

## (The kinetic theory of gas)

โมเลกุลของก๊าซจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงมากเมื่ออยู่ในขอบเขตหรือถูกบรรจุไว้ภายในภาชนะ แต่ถ้าลดขนาดของภาชนะให้เล็กลงโมเลกุลของก๊าซก็จะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงเท่าเดิมแต่จะมีการกระทบกันและกระทบกับภาชนะบ่อยครั้งขึ้น การวัดความเร็วของแต่ละโมเลกุลของก๊าซและการชนกันระหว่างโมเลกุลเราสามารถวัดได้โดยการคำนวณและใช้วิธีการทางสถิติเข้าช่วย การใช้วิธีการทางสถิติหรือทฤษฎีทางสถิติที่ใช้ในกระบวนการดังกล่าวจึงเรียกว่า ทฤษฎีจลน์ของก๊าซ (The kinetic theory of gas)

การเคลื่อนที่ของโมเลกุลไม่มีทิศทางจำกัด เพราะโมเลกุลของมันอยู่ห่างเกินกว่าที่จะดึงดูดกันได้ ดังนั้นเราจึงสามารถอัดก๊าซ (การลดช่องว่างระหว่างโมเลกุล) ให้มีปริมาตรเล็กลงได้ การวัดความกดดันของก๊าซวัดได้จากการที่โมเลกุลของก๊าซวิ่งเข้าชนภาชนะ ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นพลังงานความร้อนจะถ่ายเทไปสู่โมเลกุลของก๊าซซึ่งจะทำให้โมเลกุลของก๊าซมีความเร็วมากขึ้น และจะเกิดการชนภาชนะแรงขึ้นซึ่งนำไปสู่การเพิ่มความกดดันในภาชนะ ดังนั้นจึงกล่าวสรุปได้ว่าถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นความกดดันของก๊าซก็จะเพิ่มขึ้นด้วย

### 6.1 ข้อสมมุติฐานเบื้องต้น (Basic assumption)

การพิจารณาระบบภายใต้กฎเกณฑ์ทางกลศาสตร์โดยอาศัยทฤษฎีจลน์นั้นเราจะศึกษาโมเลกุลของสารต่างๆ ในสภาวะที่เป็นก๊าซ (อุดมคติ) เพราะโมเลกุลจะเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง ในการศึกษาก็จะง่ายกว่าทั้งของแข็งและของเหลว สมมุติฐานเบื้องต้นในการศึกษามีดังนี้

6.1.1 ปริมาตรใดๆ (Finite volume) ที่สามารถวัดได้จะมีโมเลกุลของก๊าซอยู่เป็นจำนวนมากมาสมมุติฐานข้อนี้ได้จากผลการทดลองที่ภาวะมาตรฐาน (Standard Condition) คือ ก๊าซ 1 กิโลกรัมโมล. ปริมาตร 22.4 ลูกบาศก์เมตรจะมี Avogadro's number เท่ากับ  $6.03 \times 10^{23}$  ดังนั้น ก๊าซ 1 ลูกบาศก์เมตรจะมีโมเลกุล  $3 \times 10^{25}$  โมเลกุล 1 ลูกบาศก์เซนติเมตรมี  $3 \times 10^{19}$  โมเลกุล และ 1 ลูกบาศก์มิลลิเมตรมี  $3 \times 10^{16}$  โมเลกุล









ปริมาตรของทรงกระบอก  $dV = dA \times v dt \cos\theta \frac{1}{4\pi} v^2$

ดังนั้น จำนวนโมเลกุล  $dN$  ในทรงกระบอกจะเป็น

$$d^3n_{\theta\phi} dV = dA \cdot dt \times \frac{v dn_V}{4\pi} \cdot \text{Sin}\theta \cdot \text{Cos}\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \text{ ----- (6.6)}$$

จำนวนการชนของโมเลกุลต่อพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยในเวลาหนึ่งหน่วย จะได้เป็น

$$\frac{1}{4\pi} v \cdot dn_V \cdot \text{Sin}\theta \cdot \text{Cos}\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \text{ ----- (6.7)}$$

