

บทที่ 6

ทฤษฎีจลน์ของกําช

โมเลกุลของกําชเคลื่อนไหวด้วยความเร็วสูงมากอยู่ในขอบเขตหรือภาชนะที่จำกัดให้อยู่ ถ้าเราลดขนาดของภาชนะที่บรรจุกําชให้เล็กลง โมเลกุลของกําชจำนวนเดิมก็ยังคงเคลื่อนไหวด้วยความเร็วสูงเช่นเดิม แต่มีการกระทบกันบ่อยครั้งขึ้น เพราะมันอยู่กันอย่างแออัด และขณะเดียวกันก็จะวิงชنانภาชนะที่บรรจุอยู่ด้วย เป็นการเหลือวิสัยที่จะวัดความเร็วว่าแต่ละโมเลกุลของกําชวิ่งเร็วเท่าใดหรือชนกันไครกี่ครั้ง แต่เรามีทางคิดคะเนได้ว่ากําชจำนวนนั้นจะแสดงผลอย่างไร โดยการคำนวณจากความกดดัน อุณหภูมิ และปริมาตรของกําชโดยอาศัยวิชาสถิติเข้าช่วยได้ จึงเรียกทฤษฎีที่ใช้การคำนวณดังกล่าวว่า ทฤษฎีจลน์ของกําช (kinetic theory of gas)

ความกดดันของกําชที่วัดได้นั้นเกิดขึ้นจากโมเลกุลของกําชวิ่งเข้าชนภาชนะอย่างนับครั้งไม่ถ้วน ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นพลังงานความร้อนจะถ่ายเทไปสู่โมเลกุลของกําช จะทำให้โมเลกุลของกําชมีความเร็วมากขึ้น ก็จะชนภาชนะแรงขึ้นซึ่งนำไปสู่การเพิ่มความกดดันในภาชนะนั้น ๆ ดังนั้นจึงมีผู้กล่าวว่า ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้น ความกดดันของกําชก็เพิ่มขึ้นด้วย

การเคลื่อนไหวของโมเลกุลไม่มีทิศทางจำกัด เพราะโมเลกุลของมันอยู่ห่างเกินกว่าที่จะดึงดูดกันได้ ดังนั้นเราจึงสามารถอัดกําชได้ ซึ่งหมายถึงการลดช่องว่างระหว่างโมเลกุลของมันให้น้อยลง เราจึงอัดกําชให้มีปริมาตรเล็กลงได้

6.1 สมมติฐานเบื้องต้น (basic assumption)

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่เริ่มจากการพิจารณาองค์ประกอบของระบบ โดยเราทราบว่าสารต่าง ๆ ประกอบด้วยโมเลกุล และโมเลกุลเหล่านี้มีการเคลื่อนไหวภายใต้กฎเกณฑ์ทางกลศาสตร์ ถ้าเรารวมผลของโมเลกุลทั้งหมดในระบบออกมา ก็จะทราบพฤติกรรมหรือการเปลี่ยนแปลงของระบบนั้นได้ ทฤษฎีจลน์ของกําชจะกล่าวถึงกําชอุดมคติ เพราะระบบดังกล่าวโมเลกุลมีการเคลื่อนไหวเป็นเส้นตรง การพิจารณาจะค่อนข้างง่ายกว่าของเหลวและของแข็ง ในการสมการสภาวะของกําชอุดมคติ เราจะพิจารณาระบบที่ประกอบด้วยโมเลกุล จึงต้องทราบสมมติฐานเบื้องต้นเสียก่อน ซึ่งมีดังนี้

1. ปริมาตรใดๆ (finite volume) ที่สามารถวัดได้ จะมีโมเลกุลของก๊าซอยู่เป็นจำนวนมากราย สมมติฐานนี้ใช้ได้จากการพิจารณาผลของการทดลองที่ภาวะมาตรฐาน (standard condition) คือ ก๊าซ 1 กิโลกรัมโมล มีปริมาตร 22.4 ลูกบาศก์เมตร จะมี Avogadro's number (N_0) เท่ากับ 6.03×10^{26} ดังนั้น ก๊าซ 1 ลูกบาศก์เมตร จะมีโมเลกุล 3×10^{25} โมเลกุล 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร มี 3×10^{19} โมเลกุล และ 1 ลูกบาศก์มิลลิเมตร มี 3×10^{16} โมเลกุล

2. โมเลกุลของก๊าซอยู่ห่างไกลกันมากเมื่อเทียบกับขนาดของมัน และอยู่ในสภาวะของการเคลื่อนที่อย่างต่อเนื่อง เส้นผ่าศูนย์กลางของโมเลกุล (ให้มีรูปเป็นทรงกลม) มีค่าประมาณ $(2 - 3) \times 10^{-10}$ เมตร ที่ภาวะมาตรฐาน (STP) ถ้าแบ่งปริมาตร (one molar volume) ออกเป็นส่วนเล็ก ๆ ซึ่งแต่ละส่วนจะมีรูปร่างเป็นลูกบาศก์ (cubical cell) และแต่ละส่วนนั้นมีโมเลกุลอยู่หนึ่งโมเลกุล ปริมาตรของส่วนเล็ก ๆ คือ $1/(3 \times 10^{25})$ หรือประมาณ 30×10^{-27} ลูกบาศก์เมตร ซึ่งจะได้ความยาวแต่ละด้านประมาณ 3×10^{-9} เมตร หมายความว่า โมเลกุลอยู่ห่างกันเป็นระยะทางประมาณ 10 เท่าของเส้นผ่าศูนย์กลางของมัน

3. โมเลกุลไม่สั่งแรงกระทำต่อกัน ยกเว้นเมื่อมันชนกัน การชนกันจะเกิดระหว่าง โมเลกุลกับโมเลกุลอื่น ๆ หรือโมเลกุลชนกับผนังของภาชนะ และเมื่อมีแรงจากภายนอก โมเลกุลจะเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง

4. การชนกันระหว่างโมเลกุลด้วยกันหรือโมเลกุลชนกับผนังเป็นแบบยืดหยุ่น อย่างสมบูรณ์ (elastic collision) พลังงานจลน์หรือโมเมนตัมทั้งก่อนชนและหลังชนเท่ากัน เรายกตัวผนังของภาชนะเรียนมาก ดังนั้นเมื่อโมเลกุลชนกับผนังแล้ว ความเร็วของมัน ไม่เปลี่ยน ยังคงเดิม

5. เมื่อมีแรงจากภายนอก โมเลกุลจะกระจายอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งภาชนะ ให้ n เป็นจำนวนโมเลกุลทั้งหมดของก๊าซที่อยู่ในภาชนะที่มีปริมาตร V และ n คือค่าเฉลี่ย ของจำนวนโมเลกุลต่อหน่วยปริมาตร จะได้

$$n = \frac{N}{V} \quad \text{โมเลกุล/ปริมาตร}$$

โดยสมมติฐานนี้ ถ้าโมเลกุลมีการกระจายอย่างสม่ำเสมอ จะได้จำนวนโมเลกุล dN อยู่ในภาชนะที่มีปริมาตรเล็ก ๆ dV ดังนี้

$$dN = n dV$$

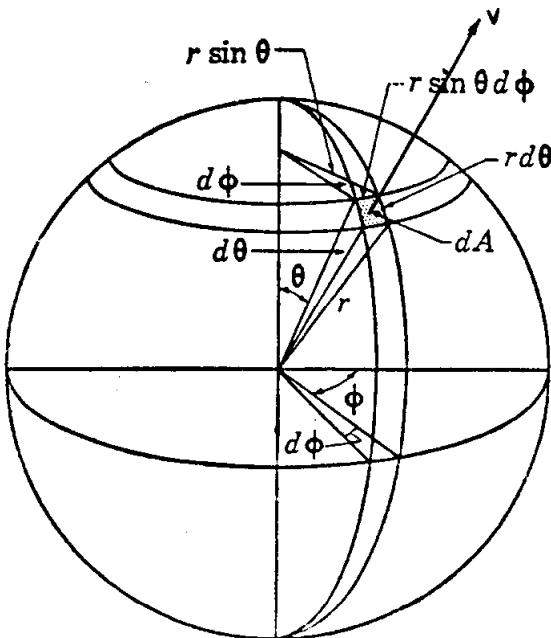
อย่างไรก็ตามสมการข้างบนนี้ยังไม่ค่อยถูกต้องนัก ถ้าหากว่าปริมาตร dV เล็กมากเกินไปจนโมเลกุลไม่สามารถจะอยู่ได้ dV จึงต้องพิจารณาให้มีขนาดใหญ่พอที่โมเลกุลจะมีความหนาแน่นไม่ต่างไปจากค่าเฉลี่ย และในขณะเดียวกัน dV จะมีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับขนาดของเครื่องมือจนสามารถใช้วิชาแคลคูลัสมาคำนวณได้ ตัวอย่างเช่น ลูกบาศก์ซึ่งมีด้านยาวด้านละ $\frac{1}{1000}$ มิลลิเมตร ซึ่งจะเล็กมากเมื่อเทียบกับปริมาตรของเครื่องมือวัดในการทดลอง แต่ที่ STP ลูกบาศก์ขนาดนี้จะมีโมเลกุลของก๊าซอยู่ได้ประมาณ 3×10^7 ชีวิตอยู่มากมาก

ทิศทางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลทั้งหลายไม่เฉพาะเจาะจง ไม่ว่าจะพิจารณาที่
ขณะใด ๆ ก็ตาม จำนวนโมเลกุลที่เคลื่อนที่ไปในทิศทางหนึ่ง ๆ จะเท่า ๆ กับในทิศทางอื่น ๆ
ด้วย ความเร็วของโมเลกุลทั้งหมดจะไม่เท่ากัน มีดังแต่ ๐ ถึง ∞ นั่นคือโมเลกุลเคลื่อนที่
ด้วยความเร็วต่าง ๆ และความเร็วสูง ๆ มืออยู่เป็นจำนวนน้อย ความเร็วของโมเลกุลส่วนใหญ่
จะน้อยกว่าความเร็วของแสง การตั้งสมมติฐานว่าความเร็วของโมเลกุลอาจเป็นไปได้ระหว่าง
๐ ถึง ∞ จึงไม่ทำให้การพิจารณาความเร็วของโมเลกุล (โดยส่วนรวม) ผิดไป

ถ้านำโมเลกุลทุกด้วยของก้าซปริมาณหนึ่งมาจับกอริวี ณ จุดๆ หนึ่ง เพื่อให้มोเลกุลแต่ละตัวเริ่มเคลื่อนที่ออกจากกันดูเริ่มต้นเดียวกัน แล้วสร้างทรงกลมที่มีรัศมี r (จากจุดเริ่มต้นเดียวกันนี้) บนผิวของทรงกลมนี้ ก็จะเป็นที่รวมของโมเลกุลที่เคลื่อนออกจากกันดูเริ่มต้นไปยังทุกทิศทาง หรือเป็นที่รวมของหัวลูกศรของเวคเตอร์แทนความเร็วของโมเลกุล ซึ่งมีจำนวนจำกัดปลายลูกศรเท่ากับจำนวนโมเลกุลเหล่านั้น

โดยสมมติฐานที่กล่าวว่า โมเลกุลเคลื่อนที่กระจายอย่างสม่ำเสมอในทุกทิศทาง ฉะนั้นจำนวนหัวลูกศรที่จะกระจายบนผิวทรงกลมนั้นอย่างสม่ำเสมอตัวย จะได้ค่าเฉลี่ยของจุดปลายหัวลูกศรต่อพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยเป็น $\frac{N}{4\pi r^2}$ และเมื่อพิจารณาบนพื้นที่เล็ก ๆ ได ๆ dA จะมีจำนวนจุดเหล่านี้เป็น

โดยมี dA เป็นพื้นที่เล็ก ๆ อยู่บนผิวทรงกลมนี้



รูปที่ 6.1 ทรงกลม

รูปที่ 6.1 แสดงถึงทรงกลมที่ก่อล่ำถึง จากจุดเริ่มต้นเดียวกันนี้ โมเลกุลเคลื่อนที่ออกไปทุกทิศทางด้วยความเร็วต่าง ๆ เสียงแทนด้วยเวคเตอร์ซึ่งแทนทิศและขนาดของความเร็วทั้งหลายไม่ว่าจะพุ่งไปทางทิศไหนและด้วยขนาดเท่าใดก็ตาม ในรูปจะเห็น dA เป็นพื้นที่เล็ก ๆ บนผิวของทรงกลมซึ่งมีรัศมี r แม้จะเป็นเพียงส่วนเล็กน้อยของผิวทรงกลม แต่ก็อาจบรรจุดู卜อยของหัวลูกศรที่แทนความเร็วของโมเลกุลในทิศต่าง ๆ ได้เป็นจำนวนมาก dA จะทำมุกกับ θ และ ϕ จะได้ $d\theta$ และ $d\phi$ ตามลำดับ ดังนั้น dA มีค่าดังนี้

$$\begin{aligned} dA &= (rd\theta)(r \sin \theta d\phi) \\ &= r^2 \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned}$$

จำนวนจุดทั้งหลายหรือจำนวนโมเลกุลทั้งหลายบนพื้นที่ dA เล็ก ๆ นี้ ซึ่งมีการเคลื่อนที่ในทิศที่ทำมุนระหว่าง θ กับ $\theta + d\theta$ และมุนระหว่าง ϕ กับ $\phi + d\phi$ เราเรียกว่า $d^2N_{\theta\phi}$ ดังนั้นสมการ 6.1 จะได้ว่า

$$d^2N_{\theta\phi} = \frac{N}{4\pi r^2} \cdot r^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

$$d^2N_{\theta\phi} = \frac{N}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi \quad 6.2$$

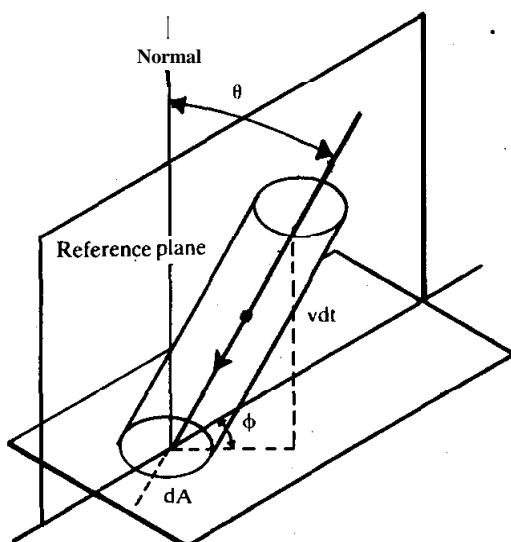
สมการ (6.2) หารด้วยปริมาตร V จะได้

$$d^2n_{\theta\phi} = \frac{d^2N_{\theta\phi}}{V} = \frac{N}{4\pi V} \sin \theta d\theta d\phi$$

$$d^2n_{\theta\phi} = \frac{n}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi \quad 6.3$$

$d^2n_{\theta\phi}$ เป็นจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (ซึ่งก็คือความหนาแน่นของโมเลกุล) ที่มีการเคลื่อนที่ด้วยความเร็วอยู่ในทิศทางระหว่าง θ ถึง $\theta + d\theta$ และ ϕ ถึง $\phi + d\phi$

6.2 การชนกับผนัง (collisions with the walls)



รูปที่ 6.2 การชนผนัง

เมื่อโมเลกุลชนกับผนัง เราต้องการทราบจำนวนโมเลกุลของก้าชซึ่งชนกับผิว หรือผนังต่อพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยในหนึ่งหน่วยเวลา ซึ่งเรียกว่า พลักซ์โมเลกุล ผิวซึ่ง ก้าชสัมผัสอยู่จะมีโมเลกุลชนตลอดเวลาด้วยความเร็วต่าง ๆ จากทุกทิศทาง ในรูปที่ 6.2 ทรงกระบอกมีพื้นที่ dA มีเส้นปกติ (normal) และระนาบอ้างอิง (reference plane). ตั้งจาก ซึ่งกันและกัน เราจะดูว่าในเวลา dt จะมีโมเลกุลจำนวนเท่าใดที่วิ่งชนกับผิวนพื้นที่

dA โดยเดินทางมาในทิศทาง θ, ϕ และมีความเร็ว v (ทิศทาง θ, ϕ และความเร็ว v มีความหมายว่า ทิศทางระหว่าง θ ถึง $\theta + d\theta$, และ ϕ ถึง $\phi + d\phi$ โดยมีความเร็วระหว่าง v ถึง $v + dv$) การชนแบบนี้เรียกว่า การชนอย่าง $\theta \phi v$ ($\theta \phi v$ – collision) จากภาพจะเห็นก้าซอยู่ในทรงกระบอก โมเลกุลที่ชนผังในหนึ่งหน่วยเวลา คือ โมเลกุลที่อยู่ในลำและมีด้านยาว $v dt$ ซึ่งเป็นระยะทางที่โมเลกุลที่มีความเร็ว v เคลื่อนที่ในเวลา dt การชนกันจะคำนึงเฉพาะในทิศทางตั้งฉากเท่านั้น จึงต้องแตกรความเร็ว v ออกไปในทิศตั้งฉากโดยเป็น $v \cos \theta$ ดังนั้น จำนวนการชนอย่าง $\theta \phi v$ บนพื้นที่ dA ในเวลา dt จะเท่ากับจำนวนโมเลกุล $\theta \phi v$ ในทรงกระบอกนี้ โมเลกุล $\theta \phi v$ นี้หมายความว่า โมเลกุลที่มีความเร็ว v เคลื่อนที่ในทิศทาง θ และ ϕ ให้ $d\theta$, เป็นจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรที่มีความเร็วระหว่าง v และ $v + dv$ อยู่ในทิศระหว่าง θ และ $\theta + d\theta$ กับ ϕ และ $\phi + d\phi$ ดังนั้นสมการ (6.3) จะเป็นจำนวนโมเลกุล $\theta \phi v$ ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ดังนี้

$$d^3n_{\theta \phi v} = \frac{1}{4\pi} dn_v \sin \theta d\theta d\phi$$

ปริมาตรของทรงกระบอก $dV = dA \times vdt \cos \theta$
 ดังนั้น จำนวนโมเลกุล $\theta \phi v$ ในทรงกระบอก จะเป็น

$$d^3n_{\theta\phi v} dV = dA dt \times \frac{vdn_v}{4\pi} \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi$$

จำนวนการชนของโมเลกุลต่อพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยในเวลาหนึ่งหน่วย จะได้เป็น

