซดังนี้

จากการคำนวณพลังงานจลน์เฉลี่ยต่อหนึ่งโมเลกุลของก๊าซ จะได้ว่า

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

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

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

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

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

เมื่อ $\sqrt{u^2}$ คือ รากของความเร็วกำลังสองเฉลี่ย (root-mean-square speed) หรือแทนด้วย u_{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

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

จากความสัมพัทธ์นี้ จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิเดียวกัน ก๊าซที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงกว่า หรือกล่าวได้ว่ารากของความเร็วกำลังสองเฉลี่ยของก๊าซจะเป็นสัดส่วนผกผันกับน้ำหนักโมเลกุล

นอกจากที่กล่าวมาแล้ว เรายังสามารถหาความเร็วในเทอมของความดัน (P) และความหนาแน่นของก๊าซ (d) ได้อีกด้วย ดังนี้

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

แทน RT ด้วย PM/d ในสมการ (2.24) จะได้ผลลัพธ์คือ

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

เมื่อเปรียบเทียบความเร็ว (u_{rms}) ของก๊าซต่างชนิดที่อุณหภูมิเดียวกัน เช่น เปรียบเทียบความเร็วของก๊าซตัวที่ 1 และตัวที่ 2 โดยใช้สมการ (2.24) จะได้

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

ในทำนองเดียวกัน ถ้าใช้สมการ (2.25) มาพิจารณาจะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

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

เราอาจจะใช้หลักการนี้มาแยกก๊าซที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกันออกจากของผสมได้
พิจารณาพลังงานจลน์ของหนึ่งโมเลกุลที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็วในแต่ละแกนเท่ากับ u_x ,
 u_y และ u_z ตามลำดับ ดังนั้นความเร็วรวม (u^2) = $u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$

เมื่อจำนวนโมเลกุลมากขึ้นและเคลื่อนที่ด้วยความเร็วที่ต่างกัน ฉะนั้นความเร็วจะต้องเป็นค่าเฉลี่ยและมีพลังงานจลน์เฉลี่ยของหนึ่งโมเลกุลดังนี้

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m \bar{u}^2 &= \frac{1}{2} m \bar{u}_x^2 + \frac{1}{2} m \bar{u}_y^2 + \frac{1}{2} m \bar{u}_z^2 \\ \text{หรือ } \bar{ke} &= (\bar{ke})_x + (\bar{ke})_y + (\bar{ke})_z \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(2.28)$$

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

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

2.4 การนำทฤษฎีจลน์โมเลกุลมาพิสูจน์กฎต่าง ๆ ของก๊าซอุดมคติ

จากทฤษฎีจลน์โมเลกุลทำให้เราได้สมการมูลฐาน (สมการ (2.9)) และจะใช้สมการนี้มาพิสูจน์กฎต่าง ๆ ของก๊าซอุดมคติว่าเป็นจริงหรือไม่

กฎของบอยล์ ได้กล่าวไว้ว่า “ปริมาตรของก๊าซจะเป็นสัดส่วนผกผันกับความดันของก๊าซ ณ อุณหภูมิคงที่ ” เราจะอาศัยสมการมูลฐานของทฤษฎีจลน์โมเลกุลมาพิสูจน์กฎของบอยล์

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

จากสมการ (2.21) แสดงความสัมพันธ์ของพลังงานจลน์เฉลี่ยกับอุณหภูมิสัมบูรณ์คือ

$$\frac{1}{2} m\bar{u}^2 = \frac{3}{2} kT$$

เมื่อแทนในสมการ (2.30) $PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{3}{2} kT\right)$
 $= NkT$ (2.31)

เนื่องจาก N และ k เป็นค่าคงที่ ถ้าอุณหภูมิ T คงที่ด้วย สมการ (2.31) จะเปลี่ยนมาเป็น $PV =$ ค่าคงที่ ซึ่งเป็นไปตามกฎของบอยล์

กฎของชาร์ลส์ ได้กล่าวไว้ว่า “ปริมาตรของก๊าซจะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ ภายใต้ความดันคงที่”

จากสมการ (2.31)

$$PV = NkT$$

จัดเรียงสมการใหม่จะได้

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

ตามกฎของชาร์ลส์ กำหนดให้ความดันคงที่

$$\therefore V = (\text{ค่าคงที่}) T$$

นั่นคือ $V \propto T$ ซึ่งเป็นไปตามกฎของชาร์ลส์

กฎของอาโวกาโดร กล่าวไว้ว่า “ปริมาตรของก๊าซใด ๆ จะแปรผันโดยตรงกับจำนวนโมลของก๊าซนั้น ๆ ภายใต้อุณหภูมิและความดันที่คงที่”

จากสมการ (2.32) คือ

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

เมื่อแทนค่า N ด้วยเทอม nN_0 (ตามสมการ (2.12)) จะได้สมการใหม่คือ

$$V = \frac{nN_0kT}{P}$$
 (2.33)

แทนค่า N_0k ด้วย R

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

เนื่องจากค่า R เป็นค่าคงที่ของก๊าซ เมื่อกฎอวกาโดรได้กำหนดให้ความดัน (P) และ อุณหภูมิ (T) คงที่แล้ว เราจะได้ความสัมพันธ์ของปริมาตรดังนี้

$$V = (\text{ค่าคงที่}) n$$

นั่นคือ $V \propto n$ ซึ่งเป็นไปตามกฎของอวกาโดร

จากการพิสูจน์กฎต่าง ๆ ของก๊าซอุดมคติ โดยใช้สมการมูลฐานของทฤษฎีจลน์โมเลกุล ที่ว่า $PV = \frac{1}{3} mN\bar{u}^2$ ถ้านำมาหาความสัมพันธ์กับกฎของก๊าซอุดมคติที่ว่า $PV = nRT$ จะได้ความสัมพันธ์ใหม่ดังนี้

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

$$\text{และ } PV = nRT$$

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

$$\text{เพราะว่า } N = nN_0$$

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

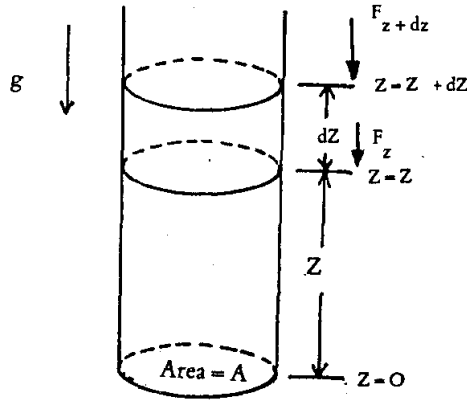
$$= \frac{1}{3} nM\bar{u}^2$$

เมื่อ $M = mN_0$ คือน้ำหนักโมเลกุลของก๊าซ และ n เป็นจำนวนโมลของก๊าซ ในปริมาตร V ที่ความดัน P และอุณหภูมิ T

2.5 กฎการกระจายบารอเมตริก (The Barometric Distribution Law)

ในกรณีของก๊าซอุดมคติ เราถือว่าความดันของก๊าซจะมีค่าเท่ากันทั่วทั้งภาชนะที่บรรจุอยู่ ซึ่งการสมมติเช่นนี้จะถูกต้องต่อเมื่อไม่มีแรงกระทำจากภายนอก แต่ในห้องปฏิบัติการมักจะวัดค่าต่าง ๆ ภายใต้แรงโน้มถ่วงของโลกเสมอ จึงไม่สามารถตัดแฟกเตอร์นี้ทิ้งได้ แม้ว่าแฟกเตอร์นี้จะมีผลกับของเหลวมากกว่าก๊าซก็ตาม

เมื่อพิจารณาคอลัมน์บรรจุของไหลที่อุณหภูมิคงที่ ดังรูปที่ (2.2) ซึ่งมีพื้นที่หน้าตัด A และมีแรงโน้มถ่วงกระทำในแนวดิ่ง ความดันที่จุดใด ๆ ในแนวแกน Z จะพิจารณาได้จากน้ำหนักทั้งหมดของของไหลที่ตกลงตรงจุดนั้น (คือ wg เมื่อ w เป็นมวล g เป็นความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วงของโลก) ดังนั้นน้ำหนักต่อหน่วยพื้นที่คือความดัน



รูปที่ (2.2) คอลัมน์บรรจุของไหลภายใต้แรงโน้มถ่วงของโลก

กำหนดให้ F_z คือแรงกระทำซึ่งเท่ากับน้ำหนักของของไหลที่อยู่สูงจากกันคอลัมน์ขึ้นไปเป็นระยะทางเท่ากับ Z

F_{z+dz} คือแรงกระทำซึ่งเท่ากับน้ำหนักของของไหลในคอลัมน์ที่อยู่สูงขึ้นไปเป็นระยะทางเท่ากับ $Z + dz$ และ dF คือการเปลี่ยนแปลงของแรงกระทำ ซึ่งมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของไหลในคอลัมน์ที่อยู่ระหว่างความสูง Z กับ $Z + dz$

จากที่กำหนดให้และรูปที่ (2.2) จะได้ความสัมพันธ์ของแรงกระทำดังนี้

$$F_{z+dz} + dF = F_z \quad \dots\dots\dots(2.34)$$

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

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

$$\text{หรือ } AdP + dF = 0$$

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

$$\begin{aligned} \text{เนื่องจาก } F &= wg && \dots\dots\dots(2.36) \\ &= dVg \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{แทนค่า } V &= A z \quad (\text{ปริมาตร} = \text{พื้นที่หน้าตัด} \times \text{ความสูง}) \\ \dots dF &= dAg(dZ) && \dots\dots\dots(2.37) \end{aligned}$$

แทนค่า dF ในสมการ (2.35)

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

เครื่องหมายลบบ่งว่าความดันลดลงเมื่อความสูงเพิ่มขึ้น

ถ้าถือว่า g เป็นค่าคงที่และความหนาแน่นของของไหลไม่ขึ้นกับความดันแล้ว เมื่ออินทิเกรตสมการ (2.38) จะได้ว่า

$$\begin{aligned} \int_{P_0}^P dP &= -dg \int_0^Z dZ \\ P - P_0 &= -dgZ && \dots\dots\dots(2.39) \end{aligned}$$

เมื่อ P เป็นความดันที่ความสูง Z

P_0 เป็นความดันที่ก้นคอลัมน์ ($Z = 0$)