ดังนั้น จำนวนโมเลกุลที่ชนผนังในหนึ่งตารางหน่วยในเวลาหนึ่งหน่วยซึ่งโมเลกุลเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว  $v$  หาได้จากการอินทิเกรตสมการ (6.7) ด้วย  $\theta$  จาก  $0$  ถึง  $\frac{\pi}{2}$  และ  $\phi$  จาก  $0$  ถึง  $2\pi$  จะเหลือเป็น  $\frac{1}{4} v \cdot dn_V$  ซึ่งค่านี้คือ ฟลักซ์โมเลกุล (Molecular flux density)  $F_0$  มีค่าเท่ากับการอินทิเกรตตลอดช่วงความเร็ว  $v$  จะได้ว่า

$$F_0 = \frac{1}{4} \int v \cdot dn_V \text{ ----- (6.8)}$$

ถ้าโมเลกุลมีการกระจายความเร็วอย่างต่อเนื่อง และ  $dn_V$  เป็นจำนวนความเร็ว  $v$  แล้ว ถ้าให้  $v$  เป็นความเร็วเฉลี่ย จะได้

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int \frac{v \cdot dn_V}{n} \\ F_0 &= \frac{1}{4} \cdot n \bar{v} \text{ ----- (6.9)} \end{aligned}$$

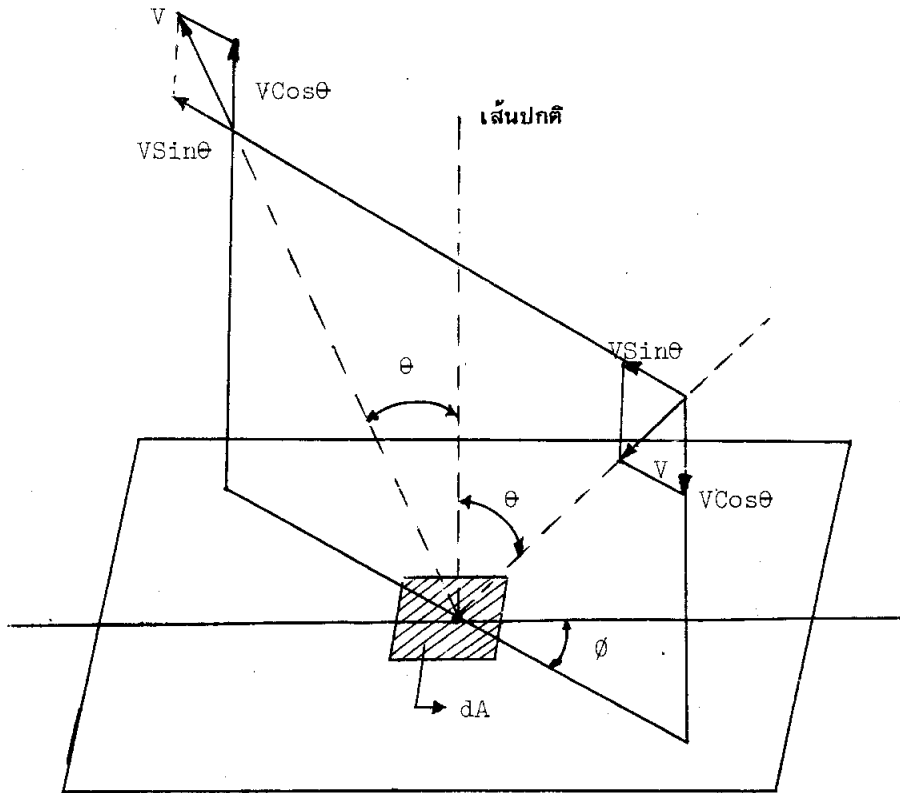
สมการ (6.9) คือฟลักซ์โมเลกุลของก๊าซซึ่งหมายถึงจำนวนการชนทั้งหมดบนผนังบนพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยในเวลาหนึ่งหน่วยของโมเลกุลต่างๆ ที่มาจากทุกทิศทางและทุกความเร็ว

ที่ภาวะมาตรฐาน (STP) จะได้ว่า  $n$  (จำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งลูกบาศก์เมตร) มีค่าประมาณ  $3 \times 10^{25}$  ถ้าความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลออกซิเจนที่อุณหภูมิ  $273^\circ\text{K}$  มีค่าประมาณ 450 เมตรต่อวินาที สามารถคำนวณหาจำนวนการชนบนผนังของโมเลกุลออกซิเจน ดังนี้

จากสมการ (6.9)

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

### 6.3 สมการสถานะของก๊าซอุดมคติ (Equation of state of an ideal gas)



รูปที่ 6.3 แสดงการเปลี่ยนความเร็วของการชนอย่างยืดหยุ่น

พิจารณาจากรูปที่ 6.3 แสดงโมเมนต์  $\theta \phi$  ก่อนชนและหลังชนกับผนัง ถ้าการชนเป็นแบบการชนอย่างยืดหยุ่นสมบูรณ์ และผนังมีความเร็วมาก ทำให้ความเร็วก่อนชนและความเร็วหลังชนจะเท่ากัน ดังนั้นการชนแบบนี้จะคล้ายกับการตกและการสะท้อนของแสงบนผิวเรียบโดยมีมุมสะท้อน  $\theta$  เท่ากับมุมตก กระจก องค์ประกอบของความเร็วในแนวตั้งฉาก (เส้นปกติ) จึงมีค่าจาก  $V \cos \theta$  ไปเป็น  $-V \cos \theta$