ฉะนั้น จำนวนโมเลกุลที่ชนผนังในพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยในเวลาหนึ่งหน่วยซึ่งโมเลกุลเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว v หาได้จากการอินทิเกรตสมการ (6.4) ด้วย θ จาก 0 ถึง $\frac{\pi}{2}$ และ ϕ จาก 0 ถึง 2π จะเหลือเป็น $\frac{1}{4} v d\Omega$ ซึ่งค่านี้คือ ฟลักซ์โมเลกุล (molecular flux density = F_0) มีค่าเท่ากับการอินทิเกรตผลลัพธ์ซึ่งความเร็ว v จะได้ว่า

$$\mathbf{F}_0 = \frac{1}{4} \int \mathbf{v} d\mathbf{n}_v \quad 6.5$$

ถ้าไม่เลิกมีการกระจายความเร็วอย่างต่อเนื่อง และ dn เป็นจำนวนความเร็ว v และ ตามหลักสถิติ จะได้ความเร็วเฉลี่ย v ดังนี้

$$\bar{v} = \frac{\int v n_v}{n}$$

$$\therefore \int v n_v = n \bar{v}$$

$$\frac{1}{4} nv$$

..6.6

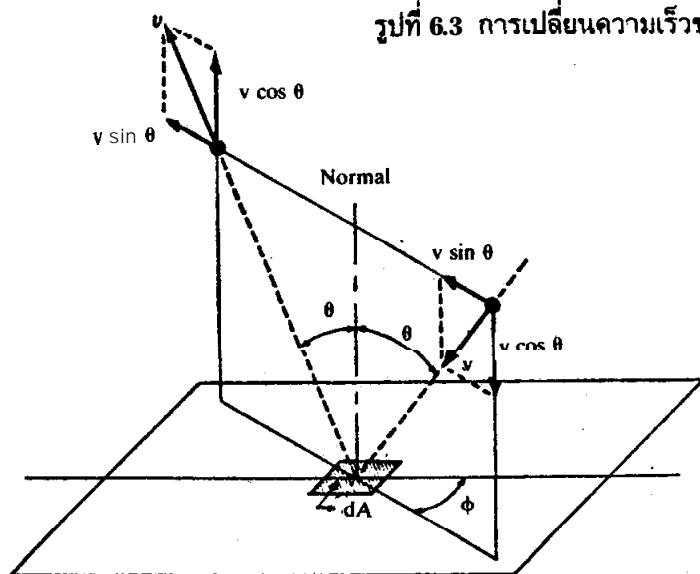
นี่คือพลังซ์โมเลกุลของก๊าซ ซึ่งหมายถึงจำนวนการชนทั้งหมดบนผนังบันพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยในเวลาหนึ่งหน่วยของโมเลกุลต่าง ๆ ที่มาจากการชนทั้งหมดและทุกความเร็ว ที่ภาวะมาตรฐาน (STP) จะได้ว่า n (จำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งลูกบาศก์เมตร) มีค่าประมาณ 3×10^{25} ถ้าความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลออกซิเจนที่อุณหภูมิ 273K มีค่าประมาณ 450 เมตรต่อวินาที จะได้จำนวนการชนบนผนังของโมเลกุลออกซิเจนดังนี้

$$\begin{aligned} F_0 &= \frac{1}{4} n v \\ &= \frac{1}{4} (3 \times 10^{25})(450) \\ F_0 &\approx 3.3 \times 10^{27} \text{ ครั้ง/ตารางเมตร - วินาที} \end{aligned}$$

6.3 สมการสภาวะของก๊าซอุดมคติ

เราจะคำนวณหาแรงเฉลี่ยที่โมเลกุลของก๊าชชนกับผนัง ซึ่งจากแรงเฉลี่ยนี้ก็หาความกดดันเฉลี่ย และสมการสภาวะของก๊าซอุดมคติได้ ดังในรูปที่ 6.3 จะเป็นโมเลกุล $\theta \neq v$ ก่อนชนและหลังชนกับผนัง จากสมมติฐานที่ก่อร่วมกันแล้วว่าด้วยการชนเป็นแบบการชนอย่างยึดหยุ่นสมบูรณ์ และผนังเรียบมาก ความเร็วก่อนชนและความเร็วหลังชน แล้วจะเท่ากัน ดังนั้นการชนแบบนี้จะคล้ายกับการตกและการสะท้อนของแสงบนผิวเรียบ โดยมีมุมสะท้อน θ เท่ากับมุมตกกระทบ องค์ประกอบของความเร็วในแนวตั้งฉาก (เส้นปกติ) จึงมีค่าจาก $v \cos \theta$ ไปเป็น $-v \cos \theta$

รูปที่ 6.3 การเปลี่ยนความเร็วของการชนอย่างยึดหยุ่น



แรงที่เกิดจากโมเลกุลชนกับผนังเป็นแรงอิมพัลส์ (impulsive force) เกิดในเวลาสั้นๆ แรงนี้มีค่าเท่ากับการเปลี่ยนแปลงของโมเมนตัม ให้ m เป็นมวลของโมเลกุลที่ชน การเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบโมเมนตัมในแนวตั้งจากของการชนอย่าง $\theta \neq v$ จะได้ $mv \cos \theta - (-mv \cos \theta) = 2mv \cos \theta$ ดังนั้นจากสมการ (6.4) เมื่อจำนวนการชนอย่าง $\theta \neq v$ บันทึกที่ dA ในเวลา dt จะได้

$$= \frac{1}{4\pi} v d n_v \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi \cdot dA dt$$

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงไม่menตั้มของการชนอย่าง ท.ศ.ว ในเวลา dt เกิดขึ้น จะได้

$$(2mv \cos \theta) \left(\frac{1}{4\pi} vdn_v \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi dA dt \right)$$

$$= \frac{1}{2} \pi m v^2 d n_v \sin \theta \cos^2 \theta d\theta d\phi dA dt$$

การเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมของการชนของโมเลกุลที่มีความเร็ว v หาได้จากการอินทิเกรตด้วย θ จาก 0 ถึง $\frac{\pi}{2}$ และ ϕ จาก 0 ถึง 2π จะเหลือ

$$= \frac{1}{3} m \left[\int v^2 dn_v \right] dA dt$$

จากนิยามเราได้ว่า ผลคูณของแรงเฉลี่ยกับช่วงเวลาที่แรงกระทำ ก็คือแรงออมพลังซึ่งมีค่าเท่ากับการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัม จึงเขียนเป็นสมการได้ว่า

$$d\bar{F}dt = \frac{1}{3}m \left[\int v^2 dn_v \right] dA dt$$

$$\therefore d\bar{F} = \frac{1}{3}m \left[\int v^2 d\eta_v \right] dA$$

ความกดดันเฉลี่ย (\bar{p}) ที่เกิดบนผนังได้จากแรงเฉลี่ยต่อหน่วยพื้นที่ คือ $\frac{d\bar{F}}{dA}$ เมื่อไม่เลกุล มีการกระจายความเร็วอย่างต่อเนื่อง และ dn เป็นจำนวนความเร็ว จะได้ว่า

$$\overline{v^2} = \frac{\int v^2 dn_v}{n}$$

$$\therefore \int v^2 dn_v = nv^2$$

ดังนั้นสมการ (6.7) จะเป็น

$$\bar{p} = \frac{1}{2} nmv^2$$

ฉะนั้น p เป็นความกดดันที่วัดได้จากการทดลอง ซึ่งจะเท่ากับค่าความกดดันเฉลี่ย (p̄)

ในที่นี้ n คือจำนวนโมเลกุลต่อปริมาตร (ความหนาแน่นนั่ง) มีค่าเท่ากับ $\frac{N}{V}$

$$\therefore n = \frac{N}{V}$$

$$\therefore p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \overline{mv^2}$$

$$\therefore pV = \frac{1}{3} N m \overline{v^2} \quad . . \quad 6.9$$

สมการ (6.9) เป็นสมการสภาวะของก้าวอุดมคติ

จากสมการสภาวะของกําชื่อดุมคติที่หมายแล้ว คือ

$$pV = nRT$$

ในสมการนี้ n คือ จำนวนโมล มีค่าเท่ากับ $\frac{N}{N_0}$ เมื่อ N_0 เป็นจำนวนอะโว加โดร เอียงสมการสภาวะของกําช อุดมคติเสียใหม่ ได้ว่า

$$pV = \frac{N}{N_0} RT$$

$\frac{R}{N_A}$ เป็นค่าคงที่ เรียกว่า the universal gas constant per molecule หรือ Boltzmann's constant

แผนด้วยอักษร k

ໄຊຣະນາມ SI (MKS)

$$k = \frac{R}{N_0}$$

$$= \frac{8.3149 \times 10^3}{6.0251 \times 10^{26}}$$

$$= 1.3803 \times 10^{-23} \text{ จูลต่อไมโครกรัม-องศา}$$

ดังนั้นในทฤษฎีของ k สมการสภาวะของก้าวอดมคติจีงกล้ายเป็น

$$pV = NkT \quad \dots\dots\dots 6.10$$

สมการ (6.10) จะสอดคล้องกับสมการ (6.9) ซึ่งสมการหลังเป็นสมการสภาวะของกําช
อุดมคติที่คำนวณมาจากการทุกภูมิไม่เลกุล

$$\therefore pV = \frac{1}{3} Nmv^2$$

$$\text{และ } \therefore pV = NkT$$

$$\therefore \frac{1}{3} N m \bar{v^2} = N k T$$

$$\frac{1}{3} m \overline{v^2} = kT$$

สมการ (6.11) คือ ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้น (mean translational kinetic energy) จะเห็นว่าค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของโมเลกุลที่เป็นกําชจะเป็นสัดส่วนกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ T ส่วน $\frac{3}{2}k$ เป็นค่าคงที่ (universal constant) ดังนั้นค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นจึงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเท่านั้น จะไม่ขึ้นกับความกดดันหรือปริมาตรหรือชนิดของโมเลกุล ตัวอย่างเช่น H_2 , He , O_2 , Hg ฯลฯ จะมีค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นเท่ากันที่อุณหภูมิเดียวกัน