สมการ (2.39) เป็นสูตรทั่วไปสำหรับความดันไฮโดรสแตติก (hydrostatic pressure) ในของไหล

ถ้าเปลี่ยนของไหลมาเป็นก๊าซแล้ว ความหนาแน่นของก๊าซจะสัมพันธ์กับความดัน P เช่นในกรณีของก๊าซอุดมคติ จะได้ $d = PM/RT$ เมื่อแทนค่าในสมการ (2.38) จะได้สมการใหม่คือ

$$\begin{aligned} dP &= -\left(\frac{PM}{RT}\right)gdZ \\ \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} &= -\frac{Mg}{RT} \int_0^Z dZ \end{aligned}$$

หลังอินทิเกรตจะได้

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

เมื่อ MgZ คือ พลังงานศักย์ของก๊าซ 1 โมล (PE) ภายใต้แรงโน้มถ่วงของโลก

นอกจากนี้ เราสามารถเขียนสมการ (2.40) ในรูป

$$\begin{aligned} P &= P_0 e^{-MgZ/RT} \\ &= P_0 e^{-(PE)/RT} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} P &= P_0 e^{-MgZ/RT} \\ &= P_0 e^{-(PE)/RT} \end{aligned}} \right\} \dots\dots\dots(2.41)$$

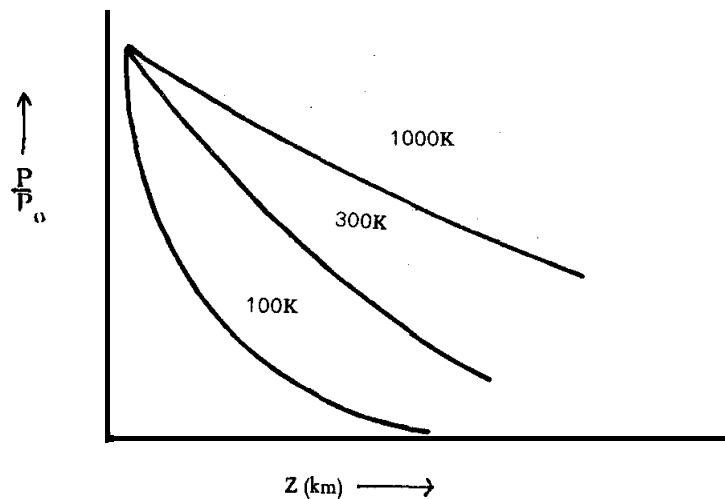
เนื่องจากความหนาแน่น (d) แปรผันโดยตรงกับความดัน จำนวนโมเลกุลของก๊าซต่อปริมาตร (N) จะแปรผันโดยตรงกับความดัน ดังนั้นสมการ (2.41) สามารถเขียนเป็นสมการใหม่ได้อีก คือ

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

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

จากความสัมพันธ์ของสมการ (2.41), (2.42) และ (2.43) จะบ่งถึงการกระจายของความดัน ความหนาแน่นและจำนวนโมเลกุลของก๊าซตามลำดับ ซึ่งเราเรียกสมการเหล่านี้ว่า กฎการกระจายบารอเมตริก

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง (P/P_0) กับความสูง (Z) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันของก๊าซไนโตรเจน จะได้กราฟดังรูป (2.3)



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

จากรูปพอสรุปได้ว่า ที่อุณหภูมิต่าง ๆ การกระจายของก๊าซจะดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ถ้าอุณหภูมิต่ำมาก ๆ จนถึงอนันต์แล้ว ความดันทุก ๆ จุดในภาชนะควรจะเท่ากัน

ในกรณีที่นำก๊าซมาผสมกันภายใต้แรงโน้มถ่วงของโลก โดยก๊าซที่นำมาผสมกันนั้นจะต้องไม่ทำปฏิกิริยาเคมีต่อกัน จะพบว่าก๊าซแต่ละตัวจะเป็นไปตามกฎการกระจายและไม่ขึ้นกับก๊าซตัวอื่น ๆ ที่ผสมอยู่ในภาชนะเดียวกัน เราสามารถเขียนสมการทั่วไปสำหรับก๊าซแต่ละตัวได้ว่า

$$P_i = P_{i0} e^{-M_i g Z / RT} \quad \dots\dots\dots(2.44)$$

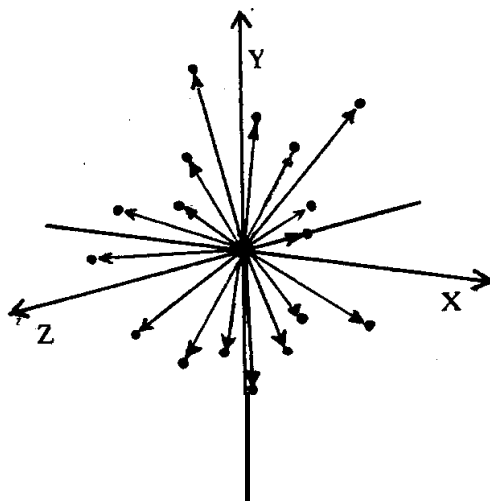
เมื่อ P_i เป็นความดันย่อยของก๊าซชนิด i ในก๊าซผสมที่ความสูง Z

P_{i0} เป็นความดันย่อยของก๊าซชนิด i ที่ก้นภาชนะ ($Z = 0$)

M_i เป็นน้ำหนักโมเลกุลของก๊าซชนิด i

2.6 การกระจายความเร็วของโมเลกุล (The Distribution of Molecular Velocities)

โดยปกติโมเลกุลของก๊าซแต่ละตัวจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วไม่เท่ากันและไม่คงที่ เนื่องจากโมเลกุลอาจจะกระทบ (ชน) ผนังภาชนะหรืออาจจะชนกันเองบ้าง ซึ่งจะทำให้ความเร็วของโมเลกุลเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา นอกจากนี้โมเลกุลยังมีการถ่ายเทโมเมนตัมและเปลี่ยนแปลงทิศทางการเคลื่อนที่ ด้วยเหตุผลข้างต้นเราไม่สามารถบ่งถึงความเร็วค่าใดค่าหนึ่งของโมเลกุล แต่จะพิจารณาถึงช่วงของความเร็วที่โมเลกุลเหล่านั้นอาจมีได้ ซึ่งโมเลกุลส่วนใหญ่มักจะมีความเร็วใกล้เคียงกับค่าความเร็วเฉลี่ย จะมีโมเลกุลเพียงส่วนน้อยเท่านั้นที่มีความเร็วสูงกว่าหรือต่ำกว่าความเร็วเฉลี่ย ดังรูปที่ (2.4) และเจมส์ คลาก แมกซเวลล์ (James Clerk Maxwell) ได้ศึกษาและเสนอผลงานที่เกี่ยวกับกฎการกระจาย (distribution law)



รูปที่ (2.4) ความเร็วของโมเลกุลก๊าซ โดยความยาวของลูกศรแทนทั้งขนาดและทิศทางของความเร็ว

ถ้าให้โมเลกุลของก๊าซมีความเร็วกระจายอยู่ในแกน 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) พร้อม ๆ กันนั้น ที่ตำแหน่งนี้ แมกซเวลล์ได้เสนอว่า โอกาสที่จะพบโมเลกุลที่มีความเร็วในสามช่วง (3 แกน) ดังกล่าวพร้อม ๆ กันนั้นจะเท่ากับผลคูณของโอกาสที่จะพบโมเลกุลในแต่ละช่วงของความเร็ว โดยโมเลกุลที่มีความเร็วในแต่ละช่วงเป็นอิสระไม่ขึ้นต่อกัน

ดังนั้นโอกาสที่จะพบโมเลกุลที่มีความเร็วในสามช่วงพร้อม ๆ กันคือ

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

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

เนื่องจาก ความเร็วรวม $u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$

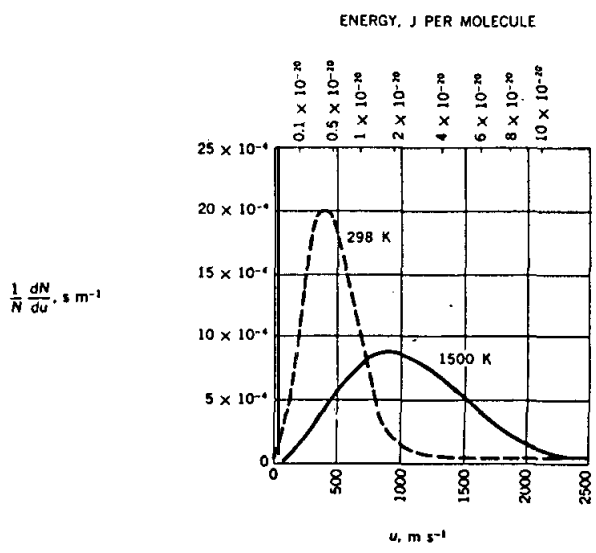
และ $du_x \cdot du_y \cdot du_z = 4\pi u^2 du$ ที่เป็นปริมาตรระหว่างทรงกลมที่มีรัศมี u และทรงกลมที่มีรัศมี $u + du$ เป็นโอกาสที่จะพบโมเลกุลที่มีความเร็วในช่วง u ถึง $u + du$ เมื่อแทนค่าลงในสมการ (2.47) และจัดเรียงสมการใหม่ จะได้ผลลัพธ์ดังนี้

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

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

สมการ (2.48) นี้เรียกว่า กฎการกระจายของแมกซ์เวลล์-โบลซต์มันน์

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



รูปที่ (2.5) การกระจายความเร็วของโมเลกุลก๊าซไนโตรเจนที่ 298 K และ 1500 K

จากรูปพอสรุปได้ดังนี้

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

ข. ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเส้นโค้งจะกว้างออกและจุดสูงสุดของเส้นกราฟจะเคลื่อนไปที่ค่าความเร็ว (u) สูงขึ้น

ค. ไม่ว่าอุณหภูมิมีกี่ค่าเท่าใดก็ตาม พื้นที่ใต้เส้นโค้งจะต้องมีค่าเท่ากันเสมอ เนื่องจากพื้นที่ใต้เส้นโค้งคือจำนวนโมเลกุลทั้งหมดที่มีอยู่ในภาชนะ ซึ่งไม่ขึ้นอยู่กัอุณหภูมิ