แรงที่เกิดจากโมเมนต์ชนกับผนังซึ่งเกิดขึ้นในเวลาสั้นๆ เรียกว่า แรงอิมพัลส์ (impulsive force) แรงนี้มีค่าเท่ากับการเปลี่ยนแปลงของโมเมนตัม ถ้าให้  $m$  เป็นมวลของโมเมนต์ที่ชน การเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบโมเมนตัมในแนวตั้งฉากของการชนอย่าง  $\theta \phi$  จะได้  $m v \cos \theta - (-m v \cos \theta) = 2 m v \cos \theta$  ดังนั้นจากสมการ (6.7) เมื่อจำนวนการชนอย่าง  $\theta \phi$  บนพื้นที่  $dA$  ในเวลา  $dt$  จะได้

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

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมของการชนอย่าง  $dv$  ในเวลา  $dt$  เกิดขึ้นจะได้

$$\begin{aligned} & (2mV\cos\theta) \left( \frac{1}{4\pi} \cdot v dn_V \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \cdot dA \cdot dt \right) \\ &= \frac{1}{2\pi} m v^2 dn_V \cdot \sin\theta \cdot \cos^2\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \cdot dA \cdot dt \end{aligned}$$

การเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมของการชนของโมเลกุลที่มีความเร็ว  $v$  หาได้จากการอินทิเกรตด้วย  $\theta$  จาก 0 ถึง  $\frac{\pi}{2}$  และ  $\phi$  จาก 0 ถึง  $2\pi$  จะเหลือ

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3} m v^2 dn_V dA \cdot dt \\ &= \frac{1}{3} m \left[ \int v^2 \cdot dn_V \right] dA \cdot dt \end{aligned}$$

จากนิยามเราจะได้ว่า ผลคูณของแรงเฉลี่ยกับช่วงเวลาที่เรากระทำก็คือ แรงอิมพัลส์ซึ่งมีค่าเท่ากับการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัม เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\begin{aligned} d\bar{F} \cdot dt &= \frac{1}{3} m \left[ \int v^2 \cdot dn_V \right] dA \cdot dt \\ d\bar{F} &= \frac{1}{3} m \left[ \int v^2 \cdot dn_V \right] dA \\ \bar{P} &= \frac{\bar{F}}{A} = \frac{1}{3} m \int v^2 \cdot dn_V \end{aligned} \quad \text{----- (6.10)}$$

ความกดดันเฉลี่ย ( $\bar{P}$ ) ที่เกิดบนผนังได้จากแรงเฉลี่ยต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ คือ  $\frac{d\bar{F}}{dA}$

เมื่อโมเลกุลมีการกระจายความเร็วต่อเนื่อง และ  $dn_V$  เป็นจำนวนความเร็ว  $v$  จะได้

$$\bar{v}^2 = \int \frac{v^2 \cdot dn_V}{n}$$

จากสมการ (6.10) จะได้

$$\bar{P} = \frac{1}{3} m n \cdot \bar{v}^2$$

เมื่อความกดดันที่วัดได้จากการทดลองมีค่าเท่ากับความกดดันเฉลี่ย ดังนั้น

$$P = \frac{1}{3} n \cdot m \bar{v}^2 \quad \text{----- (6.11)}$$

ถ้า  $n = \frac{N}{V}$  คือจำนวนโมเลกุลต่อปริมาตร

$$PV = \frac{1}{3} N m \bar{v}^2 \quad \text{----- (6.12)}$$

สมการ (6.12) เป็นสมการสถานะของก๊าซอุดมคติ

และจากสมการสถานะของก๊าซอุดมคติที่กล่าวมาแล้ว

$$pV = NkT \quad \text{----- (6.13)}$$







รวมทั้งแรงดึงดูดของโม่เลข (1) และ (2) ทั้งด้านบนและด้านล่าง ดังนั้นจึงมีแรงดึงดูดของโม่เลข (1) และ (2) เฉพาะด้านที่ติดกับผนังภาชนะเท่านั้น นั่นคือ ความกดดันของก๊าซก็จะเกิดเฉพาะโม่เลขที่อยู่ติดกับผนังภาชนะ