ตัวอย่าง เมื่ออุณหภูมิ $T = 300\text{K}$ และไม่เลกูลของก๊าซเป็นออกซิเจน จะได้ว่า

$$\frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 \text{ جول} \\ = 6.21 \times 10^{-21} \text{ جول}$$

หมวดของออกซิเจน

$$m = \frac{32}{6.03 \times 10^{26}} \text{ กิโลกรัม}$$

$$= 5.31 \times 10^{-26} \text{ กิโลกรัม}$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{1}{2} m v^2 &= \frac{3}{2} k T \\ \therefore v^2 &= \frac{2 \times 6.21 \times 10^{-21}}{5.31 \times 10^{-26}} \\ &= 23.4 \times 10^4 \text{ (เมตร/วินาที)}^2 \end{aligned}$$

$$v_{rms} \equiv 482 \text{ เมตร/วินาที}$$

v_{rms} เรียกว่า root mean square speed

ในการหาความเร็วเฉลี่ย (v) ของโมเลกุลของก๊าซ หาได้จาก

$$\bar{v} = 0.925 v_{rms} \quad \dots \dots \dots 6.12$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

6.4 สมการสภาวะแบบเคลาชิอุสและแบบวนเดวอลส์ (Clausius equation of state and van der Waals equation of state)



รูปที่ 6.4 การชนกันระหว่างโมเลกุล

ถ้าเราสมมติให้โมเลกุลของก๊าซมีรูปเป็นทรงกลมแข็งที่มีรัศมี p เมื่อโมเลกุล 2 โมเลกุลเกิดการชนกัน โมเลกุลทั้ง 2 จะอยู่ชิดกันจนได้ระยะทางระหว่างจุดศูนย์กลาง ของสองโมเลกุลที่ชิดกันมากที่สุดเท่ากับ $2p$ ดังในรูปที่ 6.4 (ก) โดยเรารายงานว่า โมเลกุลที่กำลังเคลื่อนที่ทดสอบเป็นจุดแล้วโมเลกุลอีกด้วยที่อยู่ข้างบนมีรัศมีเท่ากับ $2p$ ดังรูปที่ 6.4 (ข) จุดศูนย์กลางของโมเลกุลที่เคลื่อนที่จะไม่รวมกับปริมาตรของทรงกลม ซึ่งมีรัศมี $2p$ ดังนั้นปริมาตรนี้จึงเรียกว่าปริมาตรของทรงกลมที่ไม่รวมตัวกัน (*sphere of exclusion*) ซึ่งเกิดจากโมเลกุลแต่ละคู่ ดังนั้นถ้ามี N โมเลกุล ปริมาตรของทรงกลมที่ไม่รวมตัวกันนี้จะเป็นปริมาตรที่เป็นไปไม่ได้ b (*unavailable volume*) จะได้

$$b' = \left(\frac{N}{2}\right) \frac{4}{3} \pi (2p)^3 = \frac{16}{3} N \pi p^3$$

ปริมาตรทรงกลมของโมเลกุล N ที่มีรัศมี $p = \frac{4}{3} N\pi p^3$
จะเห็นว่า b' เป็น 4 เท่าของปริมาตรห้องน้ำดของโมเลกุล

จากสมการ (6.9) จะเห็นว่าปริมาตร V นั้นเป็นปริมาตรจริง (actual volume) ของภาชนะ เคลาซิคอลให้เหตุผลว่าปริมาตรที่เป็นไปได้ (available volume) ซึ่งเป็นของโมเลกุลเดี่ยวๆ แล้วต้องน้อยกว่า V นั่นคือมีค่าเท่ากับ $V - b'$ ดังนั้นสมการ (6.9) จึงกลายเป็น

$$p(V - b') = \frac{1}{3} Nmv^2$$

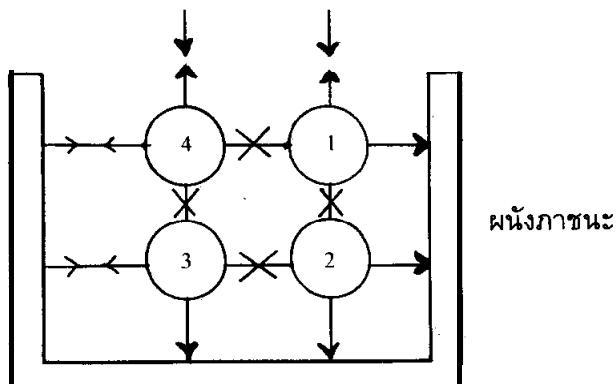
หรือ

$$p(V - b') = nRT$$

.....6.13

สมการ (6.13) เรียกว่าสมการสภาวะแบบเคลาช์อุส

ในปี ค.ศ.1873 van der Waals ได้ปรับปรุงสมการสภาวะโดยคิดแรงกระทำระหว่างโมเลกุล พิจารณาโมเลกุลภายในภาชนะ สมมติว่ามีโมเลกุลของก๊าซอยู่ในภาชนะ ดังรูปที่ 6.5 โดยให้มอเลกุล (1) และ (2) อยู่ชิดติดกันกับผนังภาชนะและอยู่ชิดติดกับโมเลกุล (3) และ (4) ทางด้านหนึ่ง



รูปที่ 6.5 แสดงโมเลกุลที่มีแรงดูดกันและแรงกระทำบนผนัง

จะเห็นว่าแรงดึงดูดของโมเลกุลเหล่านี้จะหักล้างกันไป ส่วนอีกด้านหนึ่งของโมเลกุล (3) และ (4) ซึ่งอยู่ห่างจากผนังภาชนะ แรงดึงดูดก็หักล้างกันไปหมดด้วย รวมทั้งแรงดึงดูดของโมเลกุล (1) และ (2) ทั้งด้านบนและด้านล่าง ดังนั้นจึงมีแรงดึงดูดของโมเลกุล (1) และ (2) เฉพาะด้านที่ติดกับผนังภาชนะเท่านั้น นั่นคือความกดดันของก๊าซก็จะเกิดเฉพาะโมเลกุลที่อยู่ชิดติดกับผนังภาชนะ

แรงดึงดูดของโมเลกุล (3) และ (4) ซึ่งส่งแรงไปดึงดูดโมเลกุล (1) และ (2) ก็จะเป็นอิฐในแรงที่ไปดึงให้แรงของโมเลกุล (1) และ (2) ที่กระทำบนผนังภาชนะน้อยลงไปกว่าที่ควรเป็นจริง ดังนั้นความกดดันหรือแรงที่โมเลกุลก๊าซกระทำบนผนังภาชนะที่วัดหรือสังเกตได้ จึงเป็นความกดดันที่มีโมเลกุลอื่นอยู่ด้วยหรือร่องไว้ ในใช้ความกดดันที่แท้จริงซึ่งเกิดขึ้นบนผนังภาชนะ

สมมติให้ความกดดันที่วัดได้บนผนังภาชนะเป็น p' และให้ p เป็นความกดดันที่ลดลงไปเนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ดังนั้นความกดดันที่แท้จริงของก๊าซในกรณี

ที่เสมือนไม่มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลกระทำต่อกัน ก็คือ $p' - p$ ค่าของ p จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับกรณีต่อไปนี้ คือ

1. จำนวนโมเลกุลที่ไปรับประทานกับผนังภาชนะ โดย p จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโมเลกุลเหล่านี้ เรายังสามารถคำนวณโมเลกุลต่อหน่วยพื้นที่ ม^{-2} ซึ่งก็คือความหนาแน่นของแก้วนั่นเอง

2. จำนวนโมเลกุลที่ส่งแรงดึงดูดไปกระทำกับโมเลกุลที่กระแทกกับผนังภาชนะจะมากกว่า p ก็จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโมเลกุลที่ส่งแรงดึงดูดไปกระทำกับโมเลกุลที่กระแทกกับผนังภาชนะ ในทำงเดียวกันก็พิจารณาจำนวนโมเลกุลที่ส่งแรงดึงดูดไปอย่างโมเลกุลซึ่งวิ่งไปกระแทกกับภาชนะต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ก็จะได้ในรูปของความหนาแน่นชนเดียวกัน

ทั้ง 2 กรณีนี้จะได้ว่า p ที่ลดลงจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ $(\text{ความหนาแน่น})^2$ ดังนั้น จึงเขียนได้ว่า

$$p = p' - a' \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

$$\text{หรือ } p' = p + a' \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

โดยมี a' เป็นค่าคงที่ แทนค่า p' ลงไว้ในสมการสภาวะแบบเคลาชิกอุต จะได้

สมการ (6.14) เป็นแบบหนึ่งของสมการสภาวะของวนเดอ瓦ลล์

ถ้าให้ $a = a'N_0^2$ และ $b = b'\frac{N_0}{N}$ โดยมี N_0 คือจำนวนอะโวกาโดร จึงได้สมการสภาวะแบบนานาเดอ瓦ล์ส ดังนี้

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

6.5 กฎของอิควิพาร์ทิชันของพลังงาน (Principle of equipartition of energy)