2.7 ชนิดของความเร็วเฉลี่ย (Types of Average Speeds)

จากกฎการกระจายความเร็วโมเลกุลของแมกซ์เวลล์-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

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

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

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

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

ในทำนองเดียวกัน 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

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

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

เมื่อ \bar{u} เป็นความเร็วเฉลี่ย (average speed)

ส่วนความเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุด (most probable speed) ใช้สัญลักษณ์ว่า α เป็นความเร็วของโมเลกุลค่าหนึ่งซึ่งจะมีจำนวนโมเลกุลที่มีความเร็วเท่านี้อยู่มากที่สุดในจำนวนโมเลกุลทั้งหมด (ความเร็วที่จุดยอดของเส้นโค้ง) และสามารถหาค่า α ได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ดังนี้

ที่จุดสูงสุดของเส้นโค้ง จะได้ $dN(u)/du = 0 \dots\dots\dots(2.57)$

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

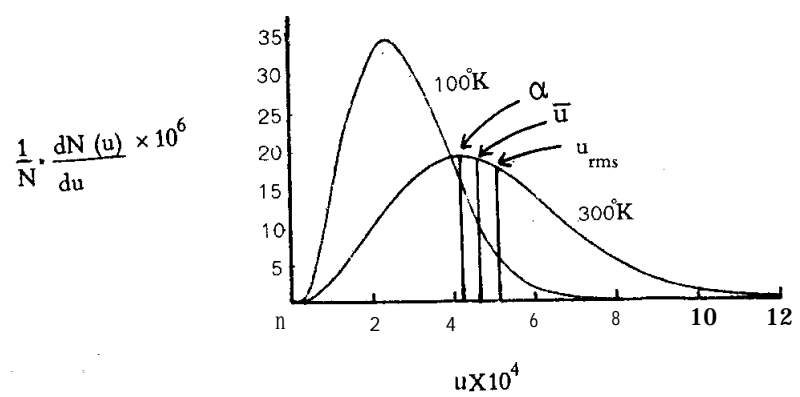
หรือ
$$= (2RT/M)^{1/2} \dots\dots\dots(2.59)$$

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

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

$$= 1.00 : 0.92 : 0.82 \dots\dots\dots (2.60)$$

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



รูปที่ (2.6) การกระจายของแมกซ์เวลล์สำหรับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 100 K และ 300 K ซึ่งมีความเร็วเฉลี่ยแบบต่าง ๆ

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

ตารางที่ (2.1) ค่าความเร็วเฉลี่ยของก๊าซที่อุณหภูมิ 273.15 K

ก๊าซ	\bar{u} (เมตร/วินาที)	ก๊าซ	\bar{u} (เมตร/วินาที)
แอมโมเนีย	582.7	ไฮโดรเจน	1692.0
อาร์กอน	380.8	คิวทีเรียม	1196.0
เบนซีน	272.2	ปรอท	170.0
คาร์บอนไดออกไซด์	362.5	มีเทน	600.6
คาร์บอนมอนอกไซด์	454.5	ไนโตรเจน	454.2
คลอรีน	285.6	ออกซิเจน	425.1
ฮีเลียม	1204.0	น้ำ	566.5

ตัวอย่างที่ 2.1 จงคำนวณความเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุด (α) รากของความเร็วกำลังสองเฉลี่ย (u_{rms}) และความเร็วเฉลี่ย (\bar{u}) สำหรับก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 0 °ซ

วิธีทำ คำนวณความเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุด (α)

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

∴ ความเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุดของก๊าซไฮโดรเจนที่ 0 °ซ มีค่าเท่ากับ 1.507×10^3 เมตร/วินาที

คำนวณความเร็วเฉลี่ย (\bar{u})

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

∴ ความเร็วเฉลี่ยของก๊าซไฮโดรเจนที่ 0 °ซ มีค่าเท่ากับ 1.7×10^3 เมตร/วินาที

คำนวณรากของความเร็วกำลังสองเฉลี่ย (u_{rms})

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

ดังนั้น รากของความเร็วกำลังสองเฉลี่ยของก๊าซไฮโดรเจนที่ 0 °C มีค่าเท่ากับ 1.846×10^3 เมตร/วินาที

2.8 การแบ่งส่วนเท่ากันของพลังงาน (The Equipartition of Energy)

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

$$\therefore u^2 = (2/m)(ke) \quad \dots\dots\dots(2.61)$$

$$\text{หรือ } u = (2/m)^{1/2} (ke)^{1/2} \quad \dots\dots\dots(2.62)$$

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

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

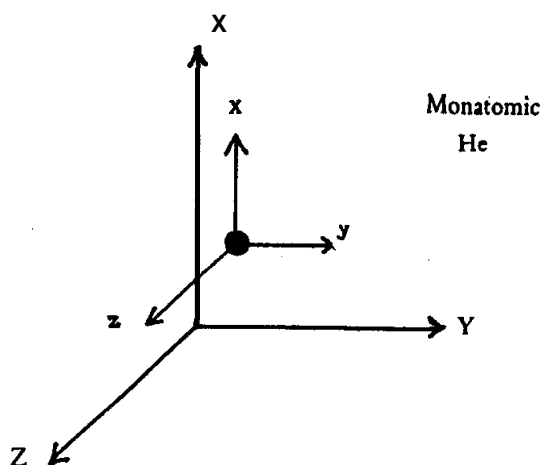
$$\frac{dN(ke)/N}{d(ke)} = 2\pi (1/\pi kT)^{3/2} \cdot (ke)^{1/2} \cdot e^{-(ke)/kT} \quad \dots\dots\dots(2.64)$$

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

เนื่องจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลไม่เป็นระเบียบ (random motion) ไปในทิศทางต่าง ๆ กัน จึงควรพิจารณาความเร็วของการเคลื่อนที่เป็น 3 มิติ นั่นคือโมเลกุลจะเคลื่อนที่ไปตามแกน X, Y และ Z ด้วยความเร็ว u_x , u_y และ u_z ตามลำดับ เมื่อมีจำนวนโมเลกุลมากขึ้นและเคลื่อนที่ด้วยความเร็วเฉลี่ยในแกนทั้งสามเท่า ๆ กัน จะได้พลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลในแต่ละแกนเท่ากับ $(1/2) kT$ ตามสมการ (2.29) ซึ่งเป็นไปตามการแบ่งส่วนเท่ากันของพลังงานจลน์

นอกจากพลังงานจลน์ที่ได้จากการเคลื่อนที่ (translation) ของโมเลกุลแล้ว ยังอาจจะได้จากการหมุนรอบตัว (rotation) หรือการสั่นสะเทือน (vibration) ของอะตอมภายในโมเลกุลอีกด้วย ดังนั้นจะแยกพิจารณาพลังงานและองศาของควมอิสระ (degree of freedom) ในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลดังนี้

ก. การเคลื่อนที่แบบทรานสเลชัน (translation) โมเลกุลจะเคลื่อนที่ในลักษณะที่ไปด้วยกันเป็นหน่วยเดียว ซึ่งการเคลื่อนที่แบบนี้โมเลกุลของก๊าซจะมีโอกาสเคลื่อนที่แบบอิสระในแกนทั้งสามคือ แกน X แกน Y และแกน Z เท่านั้น จึงถือได้ว่ามีองศาของควมอิสระ (degree of freedom) เท่ากับ 3 การเคลื่อนที่แบบนี้ของโมเลกุลที่เป็นจุดจะมีพลังงานจลน์ของโมเลกุลในแต่ละแกนมีค่าเท่ากับ $(1/2)kT$ เช่น He, Ne, Ar เป็นโมเลกุลอะตอมเดี่ยว (monatomic molecule) จะมีการเคลื่อนที่แบบทรานสเลชันอย่างเดียว



รูปที่ (2.7) การเคลื่อนที่แบบทรานสเลชันของโมเลกุล ซึ่งมีองศาของควมอิสระในการเคลื่อนที่ (d_{trans}) เท่ากับ 3

สำหรับโมเลกุลที่มีอะตอมเดี่ยวจะมีองศาของควมอิสระในการเคลื่อนที่เท่ากับ 3 แต่ถ้าโมเลกุลที่มี n อะตอม จะต้องมิตัวแปรถึง $3n$ ตัว เพื่อจะบ่งถึงที่อยู่ของอะตอมทั้งหมดในโมเลกุล เมื่อ n อะตอมมารวมกันเป็นโมเลกุลแล้ว โมเลกุลนั้นจะมีองศาของควมอิสระเท่ากับ $3n$ ขณะที่

โมเลกุลเคลื่อนที่อะตอมทุกตัวในโมเลกุลก็จะเคลื่อนที่ไปด้วย ถ้าสมมติการเคลื่อนที่ทั้งหมดเป็นจุดศูนย์กลางมวล (center of mass) ของโมเลกุล และการเคลื่อนที่ของจุดนี้จะมี 3 องศาของความอิสระ เช่นเดียวกัน (เป็นการเคลื่อนที่แบบทรานสเลชัน) เพราะฉะนั้น องศาของความอิสระที่เหลือจะมีค่าเท่ากับ $(3n - 3)$ ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนไหวของอะตอมภายในโมเลกุล ได้แก่ การหมุนรอบตัวและการสั่นสะเทือนของอะตอมภายในโมเลกุล

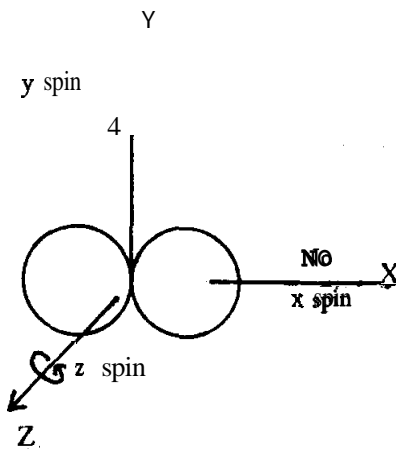
จึงสรุปได้ว่า การเคลื่อนที่แบบทรานสเลชัน จะมี 3 องศาของความอิสระในการเคลื่อนที่เสมอ และพลังงานจลน์เฉลี่ยในแต่ละองศาของความอิสระจะมีค่าเท่ากับ $(1/2)kT$

$$\therefore \text{พลังงานจลน์รวม} = \text{จำนวนองศาของความอิสระ} \times \text{พลังงานเฉลี่ยในแต่ละองศาของความอิสระ} \dots\dots\dots(2.65)$$