แรงดึงดูดของโม่เลข (3) และ (4) ซึ่งส่งแรงไปดึงดูดโม่เลข (1) และ (2) ก็จะมีเหมือนเป็นแรงที่ไปดึงให้แรงของโม่เลข (1) และ (2) ที่กระทำบนผนังภาชนะน้อยลงไปกว่าที่ควรเป็นจริง ดังนั้นความกดดันหรือแรงที่โม่เลขของก๊าซกระทำบนผนังภาชนะที่วัดหรือสังเกตได้ จึงเป็นความกดดันที่มีโม่เลขอื่นคอยดึงหรือรั้งไว้ ไม่ใช่ความกดดันที่แท้จริงซึ่งเกิดขึ้นบนผนังภาชนะ

สมมติให้  $p'$  เป็นความกดดันที่วัดได้บนผนังภาชนะ และ

$p$  เป็นความกดดันที่ลดลงไปเนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโม่เลข ดังนั้นความกดดันที่แท้จริงของก๊าซในกรณีที่มีโม่เลขระหว่างโม่เลขกระทำต่อกันเลข ก็คือ  $p' - p$  ค่าของ  $p$  จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับกรณีดังต่อไปนี้

1. จำนวนโม่เลขที่ไปกระทบกับผนังภาชนะ โดยความกดดัน  $p$  จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโม่เลขเหล่านี้ เราพิจารณาจำนวนโม่เลขต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ซึ่งก็คือความหนาแน่นของโม่เลขของก๊าซนั่นเอง

2. จำนวนโม่เลขที่ส่งแรงดึงดูดไปกระทำกับโม่เลขที่กระทบกับผนังภาชนะจะปรากฏว่า  $p$  ก็จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโม่เลขที่ส่งแรงดึงดูดไปกระทำกับโม่เลขที่กระทบกับผนังภาชนะ ในทำนองเดียวกันก็พิจารณาจำนวนโม่เลขที่ส่งแรงดึงดูดไปคอยรั้งโม่เลขซึ่งวิ่งไปกระทบกับภาชนะต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ก็จะได้ในรูปของความหนาแน่นเช่นเดียวกัน

ทั้ง 2 กรณีจะได้ว่า  $p$  ที่ลดลงจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความหนาแน่นยกกำลังสอง

ดังนั้นจึงเขียนได้ว่า

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

หรือ

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

โดยมี  $a'$  เป็นค่าคงที่ แทนค่า  $p'$  ลงไปในสมการแบบคลอเซียส (6.15) จะได้

$$\left[ P + a' \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right] (v - b) = nRT \quad \text{----- (6.16)}$$

สมการ (6.16) เป็นแบบหนึ่งของสมการสถานะของวานเดอวาลส์

ถ้าให้  $a = a' \cdot N_a^2$  และ  $b = b' \cdot \frac{N_a}{N}$  โดย  $N_a$  คือ Avogadro's number ดังนั้น สมการสถานะแบบวานเดอวาลส์ จะได้อีกต่อไปดังนี้

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (v - b) = RT \quad \text{----- (6.17)}$$

### 6.5 กฎของอิควิพาร์ทิชันของพลังงาน (The principle of equipartition of energy)

สมมติว่ามีก๊าซหลายๆ ชนิดผสมกันโดยไม่ทำปฏิกิริยาทางเคมีกัน โดยถือว่าก๊าซเหล่านั้นเป็นอุดมคติแบบเฉื่อยที่มีอุณหภูมิ  $T$  ความกดดัน  $P$  และมีปริมาตร  $V$  ซึ่งก๊าซ  $A$  มี  $N_1$  โมล ก๊าซ  $B$  มี  $N_2$  โมล จนกระทั่งก๊าซ  $C$  มี  $N_C$  โมล ดังนั้นเมื่อก๊าซผสมกันจะได้สถานะสมดุลจะได้สมการสถานะเป็น

$$PV = (N_1 + N_2 + \dots + N_C) kT$$

$$P = \frac{N_1}{V} \cdot kT + \frac{N_2}{V} \cdot kT + \dots + \frac{N_C}{V} \cdot kT$$

จะเห็นว่า  $\frac{N_x}{V} \cdot kT$  ซึ่งเป็นความกดดันที่ก๊าซผสม (จำนวน  $x$  ก๊าซ) ที่มีปริมาตร  $V$  ตามลําดับความกดดันนี้เรียกว่า ความกดดันย่อย (Partial pressure) ของก๊าซผสม และแทนด้วย  $P_x$  จะได้

$$P_1 = \frac{N_1}{V} \cdot kT, \quad P_2 = \frac{N_2}{V} \cdot kT \quad \text{และ} \quad P_C = \frac{N_C}{V} \cdot kT$$