สมมติว่าเรามีก้าชหลาย ๆ ชนิดผสมกันโดยไม่ทำปฏิกิริยาทางเคมี โดยก้าชเหล่านั้น เป็นก้าชอุดuctic นี่อย่างที่มีอุณหภูมิ T ความกดดัน p และมีปริมาตร V ซึ่งก้าช A_1 มี N_1 โมล ก้าช A_2 มี N_2 โมล จนกระทั่งก้าช A_c มี N_c โมล ตั้งนั้นมีอัตราการผสมกันแล้วจะได้สภาวะสมดุล จะได้สมการสภาวะเป็น

$$pV = (N_1 + N_2 + \dots + N_c)kT$$

$$p = \frac{N_1}{V} kT + \frac{N_2}{V} kT + \dots + \frac{N_c}{V} kT$$

เราจะได้ $\frac{N_k}{V} kT$ ซึ่งเป็นความกดดันที่กําชพสม ($k^{\text{th}}\text{gas}$) ที่มีปริมาตร V ตามลำพัง ความกดดันนี้เรียกว่า ความกดดันย่อย (partial pressure) ของกําชพสมและแทนด้วย p_k ดังนั้น

$$p_1 = \frac{N_1}{V} kT, p_2 = \frac{N_2}{V} kT, \dots, p_c = \frac{N_c}{V} kT$$

ดังนั้น $p = p_1 + p_2 + \dots + p_c$ 6.15

สมการ (6.15) แสดงให้เห็นว่าความกดดันทั้งหมดของกําชพสม จะเท่ากับผลรวมของ ความกดดันย่อย นี้คือกฎของดาลตัน (Dalton's law)

ให้ m_1, m_2 เป็นมวลของโมเลกุลกําชแต่ละชนิด โดยมีค่าเฉลี่ยของ v^2 เป็น \bar{v}_1^2, \bar{v}_2^2 ดังนั้นจากสมการสภาวะของกําชอุดมคติ เราหาความกดดันย่อยที่ได้จากโมเลกุลกําช แต่ละชนิด จะได้ดังนี้

$$p_1 V = \frac{1}{3} N_1 m_1 \bar{v}_1^2$$

$$p_2 V = \frac{1}{3} N_2 m_2 \bar{v}_2^2$$

เมื่อหาความสัมพันธ์ของสมการสภาวะ จะได้เป็นค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของ แต่ละโมเลกุลดังนี้

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{v}_1^2 = \frac{3}{2} kT$$

$$\frac{1}{2} m_2 \bar{v}_2^2 = \frac{3}{2} kT$$

จะเห็นว่า

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{v}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \bar{v}_2^2$$

นี้คือ ค่าเฉลี่ยพลังงานจลน์ตามเส้นของโมเลกุลกําชแต่ละชนิดจะเท่ากัน เราจึง สรุปได้ว่า สำหรับกําชพสมกันแล้วจะได้ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของโมเลกุล กําชแต่ละชนิดเท่ากัน เช่น ไฮโดรเจนพสมกับไออกซิเจนที่มีมวลต่างกันในอัตราส่วน 2:200 ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของโมเลกุลของกําชทั้งสองมีค่าเท่ากัน

ตัวอย่างที่กล่าวมานี้เป็นตัวอย่างหนึ่งที่แสดงถึงกฎของอควิพาริชันของพลังงาน ถึงแม้ว่าจะไม่เป็นกฎสำคัญของธรรมชาติ ทั้งนี้ เพราะศึกษาเกี่ยวกับเงื่อนไขเฉพาะ แต่กฎนี้ก็มีประโยชน์ในด้านพัฒนาทางคณิตศาสตร์ไม่เล็กน้อย

พิจารณาอีกด้วยตัวอย่างหนึ่ง เราจะหาว่าองค์ประกอบของความเร็วของโมเลกุลซึ่งมีมวล m ในแกน x, y และ z จะมีค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นเท่าใด

$$\text{ความเร็วทางแกน } x \text{ จะได้ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้น } w_x = \frac{1}{2} mv_x^2$$

$$\text{ความเร็วทางแกน } y \text{ จะได้ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้น } w_y = \frac{1}{2} mv_y^2$$

$$\text{ความเร็วทางแกน } z \text{ จะได้ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้น } w_z = \frac{1}{2} mv_z^2$$

ซึ่ง v_x^2 หาจากการกระจายของ Maxwell จะได้

$$\bar{v}_x^2 = \frac{\int v_x^2 dN}{N} = \frac{kT}{m}$$

ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของโมเลกุลที่มีองค์ประกอบความเร็วทางแกน x คือ

$$w_x = \frac{1}{2} mv_x^2 = \frac{1}{2} kT$$

$$\text{ในทำนองเดียวกัน} \quad w_y = \frac{1}{2} mv_y^2 = \frac{1}{2} kT$$

$$w_z = \frac{1}{2} mv_z^2 = \frac{1}{2} kT$$

ดังนั้น ค่าเฉลี่ยทั้งหมดของพลังงานจลน์ตามเส้น = $\frac{3}{2} kT$ แสดงให้เห็นว่าค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของแต่ละองค์ประกอบความเร็วมีค่าเท่ากัน 1 ใน 3 ของพลังงานจลน์ตามเส้นทั้งหมด

ปริมาณอิสระ (f) ที่ใช้ในการคำนวณหาพลังงานของโมเลกุล เรียกว่า จำนวนการเป็นอิสระ (degree of freedom), f ตามตัวอย่างที่กล่าวมาแล้วซึ่งหาพลังงานจลน์ตามเส้นของโมเลกุลที่มีความเร็วซึ่งประกอนด้วย 3 องค์ประกอบ จะมีจำนวนการเป็นอิสระเท่ากับ 3 และจะเห็นว่าพลังงานจลน์ตามเส้นได้ถูกแบ่งออกไปเป็น 3 ส่วนเท่า ๆ กัน

อย่างไรก็ตามโมเลกุลไม่ได้เป็นจุด แต่มีขนาดครูปัวร์แวนเน่นอน มันมีมวลซึ่งมีโมเมนต์เฉียบ และมีพลังงานจลน์ของการหมุนเข็นเดียวกับพลังงานจลน์ตามเส้น เพื่อระเบิดการชนกัน

ระหว่างโมเลกุลตัวยักน หรือโมเลกุลชนกับผนัง จึงมีจำนวนการเป็นอิสระของการหมุน เท่ากับ 3 ถ้าโมเลกุลเป็นของแข็งจะได้จำนวนการเป็นอิสระเท่ากับ 6 อย่างไรก็ได้โมเลกุล มีได้มีรูปร่างเป็นของแข็งที่เดียว มนจึงอาจมีการสั่นหรือหมุนซึ่งเป็นผลจากการชนกับ โมเลกุลอื่น ๆ ก็จะให้จำนวนการเป็นอิสระเพิ่มมากขึ้น

สำหรับทฤษฎีของกฎอิควิตี้ที่ชันของพลังงานจะได้กล่าวถึงในบทต่อไป เราจะมาเจาะลึกการเป็นอิสระ คือ f ของค่าเฉลี่ยของพลังงานทั้งหมดของโมเลกุล โดยใช้กฎของอิควิตี้ที่ชัน จะได้ดังนี้

$$\bar{W} = \frac{f}{2} kT$$

เมื่อโมเลกุลมีทั้งหมด N จะได้พลังงานทั้งหมด

ซึ่ง n คือ จำนวนโมล และ R เป็นค่าคงที่สากลของกําช

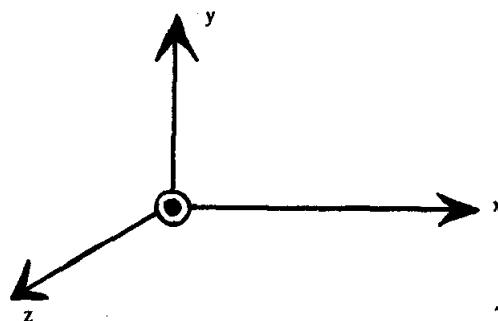
ในปี พ.ศ.2402 Maxwell ได้คิดเกี่ยวกับ Translational degrees of freedom ในเวลาต่อมา Boltzmann ได้ปรับปรุงกฎนี้โดยอาศัยวิชาสถิติให้ครอบคลุมไปถึงการพิจารณาพลังงานอันเนื่องมาจากการเคลื่อนที่แบบหมุน (rotation) และการสั่นสะเทือน (vibration)

สาระสำคัญของกฎอิควิพาร์ทิชันของพลังงานมีดังนี้ พลังงานทั้งหมดของระบบในสมดุลความร้อนจะถูกแบ่งออกเป็นส่วนที่เท่า ๆ กัน โดยขึ้นอยู่กับจำนวนการเป็นอิสระทั้งหมดของระบบนั้น อนึ่งพลังงานจะสัมพันธ์กับจำนวนการเป็นอิสระแต่ละอัน (หรืออาจกล่าวได้อีกแบบว่า แต่ละจำนวนการเป็นอิสระจะมีพลังงานเท่ากับ $\frac{1}{2} kT$) จะเห็นว่ากฎนี้ศึกษาเกี่ยวกับจำนวนการเป็นอิสระ (f) ถ้าหากระบบคือกําช เรายังพิจารณา f ของโมเลกุลซึ่งเกี่ยวข้องกับพลังงานทั้งหมดของกําช เรายังสรุปนิยามของจำนวนการเป็นอิสระได้ดังนี้ จำนวนการเป็นอิสระ คือ ปริมาณที่ไม่ขึ้นกับสิ่งใด ๆ (independent) และสามารถศึกษาได้ในรูปของการเคลื่อนที่ของทุกชนิดของระบบ

ผลงงานทั้งหมดของโนเลกุลของก้าซี่ย่อมขึ้นกับผลงงานจนอันเนื่องมาจาก การเคลื่อนที่ 3 ชนิด มีดังนี้