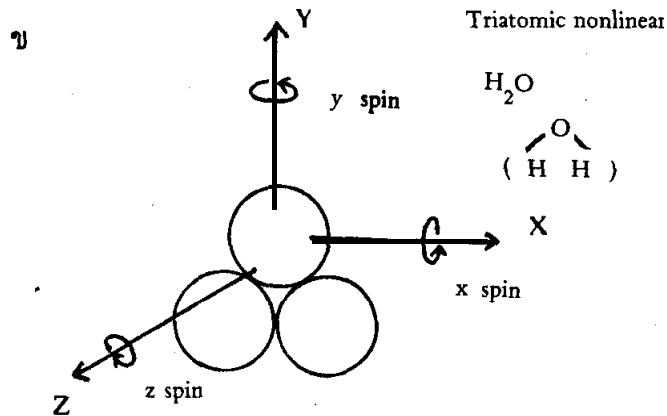
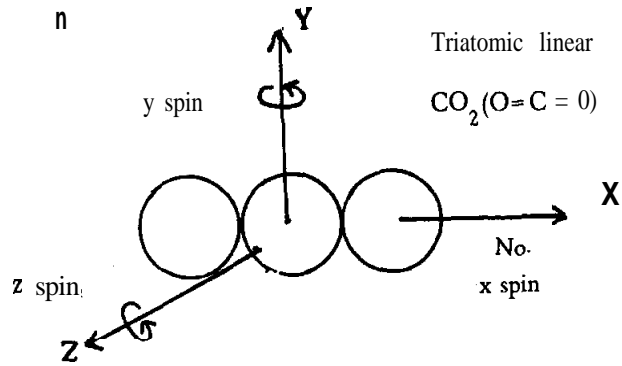
ดังนั้น พลังงานจลน์ของโมเลกุลที่ได้จากการเคลื่อนที่แบบทรานสเลชันเพียงอย่างเดียว (E_{trans}) จะมีค่าดังนี้

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

ข. การหมุนรอบตัว (rotation) เป็นการเคลื่อนไหวของอะตอมภายในโมเลกุล โดยหมุนรอบแกนกลางของโมเลกุล การเคลื่อนไหวแบบนี้จะเกิดขึ้นต่อเมื่อโมเลกุลนั้นจะต้องประกอบด้วยอะตอมตั้งแต่ 2 อะตอม (diatomic molecule) ขึ้นไปดังรูปที่ (2.8) และ (2.9)



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



รูปที่ (2.9) แสดงการหมุนรอบตัวของโมเลกุลที่มี 3 อะตอม

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

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

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

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

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

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

$$\therefore E_{rot} = 3 \left(\frac{1}{2} kT \right) = \frac{3}{2} kT \quad \dots\dots\dots (2.68)$$

ค. การสั่นสะเทือน (vibration) เป็นการเคลื่อนไหวของอะตอมภายในโมเลกุลอีกแบบหนึ่ง ซึ่งดูคล้ายกับว่าโมเลกุลมีความยืดหยุ่นได้ แต่ความจริงก็คือจะเกิดการสั่นของอะตอมภายในโมเลกุลตามแกนใดแกนหนึ่งเท่านั้น ซึ่งมีพลังงานจลน์และพลังงานศักย์อยู่ในรูปของ $\frac{1}{2} \mu u^2$ และ $\frac{1}{2} k' q^2$ ตามลำดับ เมื่อ u คืออัตราเร็วของการสั่น ส่วน k' เป็นค่าคงที่ของแรง และ q เป็นระยะที่เคลื่อนที่ไปเนื่องจากการสั่น ดังนั้นพลังงานรวมของการสั่นในแกนใดแกนหนึ่ง (E_{vib}) จะมีค่าเท่ากับ KE + PE หรือ $\frac{1}{2} \mu u^2 + \frac{1}{2} k' q^2$ หรือเท่ากับ kT

ในการสั่นสะเทือนของโมเลกุลที่ประกอบด้วย 2 อะตอม จะมีองศาของควมอิสระในการสั่นของอะตอม (d_{vib}) ภายในโมเลกุลเท่ากับ 1 นั่นคือจะเกิดการสั่นของอะตอมแบบเดียวในแกนใดแกนหนึ่งเท่านั้น และมีพลังงานรวมของการสั่น (E_{vib}) เท่ากับ kT

แต่ในกรณีของโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมมากกว่า 2 อะตอมขึ้นไป (Polyatomic molecule) การสั่นสะเทือนอาจเกิดขึ้นได้หลายแบบในแกนใดแกนหนึ่ง และการสั่นสะเทือนแบบหนึ่งก็จะหมายถึงหนึ่งองศาของควมอิสระ ซึ่งคำนวณได้จากสูตรง่าย ๆ ดังนี้

สำหรับโมเลกุลเส้นตรง (linear molecule)

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

เมื่อเลข 5 เป็นผลบวกของ 3 องศาสำหรับการเคลื่อนที่แบบทรานสเลชัน และ 2 องศาสำหรับการหมุนรอบตัว

สำหรับโมเลกุลไม่ใช่เส้นตรง (non-linear molecule)

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

เมื่อ n เป็นจำนวนอะตอมภายในโมเลกุล และเลข 6 เป็นผลบวกของ 3 องศาสำหรับการเคลื่อนที่แบบทรานสเลชัน และ 3 องศาสำหรับการหมุนรอบตัว

ดังนั้น พลังงานเฉลี่ยสำหรับการสั่นสะเทือนต่อโมเลกุล คือ

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

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

ถ้าเราคูณสมการ (2.71) และ (2.72) ด้วยค่าอาโวคาโดรน์มเบอร์ จะได้ค่าพลังงานเฉลี่ยสำหรับการสั่นสะเทือนต่อโมลคือ

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

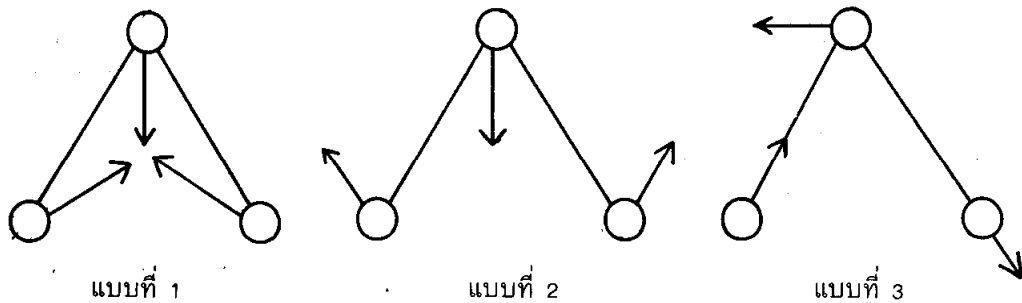
$$E_{vib} = (3n - 6)RT \quad \dots\dots\dots(2.74)$$

ตัวอย่างที่ 2.2 จงคำนวณหาจำนวนองศาของควมอิสระในการสั่นสะเทือนของโมเลกุลน้ำ กำหนดให้ H_2O มีโครงสร้างของโมเลกุลเป็นแบบไม่ใช่เส้นตรง (non-linear molecule)

วิธีทำ เนื่องจาก H_2O มีจำนวนอะตอมภายในโมเลกุลเท่ากับ 3 และเป็นโมเลกุลที่ไม่ใช่เส้นตรง

$$\begin{aligned} \therefore d_{\text{vib}} \text{ ของ } H_2O &= 3n - 6 \\ &= 3 \times 3 - 6 \\ &= 3 \end{aligned}$$

แสดงว่า H_2O มีการสั่นสะเทือนของอะตอมภายในโมเลกุลอยู่ 3 แบบ ในแกนใดแกนหนึ่งดังรูปที่ (2.10)



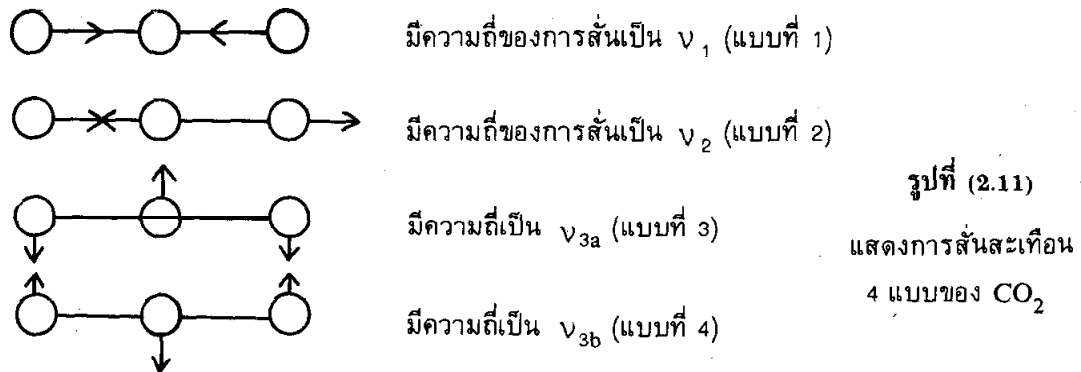
รูปที่ (2.10) แสดงการสั่นสะเทือน 3 แบบของโมเลกุลน้ำ

ตัวอย่างที่ 2.3 จงคำนวณหาจำนวนองศาของควมอิสระในการสั่นสะเทือนของ CO_2 กำหนดให้โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแบบเส้นตรง (linear molecule) และจงเขียนแบบของการสั่นสะเทือนของ CO_2

วิธีทำ เนื่องจาก CO_2 มีจำนวนอะตอมเท่ากับ 3 และโมเลกุลเป็นเส้นตรง

$$\begin{aligned} \therefore d_{\text{vib}} \text{ ของ } CO_2 &= 3n - 5 \\ &= 3(3) - 5 \\ &= 4 \text{ แบบ} \end{aligned}$$

เราสามารถเขียนแบบของการสั่นสะเทือนของ CO_2 ได้ 4 แบบ ดังรูปที่ (2.11)