ดังนั้น

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_C \quad \text{----- (6.18)}$$

จากสมการ (6.18) แสดงให้เห็นว่า ความกดดันทั้งหมดของก๊าซผสมจะเท่ากับผลรวมของความกดดันย่อย ซึ่งถือว่าเป็นกฎของดาลตัน (Dalton's law)

ถ้าให้  $m_1$  และ  $m_2$  เป็นมวลของโมเลกุลของก๊าซแต่ละชนิดโดยมีค่าเฉลี่ยของ  $v^2$  เป็น  $\bar{v}_1^2$  และ  $\bar{v}_2^2$  ดังนั้นจากสมการสถานะของก๊าซอุดมคติ เราจะหาความกดดันย่อยที่ได้จากโมเลกุลของก๊าซแต่ละชนิดโดยอาศัยสมการ (6.12) ได้ดังนี้

$$P_1 V = \frac{1}{3} N_1 m_1 \overline{V_1^2}$$

$$P_2 V = \frac{1}{3} N_2 m_2 \overline{V_2^2}$$

ซึ่งจะได้ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของแต่ละโมเลกุล ดังนี้

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{V_1^2} = \frac{3}{2} kT$$

หรือ

$$\overline{E}_1 = \frac{3}{2} kT \quad \text{----- (6.19)}$$

และ

$$\frac{1}{2} m_2 \overline{V_2^2} = \frac{3}{2} kT$$

หรือ

$$\overline{E}_2 = \frac{3}{2} kT \quad \text{----- (6.20)}$$

จะได้ว่า

$$\overline{E}_1 = \overline{E}_2$$

นั่นคือ ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของโมเลกุลของก๊าซแต่ละชนิดจะเท่ากัน เราจึงสรุปได้ว่า

"สำหรับก๊าซผสมกันแล้วจะได้ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของโมเลกุลของก๊าซแต่ละชนิดจะเท่ากัน"

สมมุติว่าเราจะพิจารณาก๊าซอุดมคติมวล  $m$  เคลื่อนที่ในแกน  $x$ ,  $y$  และ  $z$  สามมิติ เราสามารถหาค่าประกอบของความเร็วของโมเลกุลที่สัมพันธ์กับค่าพลังงานจลน์เฉลี่ยในแกน  $x$ ,  $y$  และ  $z$  ได้ดังนี้

$$\text{ความเร็วทางแกน } x \text{ จะได้พลังงานจลน์ตามเส้น } W_x = \frac{1}{2} m \overline{V_x^2}$$

$$\text{ความเร็วทางแกน } y \text{ จะได้พลังงานจลน์ตามเส้น } W_y = \frac{1}{2} m \overline{V_y^2}$$

$$\text{ความเร็วทางแกน } z \text{ จะได้พลังงานจลน์ตามเส้น } W_z = \frac{1}{2} m \overline{V_z^2}$$

ค่า  $\overline{v_x^2}$ ,  $\overline{v_y^2}$  และ  $\overline{v_z^2}$  สามารถได้จากการกระจายความเร็วของ Maxwell ดังนี้

$$\overline{v_x^2} = \int \frac{v_x^2 \cdot dv_x}{N} = \frac{kT}{m}$$

$$\overline{v_y^2} = \int \frac{v_y^2 \cdot dv_y}{N} = \frac{kT}{m}$$

$$\overline{v_z^2} = \int \frac{v_z^2 \cdot dv_z}{N} = \frac{kT}{m}$$

ดังนั้นจะได้

$$W_x = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

$$W_y = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} kT$$

$$W_z = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT$$

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

ปริมาณอิสระใดๆ ที่ใช้ในการคำนวณหาพลังงานของโมเลกุล เรียกว่า จำนวนการเป็นอิสระ หรือ จำนวนขอบเขตโดยอิสระ (degree of freedom) ใช้ตัวย่อ f ซึ่งการคำนวณหาค่า f นั้นสามารถหาได้จากกฎของอควิปาร์ทิชัน ดังนี้

$$\overline{W} = \frac{fkT}{2}$$

และถ้า N เป็นจำนวนโมเลกุลทั้งหมด จะได้พลังงานทั้งหมด

$$N\overline{W} = \frac{fNkT}{2} = \frac{fnRT}{2} \quad \text{-----(6.21)}$$

เมื่อ n คือจำนวนโมล (mole) และ R คือค่าคงที่สากลของก๊าซ (Universal gas Constant)