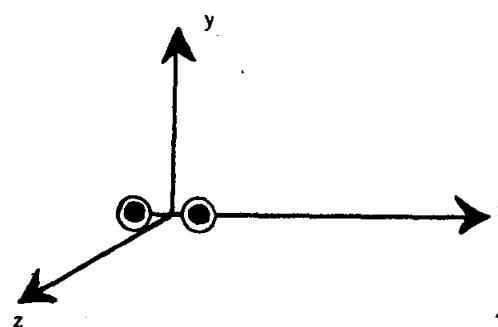
1. การเคลื่อนตามเส้น (translational motion) หมายถึงการเคลื่อนที่แบบเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมในโมเลกุล ซึ่งเป็นการเปลี่ยนตำแหน่งโดยการเคลื่อนตามเส้นใน 3 แกน นั้นคือ แกน x, y และ z ด้วยเหตุนี้จึงมี $3f$ และถ้าเป็นโมเลกุลของก๊าซที่มีอะตอมเดียว

(monatomic gas) จะมี 3f เท่านั้น ดังรูป 6.6



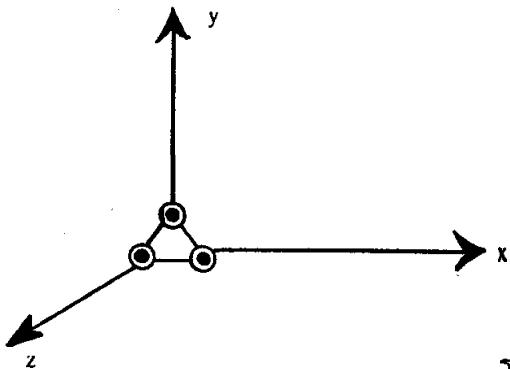
รูปที่ 6.6 อะตอมเดียว

สำหรับโมเลกุลก๊าซที่มีสองอะตอม (diatomic gas) ซึ่งถือว่าอะตอมจะถูกยึดเข้าด้วยกันอย่างแน่นอนด้วยบอนด์ (bond) คล้ายรูปดั้มเบลล์ (dumpbell) ดังรูปที่ 6.7 ก๊าซชนิดนี้ได้แก่ ก๊าซที่มีในธรรมชาติ เช่น H_2 , O_2 จะมี 3f สำหรับการเคลื่อนตามเส้นแล้วยังมี f จากการสั่นสะเทือนและการหมุนอีกด้วย



รูปที่ 6.7 diatomic gas

ในท่านองเดียวกัน ถ้าโมเลกุลก๊าซเป็นแบบสามอะตอม (triatomic gas) หรือมีมากกว่า 3 ขึ้นไปซึ่งเรียกว่า polyatomic gas เช่น CO_2 ดังรูปที่ 6.8 จะมี 3f เนื่องจากการเคลื่อนตามเส้น รวมทั้ง f เนื่องจากการหมุนและการสั่นสะเทือนด้วย สุดท้ายอาจสรุปได้ว่าโมเลกุลก๊าซแบบอะตอมเดียวจะมี 3f จากการเคลื่อนที่ตามเส้นเท่านั้น



รูปที่ 6.8 triatomic gas

2. การสั่นสะเทือน (vibrational motion) หมายถึงการขับไปทางขวาและซ้ายในแนวของแขนงหรือบนองค์ โดยถือว่าตำแหน่งเฉลี่ยของอะตอมในโมเลกุลมีค่าประมาณคงที่ เช่น โมเลกุลก๊าซแบบสองอะตอม จะมีการสั่นสะเทือนได้ $1f$ ดังรูปที่ 6.9 ทั้งนี้ เพราะทิศทางของแขนงร่วมในก๊าชชนิดนี้มีเพียง 1 แนว ดังนั้นอาจสรุปได้ว่า การศึกษาจำนวนการเป็นอิสระทั้งหมดของการสั่นสะเทือน ย่อมขึ้นอยู่กับโครงสร้างของอะตอมในโมเลกุลนั้น ๆ ว่าจะมีจำนวนแขนงร่วมเท่าไร ก็จะแทน f ที่แท้จริงอันเนื่องจากการสั่นสะเทือนจากเหตุผลดังกล่าวจะพบว่า โมเลกุลก๊าซที่เป็นอะตอมเดียวจะไม่มีการสั่นสะเทือนเนื่องจากไม่มีแขนงร่วมในโมเลกุล จึงไม่มีทิศทางของแขนงอะตอมและสำหรับโมเลกุลที่มีอะตอมตั้งแต่ 3, 4, 5,... ก็จะมี f ของการสั่นสะเทือนเป็น 3, 4, 5,... หรือเท่ากับจำนวนแขนงร่วมทั้งหมดในโมเลกุlnนั้น ๆ



รูปที่ 6.9 diatomic gas มี 1f ของการสั่นสะเทือน

3. การหมุน (rotational motion) หมายถึงการเคลื่อนที่แบบหมุนของอะตอมในโมเลกุล การหมุนเกิดขึ้นจากอะตอมหมุนได้รอบแกนของโมเลกุลเอง (ซึ่งอยู่ในแกนเดียวกันนี้ของ x , y และ z) และรอบแกนที่เหลืออีกสองแกนก็ได้ โดยปกติแล้วการหมุนรอบแกนของตัวเองนั้น ไม่เกิดขึ้น เพราะต้องใช้พลังงานมาก เนื่องด้วยโมเมนต์เดือบรอบแกนการหมุนมีค่าน้อย ๆ จึงต้องใช้พลังงานมากเพื่อทำให้โมเลกุลหมุนรอบตัวเองได้ ดังนั้น จึงถือว่าโมเลกุลทั่วไปแล้วจะมีการหมุนรอบแกนอื่น ซึ่งไม่ใช่แกนที่โมเลกุลวางตัวนานอยู่นั้นคือจะมีอยู่เพียง 2 แนวแกน (มี $2f$) ที่ก๊าชแบบ diatomic และ polyatomic จะหมุนได้

ส่วนกําชแบบ monatomic ไม่มีการหมุนแบบนี้ เพราะไม่มีแขนร่วมในโมเลกุล

6.6 ทฤษฎีเก่าของความร้อนจำเพาะ (classical theory of specific heat capacity)

ในอุณหพลศาสตร์ พลังงานภายในของระบบ คือ B ซึ่งสามารถหาการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในได้ จากการวัดความร้อน (Q) และงาน (W)

$$U_2 - U_1 = Q - W$$

จากกฎแบบโมเลกุลของระบบ เรากำหนดให้พลังงานภายใน คือ ผลรวมของพลังงานของแต่ละโมเลกุลตามลำพัง ในสมการ (6.16) เรากำหนดให้พลังงานทั้งหมดของ N โมเลกุล เท่ากับพลังงานภายใน (U) จึงเขียนสมการ (6.16) เสียใหม่ จะได้

$$U = \frac{f}{2} NkT = \frac{f}{2} nRT$$

ให้ n เป็นพลังงานภายในจำเพาะ

$$\begin{aligned} u &= \frac{U}{n} = \frac{f}{2} RT \\ \therefore c_v &= \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \\ \therefore c_v &= \frac{d}{dT} \left(\frac{f}{2} RT \right) \\ C_v &= \frac{f}{2} R \end{aligned} \quad \dots\dots\dots .6.17$$

สำหรับกําชอุดมคติ

$$\begin{aligned} c_p - c_v &= R \\ C_p &= R + c_v \\ &= R + \frac{f}{2} R \end{aligned} \quad \dots\dots\dots .6.18$$

$$\begin{aligned} c_p &= \left(\frac{2+f}{2} \right) R \\ \therefore \gamma &= \frac{c_p}{c_v} \\ &= \frac{f+2}{f/2} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots .6.19$$

จากทฤษฎีโมเลกุลรวมกับกฎอิควิพาร์ทิชันจะได้ค่าของ c_v , c_p และ γ ออกมากในเทอมของ จำนวนการเป็นอิสระ (f) ซึ่งเป็นค่าคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ แต่จากการทดลองสามารถหาค่าคงที่สำคัญของกําช (R) ได้ ซึ่งในขณะที่ใช้กฎอุณหพลศาสตร์จะให้เพียง

ค่าผลต่างระหว่าง c_p และ c_v เท่ากับ

ให้เราพิจารณาแก๊สซึ่งมีอะตอมเดี่ยว (monatomic gas) พลังงานจะเป็นพลังงานจลน์ ตามเส้นเท่านั้น จึงมี $3f$ ตามเส้น $\therefore f = 3$ จะได้

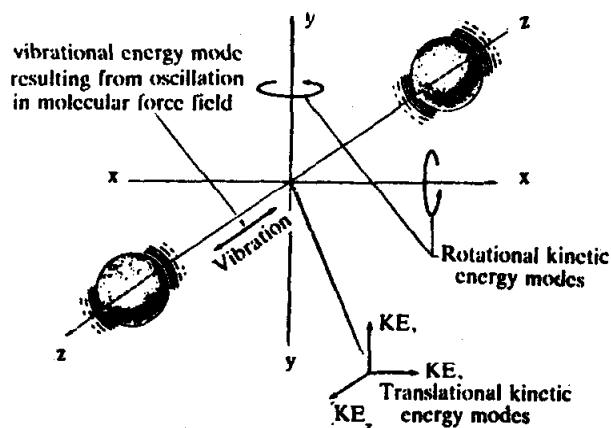
$$c_v = \frac{f}{2} R = \frac{3}{2} R$$

$$c_p = \left(\frac{f+2}{2} \right) R = \frac{5}{2} R$$

$$\gamma = \frac{f+2}{f} = \frac{5}{3}$$

ผลก็คือ จะให้ค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง (ดูตาราง 6.1)