ตัวอย่างที่ 2.4 จงคำนวณพลังงานรวมทั้งหมดของโมเลกุลก๊าซต่อไปนี้

ก. โมเลกุลแบบอะตอมเดี่ยว (monatomic molecule)

ข. โมเลกุลแบบพหุอะตอม (polyatomic molecule)

ก. ในกรณีโมเลกุลแบบอะตอมเดี่ยว

จะพบว่าโมเลกุลแบบนี้จะมีการเคลื่อนที่แบบทรานสเลชัน (translation) เพียงอย่างเดียว จะไม่เกิดการหมุนรอบตัวและการสั่นสะเทือน เพราะโมเลกุลมีอะตอมเดี่ยว อาจจะพิสูจน์ได้ดังนี้

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

เมื่อ $n = 1$ เพราะเป็นโมเลกุลแบบอะตอมเดี่ยว

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

แสดงว่าโมเลกุลแบบอะตอมเดี่ยวจะมีการเคลื่อนที่แบบทรานสเลชันเพียงอย่างเดียวและมี d_{trans} เท่ากับ 3 เสมอ

$$\begin{aligned} \therefore \text{พลังงานจลน์ (สำหรับโมเลกุลอะตอมเดี่ยว)} &= 3\left(\frac{1}{2} kT\right) \text{ ต่อโมเลกุล} \\ \text{หรือ} &= 3\left(\frac{1}{2} RT\right) \text{ ต่อโมล} \end{aligned}$$

ข. ในกรณีโมเลกุลแบบพหุอะตอม

โมเลกุลแบบนี้จะมีอะตอมมากกว่า 2 อะตอม ทำให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่แบบทรานสเลชัน เกิดการหมุนรอบตัวและการสั่นสะเทือน พลังงานรวมของโมเลกุลแบบเส้นตรงและไม่ใช้เส้นตรงสามารถคำนวณจากสูตรได้ดังนี้

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

สำหรับโมเลกุลเส้นตรง

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

สำหรับโมเลกุลไม่ใช่เส้นตรง

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

ถ้าสมมติโมเลกุลเป็นแบบ 3 อะตอม จะได้พลังงานรวมต่อโมลดังนี้

$$\begin{aligned} E_{\text{total}} &= \frac{3}{2} RT + \frac{2}{2} RT + (3 \times 3 - 5)RT \text{ (linear molecule)} \\ &= 6\frac{1}{2} RT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{และ } E_{\text{total}} &= \frac{3}{2} RT + \frac{3}{2} RT + (3 \times 3 - 6)RT \text{ [non-linear molecule]} \\ &= 6RT \end{aligned}$$

ความจุความร้อน (Heat Capacities)

ความจุความร้อน คือ การเปลี่ยนแปลงความร้อนต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ดังนั้นความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่ สามารถเขียนเป็นสูตรได้คือ

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

เมื่อ C_v คือความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่

เมื่อเราแทนค่าพลังงานเฉลี่ยที่ได้จากการเคลื่อนที่แบบต่าง ๆ จะได้ค่า C_v แต่ละแบบดังนี้

$$\begin{aligned} C_{v,\text{trans}} &= \frac{3}{2} R \\ C_{v,\text{rot}} &= R \text{ (โมเลกุลเส้นตรง)} \\ &= \frac{3}{2} R \text{ (โมเลกุลไม่ใช่เส้นตรง)} \\ C_{v,\text{vib}} &= (3n-5)R \text{ (โมเลกุลเส้นตรง)} \\ &= (3n-6)R \text{ (โมเลกุลไม่ใช่เส้นตรง)} \end{aligned}$$

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

เราพอสรุปความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่ของโมเลกุลก๊าซได้ดังนี้

สำหรับก๊าซอะตอมเดี่ยว (monatomic gases)

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

สำหรับก๊าซแบบพหุอะตอม (polyatomic gases)

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

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

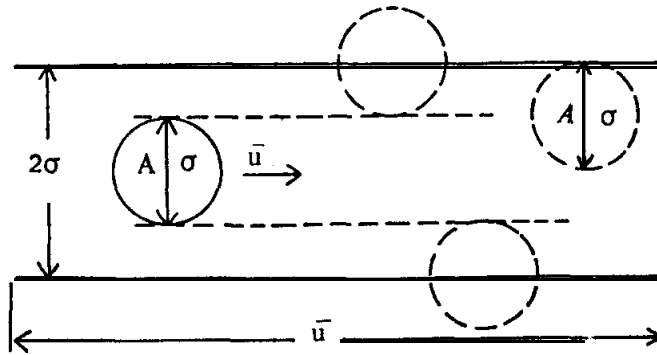
2.9 การชนกันระหว่างโมเลกุลและระยะอิสระเฉลี่ย (Collisions between Molecules and Mean Free Path)

จากทฤษฎีจลน์โมเลกุลของก๊าซ เราสมมติว่าปริมาตรของโมเลกุลก๊าซเป็นจุด เพื่อใช้ศึกษาพฤติกรรมต่าง ๆ ที่ผ่านมา แต่การเข้าชนกันระหว่างโมเลกุลจะต้องนำปริมาตรของโมเลกุลมาคิดด้วย เมื่อโมเลกุลเข้าชนกันจะมีการส่งผ่านสมบัติจากโมเลกุลหนึ่งไปสู่อีกโมเลกุลอื่น เช่น พลังงาน (การนำความร้อน) มวล (การแพร่) โมเมนตัม (ความหนืด) นอกจากนี้ความถี่ของการชน (collision frequency) จะเป็นแฟกเตอร์สำคัญของการเกิดปฏิกิริยาเคมี

ในการคำนวณความถี่ของการเข้าชนกันของโมเลกุล เราจะต้องสร้างแบบจำลองโดยสมมติให้โมเลกุลมีรูปร่างเป็นทรงกลมแข็งซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลางแน่นอนเท่ากับ σ และโมเลกุลเหล่านั้นไม่มีแรงดึงดูดต่อกัน การชนกันของโมเลกุลหมายถึงการแตะกันของผิวทรงกลม

การชนกันระหว่างโมเลกุลที่มีขนาดเท่ากัน

สมมติให้โมเลกุล A ซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลาง σ เคลื่อนที่ด้วยความเร็วเฉลี่ย \bar{c} ในทรงกระบอกที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางเท่ากับ 2σ โมเลกุล A จะเคลื่อนที่เข้าชนกับโมเลกุลอื่น ๆ ที่มีขนาดเท่ากันที่หยุดนิ่ง ถ้าระยะระหว่างจุดศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสองมีค่าไม่มากไปกว่า σ แล้ว เราจะถือว่าโมเลกุลทั้งสองเข้าชนกัน 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 โมเลกุลที่อยู่ในหนึ่งหน่วยปริมาตรของทรงกระบอกคือ

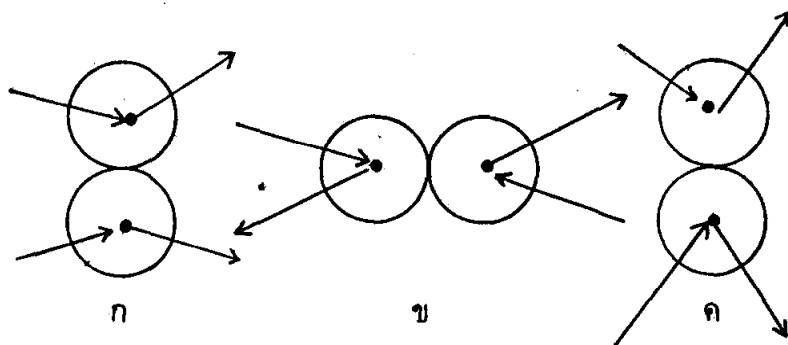
$$Z_A = N \pi\sigma^2\bar{u} \quad \dots\dots\dots(2.82)$$

เมื่อ Z_A เป็นจำนวนครั้งของการเข้าชนต่อวินาทีหรือเป็นความถี่ของการเข้าชนของโมเลกุล A ที่ไปชน N โมเลกุลภายในภาชนะ

N เป็นจำนวนโมเลกุลต่อปริมาตร ซึ่งเท่ากับ N/V

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

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



รูปที่ (2.13) การชนกันระหว่างโมเลกุลแบบต่าง 9

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

จากรูปจะเห็นว่า การชนกันระหว่างโมเลกุลที่มีความเร็ว \bar{u} จะมีได้ 3 แบบ แต่เราจะเลือกการชนกันในแนวตั้งฉาก (แบบ ค) เพราะเป็นแบบที่การชนทั้งสองแบบซึ่งมีความเร็วสัมพัทธ์เฉลี่ย (\bar{u}_p) เท่ากับ $\sqrt{2}\bar{u}$ เมื่อแทนค่าในสมการ (2.83) จะได้สมการใหม่คือ

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

สมการนี้จะแสดงถึงความถี่ของการชนกันระหว่างโมเลกุล A ที่เคลื่อนที่ไปชน N โมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่อยู่ในภาชนะหนึ่งหน่วยปริมาตรภายใน 1 วินาที

แต่ถ้าคิดการเข้าชนกันของโมเลกุลทั้งหมดในหนึ่งหน่วยปริมาตรภายในเวลา 1 วินาที จะให้ความถี่ของการเข้าชนกันคือ

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

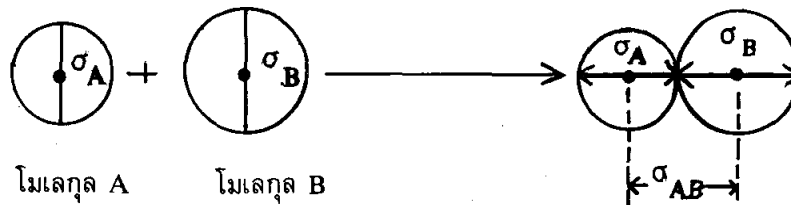
จากสมการ (2.85) ที่หารด้วย $\frac{1}{2}$ เพราะว่ป้องกันการนับซ้ำของการเข้าชนกันระหว่างโมเลกุลคู่หนึ่ง ๆ เช่น โมเลกุล A_1 ไปชน A_2 และโมเลกุล A_2 ไปชน A_1 จะนับได้ 2 ครั้ง ความจริงแล้วทั้งโมเลกุล A_1 และ A_2 ต่างก็เคลื่อนที่เข้ามาชนกันซึ่งนับการเข้าชนกันได้ 1 ครั้ง