จำนวนขอบเขตโดยอิสระหรือจำนวนการเป็นอิสระ (degree of freedom) เราสรุปเป็นนิยามได้ดังนี้

"จำนวนขอบเขตโดยอิสระหรือจำนวนการเป็นอิสระหมายถึงปริมาณที่ไม่ขึ้นกับสิ่งใดๆ และสามารถศึกษาได้ในรูปของการเคลื่อนที่ครบทุกชนิดของระบบ"

การเคลื่อนที่ของโมเลกุลโดยทั่วไปมี 3 ชนิด ดังนี้

1. การเคลื่อนที่ตามเส้น (Translational motion) หมายถึงการเคลื่อนที่แบบเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมในโมเลกุล ซึ่งเป็นการเปลี่ยนตำแหน่งโดยการเคลื่อนที่ตามเส้นใน 3 แนวแกนคือ  $x$ ,  $y$  และ  $z$  ด้วยเหตุนี้จึงมี  $3f$  สำหรับโมเลกุลของก๊าซที่มีอะตอมเดี่ยว (monatomic gas) จะมี  $3f$  เท่านั้น สำหรับโมเลกุลของก๊าซที่มีสองอะตอม (diatomic gas) ซึ่งถือว่าอะตอมถูกยึดเข้าด้วยกันคล้ายรูปคัมเบลล์ นอกจากจะมีการเคลื่อนที่ตามเส้น  $3f$  แล้วยังมี  $2f$  สำหรับการหมุน และ  $2f$  สำหรับการหมุน และ  $2f$  สำหรับการสั่นสะเทือน (รวมมี  $7f$ ) และสำหรับโมเลกุลของก๊าซที่มีสามอะตอม (triatomic gas) หรือมีมากกว่าสามอะตอมขึ้นไปที่เรียกว่า polyatomic gas จะมีทั้งการเคลื่อนที่ตามเส้น, การหมุนและการสั่นสะเทือนด้วย

2. การสั่นสะเทือน (Vibrational motion) หมายถึงการขยับไปทางขวาและซ้ายในแนวของแกนร่วมหรือบอนด์ โดยถือว่าตำแหน่งเฉลี่ยของอะตอมในโมเลกุลมีค่าประมาณคงที่

3. การหมุน (Rotational motion) หมายถึงการเคลื่อนที่แบบหมุนของอะตอมในโมเลกุล การหมุนเกิดขึ้นจากอะตอมหมุนได้รอบแกนของโมเลกุลเอง (ซึ่งอยู่ในแกนใดแกนหนึ่งของ  $x, y$  และ  $z$ ) และรอบแกนที่เหลืออีกสองแกนก็ได้ โดยปกติแล้วการหมุนรอบแกนของตัวเองนั้น ไม่เกิดขึ้นเพราะต้องใช้พลังมาก เนื่องด้วยโมเมนต์เฉื่อยรอบแกนการหมุนมีค่าน้อยๆ จึงต้องใช้พลังงานมากเพื่อทำให้โมเลกุลหมุนรอบตัวเองได้ ดังนั้นจึงถือว่าโมเลกุลทั่วไปแล้วจะมีการหมุนรอบแกนอื่นที่ไม่ใช่แกนที่โมเลกุลวางตัวขนานอยู่นั้นคือ จะมีอยู่เพียง 2 แนวแกน ( $2f$ ) ที่ก๊าซแบบ diatomic และ polyatomic จะหมุนได้

จากสมการ (2.3) กฎข้อที่ 1 ทางอุณหพลศาสตร์

$$U_2 - U_1 = Q - W$$

เมื่อพลังงานภายในคือ ผลบวกของพลังงานของแต่ละโมเลกุล และจากสมการ (6.21) จึงได้พลังงานภายใน ( $U$ ) ของระบบ ดังนี้