ถ้าโมเลกุลก๊าซเป็น diatomic มีรูปร่างเป็นดัมเบล จะมีโมเมนต์เรื่อยรอบแกน x และแกน y มากกว่ารอบแกน z ตัดแกน z ทั้ง โมเลกุลจะมี $2f$ ของ การหมุน ถ้าโมเลกุลไม่ใช่ของแข็งจริง ๆ อะตอมของมันสามารถจะสั่น (vibrate) ไปตามแกน Z จึงมี $2f$ ของการสั่น พลังงานของการสั่นจะเพิ่มประกอบด้วยส่วนหนึ่งเป็นพลังงานจลน์ และอีกส่วนเป็นพลังงานศักย์ ตั้งนั้นโมเลกุลที่เป็น diatomic จึงมี $7f$ ซึ่งจะเป็น $3f$ สำหรับตามเส้น $2f$ สำหรับการหมุน และอีก $2f$ สำหรับการสั่น เมื่อ $f = 7$ แทนค่า หา c_v , c_p และ γ จะได้



รูปที่ 6.10 โมเลกุลดัมเบล

$$c_v = \frac{7}{2} R, c_p = \frac{9}{2} R \text{ และ } \gamma = \frac{9}{7}$$

ค่าที่ได้เหล่านี้ไม่สอดคล้องกับค่าที่ได้จากตาราง 6.1 ถ้าให้ $f = 5$ เราจะพบว่า

$$c_v = \frac{5}{2} R, c_p = \frac{7}{2} R \text{ และ } \gamma = \frac{7}{5}$$

ค่าที่ได้เหล่านี้ไกล์เดียงกับค่าในช่วงที่สองของตารางที่ 6.1 (ยกเว้น Cl_2) ดังนั้นมีไกล์ อุณหภูมิห้องโมเลกุลเหล่านี้จะหมุนหรือสั่นอย่างโดยประมาณที่ $\gamma = 1.67$ เมื่อได้ที่จำนวน อะตอมของโมเลกุลเพิ่มขึ้นจะได้จำนวนการเป็นอิสระเพิ่มขึ้นด้วย ตามทฤษฎีสามารถทำนายว่า อัตราส่วนของความร้อนจำเพาะมีลักษณะที่ต่างๆ จะลดลงซึ่งจะสอดคล้องกับการทดลอง

ตารางที่ 6.1 ค่าความร้อนจำเพาะโมลาร์สำหรับกําชต่างๆ ที่ได้จากการทดลองที่ไกล์อุณหภูมิห้อง

กําช	γ	c_p/R	c_v/R	$\frac{c_p - c_v}{R}$
He	1.66	2.50	1.506	0.991
Ne	1.64	2.50	1.52	0.975
A	1.67	2.51	1.507	1.005
Kr	1.69	2.49	1.48	1.01
Xe	1.67	2.50	1.50	1.00
H_2	1.40	3.47	2.47	1.00
O_2	1.40	3.53	2.52	1.01
N_2	1.40	3.50	2.51	1.00
CO	1.42	3.50	2.50	1.00
NO	1.43	3.59	2.52	1.07
Cl_2	1.36	4.07	3.00	1.07
CO_2	1.29	4.47	3.47	1.00
NH_3	1.33	4.41	3.31	1.10
CH_4	1.30	4.30	3.30	1.00
Air	1.40	3.50	2.50	1.00

6.7 ความร้อนจำเพาะของแข็ง (specific heat capacity of a solid)

โมเลกุลของแข็งจะสั่นอยู่กับที่จึงมีจำนวนการเป็นอิสระเท่ากับ 3 และมีการเคลื่อนที่แบบ simple harmonic motion เมื่อใช้กฎอิควิพาริชันสำหรับของแข็ง แต่ละจำนวนการเป็นอิสระจะมีพลังงานเป็น kT (โดยมีพลังงานเฉลี่ยเป็น $\frac{1}{2}kT$ และพลังงานศักย์ $\frac{1}{2}kT$) ดังนั้นพลังงานทั้งหมดของโมเลกุล N จะเป็น

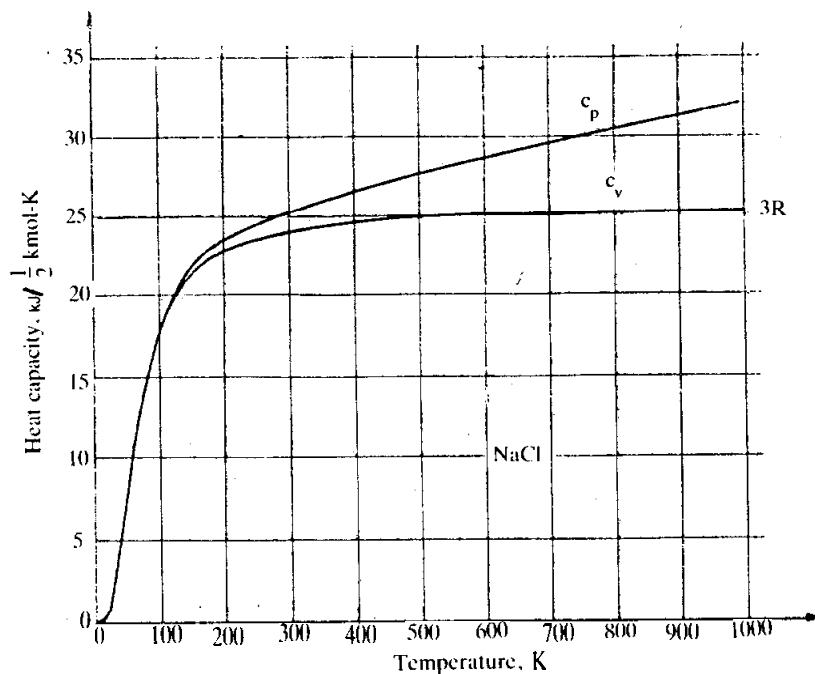
$$U = 3NkT$$

ตามทฤษฎีแล้ว จะได้ความร้อนจำเพาะโมลาร์ของแข็งที่ปริมาตรคงที่ (c_v) = $3R$

$$\begin{aligned}\therefore c_v &= 3R \\ &= 3 \times 8.3 \times 10^3 \\ c_v &= 24.9 \times 10^3 \quad \text{J/kg-mole-deg}\end{aligned}$$

ค่านี้จะสอดคล้องกับการทดลองเมื่อของแข็งมีอุณหภูมิสูง กว่าที่เราจัดกันตีคือ กฎของดูลองและเปอตี (Dulong - Petit law) ซึ่งกล่าวว่า ที่อุณหภูมิสูงความร้อนจำเพาะโมลที่ปริมาตรคงที่ของสารบริสุทธ์ทั้งหลายในสภาวะของแข็งจะมีค่าใกล้เคียงกับ $3R$ (รูปที่ 6.11)

ถ้าอุณหภูมิต่ำค่านี้ใช้ไม่ได้ เพราะ c_v ของแข็งจะเข้าใกล้ศูนย์เมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้ศูนย์ สัมบูรณ์ นอกจากนี้ก็ยังใช้ทำนาย c_v ของของแข็งประเภทโลหะผิดพลาด เราจะได้เข้าใจดีขึ้นเมื่อได้ศึกษาพิสิกส์สถิติเชิงควันดัมต่อไป



รูปที่ 6.11 Temperature variation of c_p and c_v of $\frac{1}{2}$ mol of NaCl. The value of c_v approaches $3R$ as a limit.

สรุป

วิชาสถิติกี้เข้าไปช่วยในการคำนวณความเร็วของโมเลกุลของกําช เรียกว่า ทฤษฎีจลน์ ของกําช สมมติฐานเบื้องต้นเป็นการกล่าวถึงปริมาณของโมเลกุลที่อยู่ในขนาดต่างๆ เช่น 1 ลูกบาศก์เมตร มีโมเลกุลอยู่ได้ 3×10^{25} และ 1 ลูกบาศก์มิลลิเมตร มีโมเลกุลอยู่ 3×10^{16} โมเลกุลจะอยู่ห่างกันเป็นระยะทาง 10 เท่าของเส้นผ่านศูนย์กลาง โมเลกุลจะเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง การชนกันของโมเลกุลหรือโมเลกุลชนกันผนังเป็นแบบบีดหยุ่นสัมบูรณ์ และ โมเลกุลจะกระจายสม่ำเสมอทั่งภาชนะที่บรรจุ โมเลกุลที่ชนกับผนังทำให้ได้พลังโมเลกุล $F_0 = \frac{1}{4} n\bar{v}$ ทางสมการสภาวะของกําชอุดมคติได้เช่นเดียวกับทางจากอุณหพลศาสตร์ $pV = \frac{1}{3} Nmv^2$ และ $pV = NkT$ และจากสมการสภาวะยังหาค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นได้ $\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} kT$ ซึ่งทำให้สามารถหาความเร็วของ root mean square $v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ และ ความเร็วเฉลี่ย $\bar{v} = 0.925 v_{rms}$ สมการสภาวะแบบเคลาชីอุสซึ่งเกิดจากโมเลกุลสองโมเลกุลชนกันแล้วตัวหนึ่งขยายใหญ่คลุมโมเลกุลอีกด้วยหนึ่งซึ่งจะถูกยึด จะได้สมการสภาวะ $p(V - b') = nRT$ และต่อมาวนเดอ瓦ลส์ได้ปรับปรุงใหม่ จึงได้สมการสภาวะแบบวนเดอวาลส์ $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$ กําชที่ผสานโดยไม่ทำปฏิกิริยาทางเคมี ความกดดันทั้งหมด จะได้เป็นผลรวมของความกดดันย่อย ซึ่งเป็นกฎของดาลตัน ปริมาณอิสระได้ γ ที่ใช้ในการคำนวณหาพลังงานของโมเลกุล เรียกว่า จำนวนการเป็นอิสระ (degree of freedom) เช่น ก. การเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง จะได้ 3f สำหรับโมเลกุลหรือกําชที่มีอะตอมเดียว ถ้าเป็นสองอะตอมก็จะมี f เพิ่มขึ้น เนื่องจากการหมุนหรือการสั่น บ. การสั่น ค. การหมุน นอกจากนี้ยังมีทฤษฎีเก่าของความร้อนจำเพาะ สำหรับกําชอุดมคติ จะได้ $c_v = \frac{f}{2} R$ $c_p = \left(\frac{2+f}{2}\right) R$ และ $\gamma = \left(\frac{f+2}{f}\right)$ ถ้ากําชเป็นอะตอมเดียว จะให้ผลได้ใกล้เคียงกับการทดลอง แต่สำหรับกําชที่เป็น diatom มีรูปเป็นแบบดัมเบลแล้ว โดยมี f = 7 ผลจะไม่เท่ากับที่ได้จากการทดลอง ยกเว้นเมื่อ f = 5 จึงจะได้ใกล้เคียง แสดงให้เห็นว่า เมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้อุณหภูมิห้อง โมเลกุลจะหมุนหรือสั่นอย่างใดอย่างหนึ่งเท่าไหร และหากความร้อนจำเพาะของของแข็งที่มีปริมาตรคงที่ $c_v = 3R$