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 จะต้องมึระยะระหว่างจุดศูนย์กลางทั้งสองโมเลกุลไม่น้อยกว่า σ_{AB} หรือเท่ากับ $\frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$ ดังรูปที่ (2.14)



โมเลกุล A โมเลกุล B

รูปที่ (2.14) แสดงการชนกันระหว่างโมเลกุลที่มีขนาดต่างกัน

ถ้าคิด 1 โมเลกุลของ A เคลื่อนที่เข้าชนโมเลกุล B ซึ่งมีจำนวนโมเลกุลเท่ากับ N_B จะได้ความถี่ของการชนดังนี้

$$Z_A = \pi \sigma_{AB}^2 \bar{u}_{AB} N_B^* \quad \dots\dots\dots(2.86)$$

แต่ถ้าคิด 1 โมเลกุลของ B เคลื่อนที่เข้าชนโมเลกุล A ที่มีจำนวนโมเลกุลอยู่เท่ากับ N_A จะได้ว่า

$$Z_B = \pi \sigma_{AB}^2 \bar{u}_{AB} N_A^* \quad \dots\dots\dots(2.87)$$

เมื่อพิจารณาการเข้าชนกันระหว่างโมเลกุล A และ B จะได้ความถี่ของการเข้าชนของโมเลกุลทั้งหมดคือ

$$Z_{AB} = Z_A N_A^*$$

$$\therefore Z_{AB} = N_A^* N_B^* \pi \sigma_{AB}^2 \bar{u}_{AB} \quad \dots\dots\dots(2.88)$$

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

= 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} = มวลลด (reduce mass)

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

ระยะอิสระเฉลี่ย (Mean free path)

ระยะอิสระเฉลี่ย หมายถึง ระยะทางเฉลี่ยที่โมเลกุลเคลื่อนที่ในระหว่างการเข้าชนกันในห้องหนึ่ง หน่วยเวลาหารด้วยจำนวนครั้งเฉลี่ยของการชนในหนึ่งหน่วยเวลา หรือพูดอีกนัยหนึ่งได้ว่า เป็น ระยะทางเฉลี่ยที่โมเลกุลเคลื่อนที่ในระหว่างการเข้าชน 2 ครั้งที่อยู่ติดกัน สัญลักษณ์ที่ใช้แทน ระยะอิสระเฉลี่ยคือ λ ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

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

เมื่อ \bar{u} เป็นความเร็วเฉลี่ยที่โมเลกุลเคลื่อนที่ในระหว่างการเข้าชนกันใน 1 วินาที

Z เป็นความถี่ของการชนสำหรับหนึ่งโมเลกุลที่ไปชนโมเลกุลอื่น ๆ ที่มีอยู่ในภาชนะ นั้น ๆ

ดังนั้น ระยะอิสระเฉลี่ยสำหรับโมเลกุลที่เหมือนกัน จะได้ว่า

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

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

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

ในกรณี λ สำหรับโมเลกุลที่ไม่เหมือนกัน จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

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

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

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

ในทำนองเดียวกัน

$$\lambda_{B \rightarrow A} = \frac{\bar{v}_B}{Z_{AB}} \dots\dots\dots (2.97)$$

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

เมื่อเปรียบเทียบกับสมการ (2.96) กับ (2.98) จะได้ว่า

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

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

ลองพิจารณาผลของความดันที่มีต่อระยะอิสระเฉลี่ยในกรณีของโมเลกุลที่เหมือนกัน

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

ถ้าพิจารณาก๊าซอุดมคติ จะได้ว่า $PV = nRT$

$$= NRT/N_0$$

$$\dots PV = NkT \dots\dots\dots (2.100)$$

เมื่อ $n = N/N_0$,

$$k = R/N_0$$

และ N เป็นจำนวนโมเลกุล

เพราะฉะนั้นจากสมการ (2.100) จะได้ว่า

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

เนื่องจาก $N^* = N/V$

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

เมื่อแทนค่าในสมการ (2.94) จะได้ว่า

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

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

สำหรับ ก๊าซ $\lambda > \sigma$ เพราะโมเลกุลอยู่ห่างกัน
 ของเหลว $\lambda \approx \sigma$ เพราะโมเลกุลอยู่ใกล้กัน
 ของแข็ง $\lambda < \sigma$ เพราะโมเลกุลอยู่ชิดกันมาก

ตัวอย่างที่ 2.5 จงคำนวณระยะอิสระเฉลี่ยและจำนวนของการชน (number of collisions) ต่อวินาทีใน 1 ซม³ ของออกซิเจนในปอดที่อุณหภูมิของร่างกาย 37°C และความดัน 1 บรรยากาศ กำหนดให้ออกซิเจนมีรัศมีเท่ากับ 1.81 Å

วิธีทำ จากโจทย์กำหนดให้คำนวณจำนวนของการชนกันของออกซิเจนในปอด ซึ่งหมายถึงให้หาความถี่ของการชนกันระหว่างโมเลกุลของออกซิเจนที่เหมือนกันนั่นเอง

$$\text{จากสูตร } Z_{AA} = \sqrt{2} N^* \sigma^2 \bar{v}$$

ก่อนอื่นต้องหาจำนวนโมเลกุลของออกซิเจน (N) ต่อหน่วยปริมาตร โดยสมมติให้ออกซิเจนมีพฤติกรรมเป็นก๊าซอุดมคติ ซึ่งคำนวณได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{เนื่องจาก } N^* &= \frac{N}{V} \\ &= \frac{PN_0}{RT} \quad (\text{เมื่อ } N^* \text{ เป็นจำนวนโมเลกุลต่อหน่วยปริมาตร)} \\ &= \frac{(1 \text{ atm})(6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(82.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(310.15\text{K})} \\ &= 2.3665 \times 10^{19} \text{ per cm}^3 \end{aligned}$$

หาความเร็วเฉลี่ย \bar{u} ของออกซิเจนที่เคลื่อนที่เข้าชนกัน

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

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

$$\begin{aligned} Z_{AA} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (3.143)(2 \times 1.81 \times 10^{-8}\text{cm})^2 (4.5289 \times 10^4 \text{ cm/s})(2.3665 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3})^2 \\ &= 7.38785 \times 10^{28} \text{ collision/sec.cm}^3 \end{aligned}$$

\therefore จำนวนของการชนกันของออกซิเจนเท่ากับ 7.38785×10^{28} ครั้ง/วินาที .ซม³

สำหรับการคำนวณระยะอิสระเฉลี่ย

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

\therefore ระยะอิสระเฉลี่ยเท่ากับ 7.2558×10^{-8} เมตร

2.10 การเข้าชนผนังของโมเลกุล (Collision of Molecules with a wall)

การศึกษาอัตราเร็วของโมเลกุลที่เข้าชนกับผนังราบนั้น จะพิจารณาจากทฤษฎีจลน์ โมเลกุลของก๊าซในกรณีของการกระจายความเร็ว เนื่องจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลก๊าซไม่มีระเบียบ แต่การเคลื่อนที่ของโมเลกุลในทิศทางใด ๆ (แกน X Y หรือ Z) จะเหมือนกัน ดังนั้นเราจะเลือกแนวแกน X เป็นทิศทางการเข้าชนผนัง

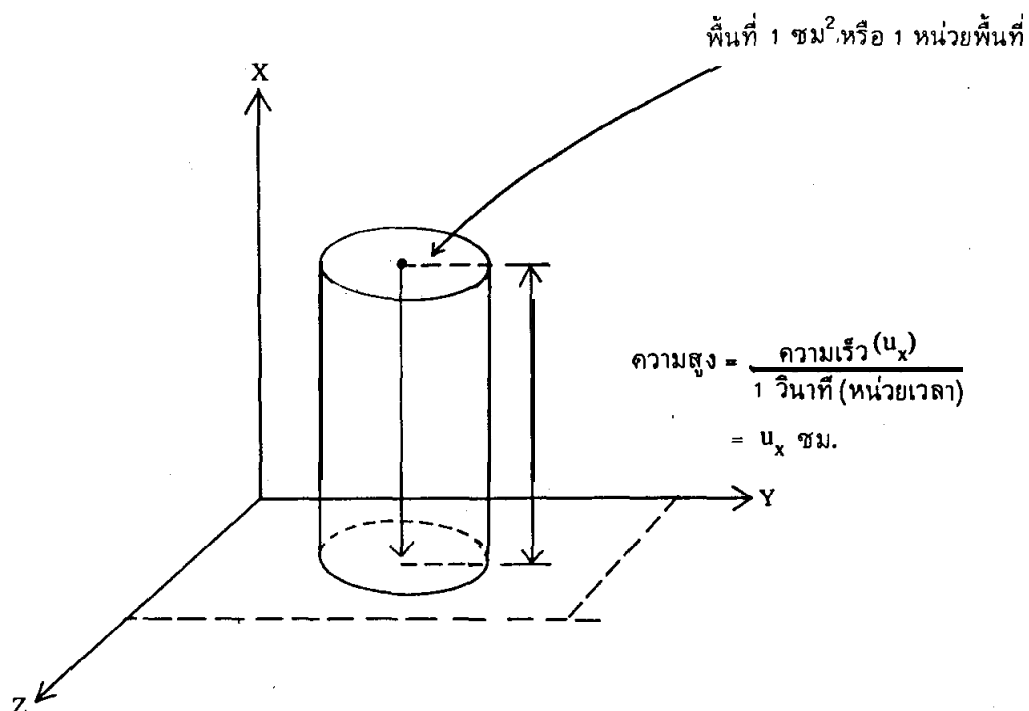
จากกฎการกระจายความเร็วของโมเลกุลในแนวแกน x ซึ่งมีความเร็วในช่วง $u_x \rightarrow u_x + du_x$ จะเขียนเป็นสมการได้ว่า (จากสมการ (2.46))

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

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

N เป็นจำนวนโมเลกุลทั้งหมดในภาชนะ

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



รูปที่ (2.15) โมเลกุลในรูปทรงกระบอกที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว u_x เข้าชนพื้นที่ราบในพื้นระนาบ yz