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

ถ้าให้  $u$  เป็นพลังงานภายในจำเพาะ

$$u = \frac{U}{n} = \frac{f}{2} RT$$

จากสมการ (2.23)  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

ดังนั้น  $C_V = \frac{d}{dT} \left(\frac{f}{2} RT\right)$

$$C_V = \frac{f}{2} R \quad \text{-----(6.22)}$$

และจากสมการ (2.29) สำหรับก๊าซอุดมคติ

$$C_P - C_V = R$$

$$C_P = R + \frac{f}{2} R$$

ดังนั้น  $C_P = \frac{(2+f)}{2} R \quad \text{-----(6.23)}$

แต่จากสมการ (2.22)  $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$

ดังนั้น  $\gamma = \frac{f+2}{f} \quad \text{-----(6.24)}$

### 6.6 ความร้อนจำเพาะของของแข็ง (Specific heat of Solid)

จากการนำเอาประโยชน์ทฤษฎีออสทิงคิงมาใช้ เราสามารถอภิปรายความร้อนจำเพาะของของแข็งที่มีอุณหภูมิสูงพอโดยใช้ทฤษฎีแก๊ว อย่างสมเหตุสมผล พิจารณาของแข็งอย่างง่ายที่ประกอบด้วย  $N$  อะตอม เช่น ของแข็งนี้อาจจะเป็นทองแดง, ทอง, เพชร หรืออลูมิเนียม โดยมีแรงดึงระหว่างอะตอมที่อยู่ใกล้และอยู่ในเสถียรภาพทางกลศาสตร์ โมเลกุลของของแข็งจะสั่นอยู่กับที่จึงมีจำนวนขอบเขตโดยอิสระเท่ากับ 3 และจะมีการเคลื่อนที่แบบ Simple harmonic motion ดังนั้นค่าเฉลี่ยของพลังงานสามารถเขียนให้อยู่ในรูปง่าย ๆ ดังนี้

$$\bar{U}_x = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT \quad \text{-----(6.25)}$$

เมื่อพลังงานจลน์เท่ากับ  $\frac{1}{2} kT$  และพลังงานศักย์เท่ากับ  $\frac{1}{2} kT$



ดังนั้นพลังงานเฉลี่ยของอะตอมจึงเป็น

$$\bar{U} = 3kT \quad \text{-----(6.26)}$$

หรือ  $\bar{U} = 3RT$

แต่จาก

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{-----(6.27)}$$

ดังนั้น

$$c_V = 3R \quad \text{-----(6.28)}$$

เมื่อแทนค่า  $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Joule/mole.K}$

$$C_V = 25 \text{ Joule/mole.K}$$

จากสมการ (6.28) แสดงว่า ที่อุณหภูมิสูงเพียงพอความร้อนจำเพาะแบบโบลาร์ ที่ปริมาตรคงที่ของสารบริสุทธิ์ทั้งหลายในสถานะของแข็งจะมีค่าเท่ากับ  $3R$  เสมอ" กฎข้อนี้เราเรียกว่า กฎของดูลอง และเปติสท์ (Dulong-petit law)

ถ้าให้  $\omega$  เป็นความเร็วเชิงมุมของการสั่นสะเทือนของของแข็ง

$m$  เป็นน้ำหนักอะตอมของสาร

$a$  เป็นระยะห่างระหว่างโมเลกุล

$\kappa$  เป็นค่า Compressibility

ดังนั้นจะได้

$$\omega = \sqrt{\frac{3a}{\kappa m}} \quad \text{-----(6.29)}$$

และถ้าให้  $H$  เป็น characteristic temperature หมายถึงอุณหภูมิเริ่มต้นที่ใช้ในการหาความร้อนจำเพาะของของแข็ง ดังนั้นจะได้

$$\textcircled{H} = \frac{\hbar\omega}{k} \quad \text{-----(6.30)}$$

ตัวอย่าง ทองแดงมี Atomic weight ( $\mu$ ) 63.5, ความหนาแน่น ( $\rho$ ) = 8.95 gm/cm<sup>3</sup> ;  
 Compressibility ( $\kappa$ ) = 7.3 x 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>/dyne จงหา characteristic  
 temperature  $\Theta$  ของทองแดง

วิธีทำ จาก  $m = \frac{\mu}{N_a} = \frac{63.5}{6.02 \times 10^{23}} = 1.05 \times 10^{-22}$  กรัม

จาก  $a = \left(\frac{m}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{(1.05 \times 10^{-22})}{8.95} = 2.34 \times 10^{-8}$  กรัม

จาก  $\omega = \sqrt{\frac{3a}{\kappa m}} = \sqrt{\frac{3(2.34 \times 10^{-8})}{(7.3 \times 10^{-13})(1.05 \times 10^{-22})}} = 3.02 \times 10^{13}$  ไรเคิล/วินาที

และจากสมการ (6.39)

$$\Theta = \frac{h\omega}{k} = \frac{(1.054 \times 10^{-27})(3.02 \times 10^{13})}{(1.38 \times 10^{-16})}$$

$$\Theta = 230^\circ \text{ K}$$

จะเห็นว่าค่า  $C_V$  ของทองแดงจะต้องใช้ข้อมูลหุ้ของห้องทดลองถึง 230°K เป็นจุดเริ่มต้น