แบบฝึกหัดบทที่ 6

1. จงหาความยาวของด้านของลูกบาศก์ ของกําชที่ STP ซึ่งมีจำนวนโมเลกุลของกําชอยู่ภายในเท่ากับประชากรของประเทศไทย
2. (ก) จงคำนวณหาจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของกําชที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน และความกดดันเป็น 10^{-3} มิลลิเมตรปอร์ต
 - (ข) ถ้าปริมาตรเป็นลูกบาศก์ แต่ละด้านยาว 1 มิลลิเมตร จะมีโมเลกุลเท่าใด
3. ในภาพ 6 – 1 ถ้า $\theta = 45^\circ$, $d\theta = 0.01$ เเรเดียน $d\phi = 0.01$ เเรเดียน จงหาอัตราส่วนของโมเลกุลที่มีอัตราเร็วอยู่ในรูปกรวยนี้ต่อจำนวนโมเลกุลทั้งหมด จากนี้ถ้า $\theta = 90^\circ$ และ $\phi = 0$; $d\theta$ และ $d\phi$ คงเดิม อัตราส่วนจะเป็นเท่าใดให้วาดภาพแบบภาพ 6 – 1 ประกอบด้วย
4. (ก) ทำแบบข้อ 3 ถ้า θ อยู่ระหว่าง 29.5° และ 30.5° ส่วน ϕ อยู่ระหว่าง 44.5° และ 45.5°
 - (ข) ถ้า θ อยู่ระหว่าง 29.5° กับ 30.5° (มุ่งต้องใช้ในหน่วยของเรเดียน)
5. จงหาค่า v และ v_{rms} แล้วเทียบ v^2 และ v^2 โดยใช้ข้อมูลต่อไปนี้

N.	2	4	6	8	2
v_i (cm/sec)	1	2	3	4	5

6. (ก) จงคำนวณหาค่าพลังงานเฉลี่ย (mean translation kinetic energy) ของโมเลกุลของกําชที่อุณหภูมิ 300K
 - (ข) จากข้อ ก. จงหา v_{rms} ถ้ากําชนั้นเป็นไฮโดรเจน ($H_2 = 2$), อออกซิเจน ($O_2 = 32$) และไอปรอท ($Hg = 201$)
7. ที่อุณหภูมิเท่าใด ซึ่งค่าเฉลี่ยของพลังงานเฉลี่ยตามเส้นของโมเลกุลมีค่าเท่ากับของอนุภาคที่มีประจุเดียว (+ e หรือ - e) ซึ่งมีมวลเท่ากันถูกเร่งจากสภาพหยุดนิ่ง ผ่านความต่างศักดิ์ไฟฟ้า (ก) 1 โวลต์ (ข) 1000 โวลต์ (ค) 1,000,000 โวลต์ (ไม่ต้องใช้ทฤษฎีสัมพันธภาพ)
8. จงหารูปแบบของสมการ (6 – 8) ถ้าระบบประกอบด้วยโมเลกุลของกําชาหลาย ๆ ชนิด คำตอบที่ได้เป็นไปตามกฎความดันย่อยของดัลตันหรือไม่

9. (ก) จงหาจำนวนโมเลกุลที่วิ่งเข้าชนพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตร ในเวลา 1 วินาที ถ้า พื้นที่นั้นอยู่ในบรรยากาศของโลก ซึ่งมีความกดดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 300 เคลวิน กำหนดให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของอากาศเท่ากับ 29
 (ข) ถ้านำโมเลกุลในข้อ (ก) ไปใส่ในทรงกระบอกที่มีหน้าตัด 1 ตารางเซนติเมตร ทรงกระบอกนี้จะยาวเท่าใด ถ้าความกดดันเป็น 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 300 เคลวิน
10. กล่องทรงสูญญากาศกว้างตันละ 1 เมตร บรรจุออกซิเจนที่ STP จะมีโมเลกุลประมาณ 3×10^{25} โมเลกุล จงเปรียบเทียบค่าโมเลกุลนี้ต่อจำนวนการชนของโมเลกุลเหล่านี้ ที่กระทำต่อผนังทุกด้านในเวลา 1 วินาที
11. ความกดดันในระบบสูญญากาศแห่งหนึ่งมีค่า 10^{-3} มิลลิเมตรปี Roth บรรยากาศภายนอกมีความกดดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 300 เคลวิน ที่ระบบมีรั้วอยู่ 1 แห่ง พื้นที่ 10^{-10} ตารางเซนติเมตร สมมติว่าทุกๆ โมเลกุลที่วิ่ง “ชน” รูรัวนี้ ผ่านเข้าไปในระบบสูญญากาศ (ก) จงหาจำนวนโมเลกุลที่รั่วไหลเข้าไปในระบบ ในระยะเวลา 1 ชั่วโมง (ข) ถ้าระบบมีปริมาตร 2 ลิตร จงหาค่าความกดดันที่เพิ่มขึ้นใน 1 ชั่วโมงนั้น (ค) จงแสดงให้เห็นว่า จำนวนโมเลกุลที่ “รั่วออก” มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับจำนวนโมเลกุลที่ “รั่วเข้า” จนสามารถตัดทิ้งได้
12. กระเบาะทรงกลมรัศมี 10 เซนติเมตร อยู่ในห้องที่มีอุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส แต่ที่ผิวนีบริเวณขนาด 1 ตารางเซนติเมตร ถูกทำให้เย็นจัดกระเบาะบรรจุไอน้ำความกดดันเริ่มต้น 10^{-3} มิลลิเมตรปี Roth สมมติว่าโมเลกุลของไอน้ำทุกโมเลกุลที่วิ่งเข้าชนบริเวณที่เย็นจัดนี้จะควบแน่นกล้ายเป็นหยดน้ำเกาะติดอยู่ที่นั้น จงหาว่าเป็นเวลานานเท่าใด ที่ความกดดันภายในกระเบาะจะลดลงเป็น 10^{-4} มิลลิเมตรปี Roth
13. โมเลกุลประกอบด้วย 4 อะตอม อยู่ที่มุมของเตต拉ヘドรอն (tetrahedron – รูปกรวยสามเหลี่ยม) (ก) จงหาจำนวนการเป็นอิสระ แบบตามเลี้น, แบบหมุนและแบบการสั่น, (ข) จากข้อ (ก) จงหาค่า c , และ γ ของก้าวที่ประกอบด้วยโมเลกุลเหล่านี้

ແນວຍຄໍາຕອນ

1. 1.2×10^{-6} ມ.
 2. (n) 3.1×10^{19} ໂມເລກຸລ/ມ.³
(ໝ) 3. $I \times 10^6$ ໂມເລກຸລ
 3. 5.6×10^{-6} ແລະ $\times 10^{-6}$
 4. (n) 1.2×10^{-5}
(ໝ) 4.4×10^{-3}
 5. 3.2 ເມຕຣ/ວິນາທີ ແລະ 3.36 ເມຕຣ/ວິນາທີ
 6. (n) 6.2×10^{-21} ຈຸດ
(ໝ) 1930, 480, 193 ເມຕຣ/ວິນາທີ
 7. (n) 7700 K
(ໝ) 7.7×10^6 K
(ຄ) 7.7×10^9 K
 8. $p = \frac{1}{3} \sum n_i m_i v_i^2$
 9. (n) 3.5×10^{23} ຄວັງ
(ໝ) 130 ເມຕຣ
 10. 19×10^{27} ຄວັງ/ວິນາທີ
 11. (n) 12.6×10^{16} ໂມເລກຸລ
(ໝ) 2×10^{-3} ມມ.ປຣອກ
 12. 3.26 ວິນາທີ
 13. (n) 18
(ໝ) $c_v = \text{OK}$ $\gamma = 1.11$
-