พิจารณาจากรูป ถ้าจำนวนโมเลกุลที่เข้าชนผนังราบ YZ (หนึ่งหน่วยพื้นที่) ภายในเวลา 1 วินาที ด้วยความเร็วในช่วง u_x ถึง $u_x + du_x$ จะเท่ากับจำนวนโมเลกุลทั้งหมดที่อยู่ในรูปทรงกระบอกที่ตั้งฉากกับผนังราบ YZ ที่มีพื้นที่หน้าตัดเท่ากับ 1 ซม.² และมีความสูงเท่ากับ u_x ซม. ซึ่งสามารถเขียน

ความสัมพันธ์ดังกล่าวให้อยู่ในรูปสมการได้คือ

$$dN(w) = N^* \frac{dN(u_x)}{N} \cdot u_x \quad \dots\dots\dots(2.103)$$

เมื่อ $dN(w)$ คือ จำนวนโมเลกุลที่เข้าชนผนังราบภายใน 1 วินาที

N^* คือ จำนวนโมเลกุลในปริมาตร 1 ซม.³

ในกรณีนี้ u_x คือ ปริมาตรของรูปทรงกระบอก ซึ่งเท่ากับพื้นที่หน้าตัด (1 ซม.²)

คูณด้วยความสูง (u_x)

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

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

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

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

อินทิเกรตสมการจะได้

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

$$\begin{aligned} N(w) &= N^* \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} (kT/m) \\ &= N^* \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(2.106)$$

$$\begin{aligned} \text{หรือ} &= N^* \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \\ &= \frac{N^*}{4} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(2.107)$$

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

เมื่อ $N(w)$ เป็นจำนวนโมเลกุลที่เข้าชนผนังราบ หรือเรียกว่าอัตราเร็วของการเข้าชน (rate of bombard)

N^* เป็นจำนวนโมเลกุลทั้งหมดต่อหน่วยปริมาตร

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

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

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

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

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

ตัวอย่างที่ 2.6 จงคำนวณหาความถี่ของการชนกับผนังภาชนะ เมื่อภาชนะใบนั้นบรรจุก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 300 K และมีความดัน 1 บรรยากาศ กำหนดให้ น้ำหนักโมเลกุลของไนโตรเจน = 28

วิธีทำ

จากสูตร $N^* = \frac{PN_o}{RT}$

$$= \frac{(1 \text{ atm})(6.023 \times 10^{23} \text{ per mol})}{(0.0821 \text{ liter.atm/K.mol})(300 \text{ K})}$$

$$= 2.445 \times 10^{22} \text{ per.liter}$$

$$\therefore N^* = 2.445 \times 10^{25} \text{ per.m}^3$$

ต่อมาหาค่าความเร็วเฉลี่ยของก๊าซไนโตรเจนได้ โดยใช้สูตร

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

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

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

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

$$= \frac{1}{4} (2.445 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})(476.18 \text{ m/s})$$

$$= 2.911 \times 10^{27} \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

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

2.11 ปรากฏการณ์การส่งผ่าน (Transport Phenomena)

ปรากฏการณ์การส่งผ่านจะเกิดขึ้นเมื่อระบบไม่อยู่ในสภาวะสมดุล ถ้าระบบไม่อยู่ในสมดุล 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) ซึ่งจะแปรผันโดยตรงกับความแตกต่างของสมบัติ (property) นั้นต่อระยะทาง (หน่วยความยาว) เราเรียกการเปลี่ยนแปลงนี้ว่า เกรเดียนต์ (gradient) ซึ่งเป็นภาษาทางคณิตศาสตร์เมื่อกำหนดให้แกน z เป็นทิศของการไหลเราเขียนเป็นกฎทั่ว ๆ ไปของการส่งผ่านได้ว่า

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

เมื่อ $J(z)$ เป็นฟลักซ์ (flux) คือจำนวนของการส่งผ่านต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลา

$-B$ เป็นค่าคงที่

dY^*/dz เป็นเกรเดียนต์ของ Y^* ตามแนวแกน z เมื่อ Y^* เป็นสมบัติซึ่งอาจเป็นอุณหภูมิ ความดัน ความเร็วและความเข้มข้น เป็นต้น

สำหรับเครื่องหมายลบ จะแสดงถึงทิศทางการไหลซึ่งย้อนกับการเพิ่มขึ้นของเกรเดียนต์

ตัวอย่าง สมการของการส่งผ่านสำหรับปรากฏการณ์ต่าง ๆ

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

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

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

เมื่อ η เป็นสัมประสิทธิ์ของความหนืด (the viscosity coefficient)

D เป็นสัมประสิทธิ์ของการแพร่ (the diffusion coefficient)

K เป็นสัมประสิทธิ์ของการนำความร้อน (the thermal conductivity coefficient)

ก. สมการทั่วไปของการส่งผ่าน (The General Equation for Transport)

ถ้ามีการส่งผ่านสมบัติ จำนวนของการส่งผ่านต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลาจะมีค่าเท่ากับ จำนวนโมเลกุลที่เคลื่อนที่ผ่านหน่วยพื้นที่ในหนึ่งหน่วยเวลาคูณด้วยจำนวนสมบัติที่โมเลกุลแต่ละตัวนำมา เราสามารถเขียนเป็นสมการของการส่งผ่านใด ๆ ได้คือ

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

เมื่อ $J(z)$ คือจำนวนของการส่งผ่านต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลา

Y^* คือจำนวนสมบัติที่โมเลกุลแต่ละตัวนำมา

$N(w)$ คือ จำนวนโมเลกุลที่เคลื่อนที่ผ่าน (เข้าชนผนังหรือโมเลกุล) หน่วยพื้นที่ในหนึ่งหน่วยเวลา หรือเขียนความสัมพันธ์เป็นสมการได้คือ

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

เมื่อ N^* เป็นจำนวนโมเลกุลทั้งหมดต่อปริมาตร

\bar{u} เป็นความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุล

ข. การนำความร้อน (Thermal Conductivity)

ถ้ามีแผ่นโลหะ 2 แผ่นที่วางขนานกันในแนวราบ XY กำหนดให้แผ่นโลหะที่อยู่ชั้นบนมีอุณหภูมิสูงกว่าแผ่นโลหะที่วางอยู่ชั้นล่าง แผ่นโลหะทั้งสองวางห่างกันเท่ากับ Z ในเวลาต่อมาจะเกิดการส่งผ่านความร้อนจากแผ่นโลหะบนมายังแผ่นโลหะล่างที่อยู่ถัดลงมาด้วยอัตราเร็วของการส่งผ่านความร้อนที่คงที่ ซึ่งเป็นผลมาจากโมเลกุลในชั้นบนมีพลังงานความร้อนสูงกว่าโมเลกุลในชั้นล่าง ดังนั้นโมเลกุลในชั้นบนจะเคลื่อนที่ลงมาชนโมเลกุลในชั้นล่างและมีการส่งผ่านความร้อนให้แก่กัน

ในการคำนวณความร้อนสุทธิที่ไหลผ่าน 1 หน่วยพื้นที่ภายใน 1 หน่วยเวลา เราจะสมมติว่ามีจำนวนแผ่นของโลหะอยู่มากมายในแนวราบ XY ที่วางขนานกันอยู่และแผ่นบนสุดจะมีอุณหภูมิสูงกว่าแผ่นล่างที่อยู่ถัดลงมาเพียงเล็กน้อย การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิกับความสูง เราสามารถเขียนความสัมพันธ์เป็นสมการได้คือ

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

จากสมการ (2.115) กำหนดให้ แผ่นโลหะที่อยู่ล่างสุดวางที่ตำแหน่ง $Z = 0$ และมีอุณหภูมิ T_0 ส่วนแผ่นโลหะที่อยู่บนสุดวางที่ตำแหน่ง $Z = Z$ และมีอุณหภูมิ T สำหรับเกรเดียนต์ (dT/dz) จะมีค่าคงที่ เราสามารถหาความสัมพันธ์ของอุณหภูมิของแผ่นโลหะกับความสูง Z ได้คือ

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

เนื่องจากจำนวนความร้อนหาได้จากสมการ $q = mcT$ (2.117)

เมื่อแทนค่า T ในสมการ (2.117) ด้วยสมการ (2.116) จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\text{จำนวนความร้อน (ที่อุณหภูมิ } T \text{ และความสูง } Z) = mc \left[T_0 + \left(\frac{dT}{dZ} \right) Z \right]$$

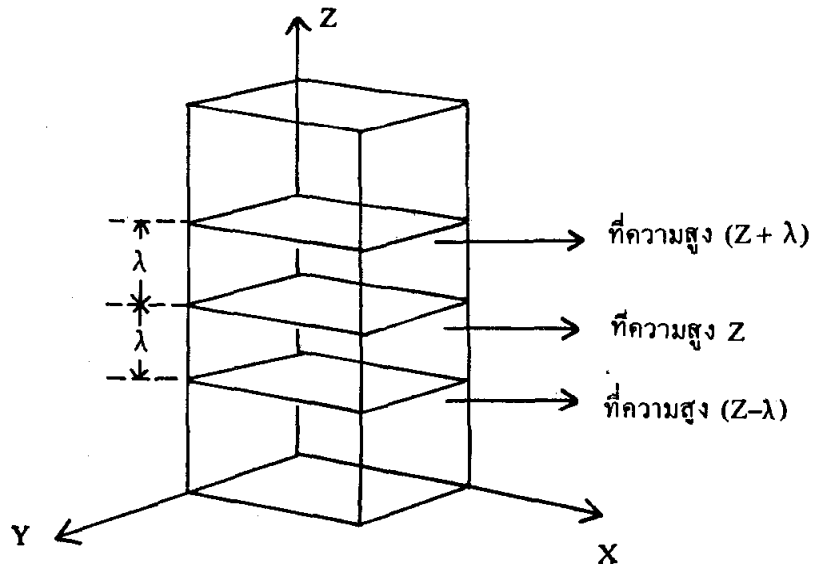
$$\therefore Y^* = mcT_0 + \left[\frac{d(mcT)}{dZ} \right] Z \text{(2.118)}$$

$$\text{หรือเขียนเป็นสมการทั่วไปได้เป็น } Y^* = Y_0^* + \left[\frac{dY^*}{dZ} \right] Z \text{(2.119)}$$

เมื่อ Y^* คือสมบัติที่ความสูงใด ๆ ($Z = Z$)

Y_0^* คือสมบัติที่ความสูงต่ำสุด ($Z = 0$)