ในทำนองเดียวกันสำหรับของแข็งอย่างอื่น เช่น เพชร ซึ่งมี Atomic mass น้อยกว่าทองแดงตั้ง 5 เท่า และมีค่า  $\kappa = 2.26 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/dyne มีค่าความหนาแน่น ( $\rho$ ) 3.25 gm/cm<sup>3</sup> จะต้องมีค่า  $\Theta$  ถึง 830°K จึงจะหาค่า  $C_V$  ได้

-----

บทสรุปและคำจำกัดความที่ควรรู้

1. Molecular flux density - จำนวนโมเลกุลที่ชนผนังในพื้นที่ 1 ตารางหน่วย ในเวลา 1 หน่วย
2. impulsive force - แรงสั้นๆ ที่เกิดจากโมเลกุลชนกับผนังของภาชนะ
3. Mean translation kinetic energy -  $\frac{3}{2} kT$
4. Clausius equation of state -  $P(v-b') = nRT$
5. Van der Waals equation of state -  $(P + \frac{a}{v^2})(v-b) = RT$
6. Equipartition theorem -  $\bar{E}_x = \frac{1}{2} kT$
7. Dalton's law - ความกดดันทั้งหมดของก๊าซผสมจะเท่ากับผลรวมของความกดดันย่อย
8. Degree of freedom - ปริมาณอิสระใดๆ ที่ใช้ในการคำนวณหาพลังงานของโมเลกุล
9. Dulong-petit law - ที่อุณหภูมิสูงๆ ความร้อนจำเพาะโมลาที่ปริมาตรคงที่ของสารบริสุทธิ์ทั้งหลายในสภาวะของแข็งจะมีค่าใกล้เคียงกับ  $3R$
10. elastic collision - การชนกันระหว่างโมเลกุลด้วยกันหรือโมเลกุลชนกับผนังซึ่งพลังงานจลน์หรือโมเมนตัมทั้งก่อนชนและหลังชนจะเท่ากัน
11. root mean square speed (V)<sub>rms</sub>  $\sqrt{\frac{3kT}{m}}$

-----

### แบบฝึกหัดบทที่ 6

- (ก) จงคำนวณหาจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของก๊าซที่อุณหภูมิ  $300^{\circ}\text{K}$  และมีความกดดันเป็น  $10^{-3}$  มิลลิเมตรปรอท  
(ข) ถ้าปริมาตรเป็นลูกบาศก์ แต่ละด้านยาว 1 มิลลิเมตร จะมีโมเลกุลเท่าใด
- จงคำนวณหาความเร็วสูงสุดของก๊าซ  $\text{N}_2$  ที่อุณหภูมิของห้องทดลอง ( $300^{\circ}\text{K}$ ) เมื่อนำหนักโมเลกุลเท่ากับ 28 และ Avogadro's number  $6 \times 10^{23}$  โมเลกุล/โมล
- กล่องทรงลูกบาศก์ยาวด้านละ 1 เมตร บรรจุก๊าซ  $\text{O}_2$  ที่ STP จะมีโมเลกุลประมาณ  $3 \times 10^{25}$  โมเลกุล จงเปรียบเทียบค่าโมเลกุลนี้ต่อจำนวนการชนของโมเลกุลเหล่านั้นที่กระทำต่อผนังทุกด้านในเวลา 1 วินาที
- โมเลกุลประกอบด้วย 4 อะตอม อยู่ที่มุมของ tetrahedron รูปกรวยสามเหลี่ยม จงหาจำนวนขอบเขตโคออร์ดิเนตแบบตามเส้น, แบบหมุน และแบบการสั่น
- จงคำนวณหาพลังงานจลน์เฉลี่ย (mean translation kinetic energy) ของโมเลกุลของก๊าซที่อุณหภูมิ  $300^{\circ}\text{K}$  สำหรับก๊าซ  $\text{H}_2$
- จงคำนวณหาจำนวนโมเลกุลที่วิ่งเข้าชนพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตร ในเวลา 1 วินาที ถ้าพื้นที่นั้นอยู่ในบรรยากาศของโลก ซึ่งมีความกดดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ  $300^{\circ}\text{K}$  กำหนดให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของอากาศเท่ากับ 29

-----

เฉลยคำตอบแบบฝึกหัดบทที่ 6

1. ก.  $3.1 \times 10^{10}$  โมงเหล็กต่อลูกบาศก์เมตร  
ข.  $3.1 \times 10^{10}$  โมงเหล็ก
2. 420 เมตร/วินาที
3.  $19/10^{27}$  ลิตร/วินาที
4. 18
5.  $6.2 \times 10^{-21}$  จูล
6.  $3.5 \times 10^{23}$  ลิตร