เมื่อพิจารณาถึงจำนวนความร้อนที่ส่งผ่านต่อหน่วยพื้นที่ในแนวราบ XY ภายใน 1 หน่วยเวลาที่ความสูง Z ดังรูปที่ (2.16)



รูปที่ (2.16) โมเลกุลในชั้นต่าง ๆ อยู่ห่างกันเท่ากับ λ ตามแนวแกน Z

จากรูป เรากำหนดให้โมเลกุลในชั้นต่าง ๆ อยู่ห่างกันเท่ากับระยะอิสระเฉลี่ย λ ที่โมเลกุลจะเข้าชนกันได้ ถ้าพิจารณาโมเลกุลในชั้นที่สูง Z เมื่อโมเลกุลมีการเคลื่อนที่จากความสูง $Z + \lambda \rightarrow Z$ และจากความสูง $Z - \lambda \rightarrow Z$ จะเกิดการส่งผ่านความร้อนเมื่อโมเลกุลมาชนกันที่ความสูง 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

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

∴ จำนวนความร้อนที่ส่งผ่าน (การไหลของความร้อน) คือ

$$J(z) = E\uparrow - E\downarrow \quad \dots\dots\dots(2.120)$$

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

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

$$\therefore N(w)_{z-\lambda} = N(w)_{z+\lambda} \quad \dots\dots\dots(2.121)$$

ดังนั้นสมการ (2.120) จะเปลี่ยนมาเป็น

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

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

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

เมื่อเปรียบเทียบสมการ (2.122) กับสมการ (2.113) จะได้ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์คือ

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

$$= \frac{1}{2} \bar{u} c \lambda d \quad \dots\dots\dots(2.124)$$

กำหนดให้ m เป็นมวลของโมเลกุล

c เป็นความร้อนจำเพาะ

d เป็นความหนาแน่น มีค่าเท่ากับ mN^*

พิจารณาสมการ (2.122) เราสามารถเขียนเป็นสมการทั่ว ๆ ไปของการส่งผ่านได้คือ

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

เมื่อ $J(z)$ เป็นฟลักซ์ คือเป็นการไหลของสมบัติต่อหน่วยเวลาต่อหน่วยพื้นที่

N^* เป็นจำนวนโมเลกุลทั้งหมดต่อปริมาตร

\bar{u} เป็นความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลในการเคลื่อนที่เข้าชนกัน

λ' คือระยะอิสระเฉลี่ย

CH 243 (dY^*/dZ) เป็นเกรเดียนต์ของ Y^* ตามแกน Z

ก. ความหนืด (Viscosity)

ความหนืดเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากระบบไม่อยู่ในสภาวะสมดุลของความเร็ว จะมีการส่งผ่านโมเมนตัมจากบริเวณที่มีความเร็วสูงไปสู่บริเวณที่มีความเร็วต่ำกว่า สำหรับปรากฏการณ์ของความหนืด ได้แสดงไว้ในสมการ (2.111) คือ

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

เมื่อ $J(z)$ เป็นการไหลของโมเมนตัมต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลา
 η เป็นสัมประสิทธิ์ของความหนืด
 $\frac{du}{dz}$ เป็นเกรเดียนต์ของความเร็ว

จากสมการของการส่งผ่าน คือ

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

ในกรณีของความหนืด สมบัติ Y^* คือโมเมนตัม (μ) เมื่อแทนค่าลงในสมการ (2.125) และมวลของโมเลกุล (m) คงที่ จะได้ความสัมพันธ์คือ

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

เมื่อเปรียบเทียบกับสมการ (2.111) จะได้สัมประสิทธิ์ของความหนืดคือ

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

$$\text{หรือ} = \frac{1}{2} \bar{u} \lambda d \dots\dots\dots(2.128)$$

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

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

สมการนี้สำหรับก๊าซอุดมคติ ซึ่ง η จะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิ

ง. การแพร่ (Diffusion)

การแพร่เป็นขบวนการที่โมเลกุลเคลื่อนที่อย่างไม่ทิศทางไปตามบริเวณต่าง ๆ ด้วยพลังงานจลน์ที่มีอยู่ในโมเลกุลนั้น ซึ่งการเคลื่อนที่ของโมเลกุลจะมีทิศทางจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปสู่บริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ

สมการสำหรับปรากฏการณ์ของการแพร่ ได้แสดงไว้ในสมการ (2.112) คือ

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

เมื่อ $J(z)$ เป็นจำนวนโมเลกุลสุทธิที่เคลื่อนที่ผ่านหนึ่งหน่วยพื้นที่ภายในหนึ่งหน่วยเวลา

D เป็นสัมประสิทธิ์ของการแพร่

dN/dz เป็นเกรเดียนต์ของความเข้มข้น

และ N เป็นจำนวนโมเลกุลที่เคลื่อนที่

จากสมการทั่ว ๆ ไปของการส่งผ่าน (สมการ(2.125))ที่ได้จากทฤษฎีจลน์โมเลกุลของก๊าซ
คือ

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

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

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

เปรียบเทียบสมการ (2.112) กับ (2.130) จะได้

$$D = \frac{1}{2} \bar{u} \lambda \dots\dots\dots (2.131)$$

แทนค่า $\bar{u} = (8 kT/\pi m)^{1/2}$

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

สมการ (2.132) จะแสดงให้เห็นว่า D จะแปรผกผันกับมวลของโมเลกุล

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

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

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

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

เมื่อเปรียบเทียบจะได้ผลลัพธ์คือ

$$k = \eta c \quad \dots\dots\dots(2.133)$$

$$= Ddc \quad \dots\dots\dots(2.134)$$

$$\eta = Dd \quad \dots\dots\dots(2.135)$$

หมายเหตุ สัมประสิทธิ์ของค่าต่าง ๆ จะใช้ได้ดีพอควรในกรณีที่มีความดันต่ำมาก ๆ และ เกรเดียนต์จะต้องมีค่าไม่มากนัก นั่นคือ ก๊าซอยู่ในสภาวะที่ใกล้สมดุล

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

ก๊าซ	ระยะอิสระเฉลี่ย λ (m) ($\times 10^9$)	ความหนืด η (kg/m.s) ($\times 10^6$)	การนำความร้อน K (J/K.m.s.) ($\times 10^3$)	ความร้อนจำเพาะ c (J/K.kg) ($\times 10^{-3}$)	$\eta c / K$
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 จงคำนวณพลังงานจลน์ของ 1 โมล ก๊าซอุดมคติ ที่อุณหภูมิ 0°ซ พร้อมทั้งคำนวณค่า C_p , C_v ของก๊าซอุดมคตินั้น
- 2.2 จงคำนวณหา \bar{u} , u_{rms} และ α ของก๊าซออกซิเจนที่ 300 K และ 500 K แล้วเปรียบเทียบกับค่าของ ก๊าซไฮโดรเจน
- 2.3 (ก) จงเปรียบเทียบความเร็วเฉลี่ย (\bar{u}) ของออกซิเจนโมเลกุลกับโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์
(ข) เปรียบเทียบพลังงานจลน์เฉลี่ยของสารทั้งสองในข้อ (ก)
- 2.4 (ก) จงคำนวณพลังงานจลน์ในหน่วยโมลของก๊าซชนิดหนึ่งที่อุณหภูมิ 300 K และ 500 K
(ข) จงคำนวณพลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลก๊าซที่อุณหภูมิ 300 K
(ค) จงคำนวณอุณหภูมิในการเคลื่อนที่ของก๊าซอุดมคติซึ่งได้พลังงานจลน์เท่ากับ 20 กิโลจูล/โมล
- 2.5 ถ้าความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลก๊าซมีค่าเท่ากับ 400 เมตรต่อวินาทีที่อุณหภูมิ 40°ซ จงหาน้ำหนักโมเลกุลและความเร็วเฉลี่ยของก๊าซดังกล่าวที่อุณหภูมิ 0°ซ
- 2.6 จงคำนวณอุณหภูมิที่ทำให้ความเร็วของโมเลกุลก๊าซไฮโดรเจนมีค่าเท่ากับความเร็วของโมเลกุล ก๊าซไนโตรเจนที่ 300 K
- 2.7 สำหรับก๊าซไนโตรเจนที่ 77 K และความดัน 0.1 บรรยากาศ จงคำนวณ
(ก) ความเร็วเฉลี่ย
(ข) จำนวนโมเลกุลของไนโตรเจนต่อตารางเมตรต่อวินาทีที่เข้าชนผิวราบ
- 2.8 จงคำนวณหาพลังงานเฉลี่ยและความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่และที่อุณหภูมิ T ของโมเลกุลต่อไปนี้
(ก) $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$
(ข) SO_2
- 2.9 (ก) จงพิสูจน์ให้เห็นว่าความดันมากจะทำให้ระยะอิสระเฉลี่ย (mean free path) ของก๊าซสั้นเมื่อ อุณหภูมิคงที่
(ข) จงคำนวณระยะอิสระเฉลี่ยของก๊าซไนโตรเจนในหน่วย Å ที่ความดันบรรยากาศและ อุณหภูมิ 25°ซ
- 2.10 จงคำนวณความถี่ของการเข้าชนกับผนังภาชนะของก๊าซออกซิเจนที่ 25°ซ และความดัน 760 ทอรร

- 2.11 เมื่อพิจารณาการชนของก๊าซไนโตรเจนที่ความดัน 1 บรรยากาศและ 25°C จงคำนวณค่า λ , Z_1 และ Z_{11} เมื่อกำหนดให้เส้นผ่าศูนย์กลางของไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 3.74×10^{-10} เมตร
- 2.12 จงประมาณค่าความถี่ของการเข้าชนกันของก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ 25°C กำหนดให้ค่า σ_{H_2} และ σ_{O_2} เท่ากับ 2.73Å และ 3.57Å ตามลำดับ และให้ความดันของก๊าซแต่ละชนิดเป็น 1 บรรยากาศ
- 2.13 เมื่อสัมประสิทธิ์ความหนืดของก๊าซคลอรีน (Cl_2) ที่ความดัน 1 บรรยากาศและอุณหภูมิ 20°C มีค่าเท่ากับ 147.0 ไมโครพอยส์ จงคำนวณเส้นผ่าศูนย์กลางของก๊าซคลอรีน