

บทที่ 6

กฎภูมิจัลน์ของกําช

(The kinetic theory of gas)

โนเมลกุลของกําจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงมากเนื่องอยู่ในขบวนเดอนเรอติกบารูไว้ภายในภาชนะ แต่ถ้าลดขนาดของภาชนะให้เล็กลงโนเมลกุลของกําจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงเท่าเดิมแต่จะมีการกระทบกันและกระทบกับภาชนะบ่อยครั้งขึ้น การวัดความเร็วของแต่ละโนเมลกุลของกําและการซักกันระหว่างโนเมลกุลเราสามารถวัดๆต่อโดยการค่านวณและใช้วิธีการทางสถิติเข้าช่วย การใช้วิธีการทางสถิติหรือกฎภูมิจัลน์ที่ใช้ในกระบวนการการดึงกล่าววิจัยเรื่อยกว่า กฎภูมิจัลน์ของกํา (The kinetic theory of gas)

การเคลื่อนที่ของโนเมลกุลไม่มีทิศทางจ้ากัด เพราะโนเมลกุลของมันอยู่ห่างเกินกว่าที่จะดึงดูดกันได้ ดังนั้นเราจึงสามารถอัดกําช (การลดพื้นที่ว่างระหว่างโนเมลกุล) ให้มีปริมาตรเล็กลงได้ การวัดความกดดันของกําชวัดได้จากการที่โนเมลกุลของกําชวิ่งเข้าชนภาชนะ ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นพลังงานความร้อนจะเพิ่ม เท่าไปปั๊มน เมลกุลของกําชซึ่งจะทำให้โนเมลกุลของกํานมีความเร็วมากขึ้น และจะเกิดการชนกันมากขึ้นซึ่งนำไปสู่การเพิ่มความกดดันในภาชนะ ดังนั้นจึงกล่าวสรุปได้ว่าถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นความกดดันของกําชก็จะเพิ่มขึ้นด้วย

6.1 สมมุติฐานเบื้องต้น (Basic assumption)

การพิจารณาแบบกายได้กูเกษที่ทางกลศาสตร์ได้อ้างอิงกันนั้นเรายังศึกษาโนเมลกุลของสสารต่างๆ ในสภาวะที่เป็นกําช (อุณหภูมิ) เนரายโนเมลกุลจะเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง ในการศึกษาอาจจะยากกว่าทั้งของแข็งและของเหลว สมมุติฐานเบื้องต้นในการศึกษาจะมีดังนี้

6.1.1 ปริมาตรใดๆ (Finite volume) กําสามารถวัดได้จะมีโนเมลกุลของกําชอยู่เป็นจำนวนมากๆ สมมุติฐานนี้ได้จากผลการทดลองที่ภาวะมาตรฐาน (Standard Condition) คือ กําช 1 กิโลกรัมโนล.บาร์มาตรา 22.4 ลูกบาศก์เมตรจะมี Avogadro's number เท่ากับ 6.03×10^{23} ดังนั้น กําช 1 ลูกบาศก์เมตรจะมีโนเมลกุล 3×10^{25} โนเมลกุล 1 ลูกบาศก์เซนติเมตรมี 3×10^{19} โนเมลกุล และ 1 ลูกบาศก์มิลลิเมตรมี 3×10^{16} โนเมลกุล

6.1.2 โนมเลกุลของก๊าซแต่ละโนมเลกุลอยู่ห่างกันมากเนื่อหาที่อยู่กับขนาดของมันและอยู่ในสภาวะของการเคลื่อนที่อย่างต่อเนื่อง โนมเลกุลมีรูปเป็นทรงกลมเส้นผ่านศูนย์กลางมีค่าประมาณ $(2-3) \times 10^{-10}$ เมตร ที่ภาวะมาตรฐาน (STP) ถ้าแบ่งปริมาตรออกเป็นส่วนเล็กๆ ชิ้งแต่ละส่วนจะมีรูปร่างเป็นลูกบาศก์ (Cubical cell) และแต่ละส่วนนั้นมีโนมเลกุลอยู่หนึ่งโนมเลกุล ปริมาตรของส่วนเล็กๆ คือ $1/(3 \times 10^{25})$ หรือประมาณ 30×10^{-27} ลูกบาศก์เมตรซึ่งจะได้ความกว้างแต่ละด้านประมาณ 3×10^{-9} เมตร หมายความว่า โนมเลกุลอยู่ห่างกันเป็นระยะทางประมาณ 10 เท่าของเส้นผ่านศูนย์กลางของมัน

6.1.3 โนมเลกุลจะไม่สั่งแรงกระทำต่อกัน ยกเว้นเมื่อมีสัมภាន กการชนกันจะเกิดระหว่างโนมเลกุลกับโนมเลกุลอื่นๆ หรือโนมเลกุลชนกับผนังของภาชนะ และเมื่อไม่มีแรงจากภายนอกแล้ว โนมเลกุลจะเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง

6.1.4 การชนกันระหว่างโนมเลกุลตัวกันหรือโนมเลกุลชนกับผนังเป็นแบบ อัคคีหัสอย่างสมบูรณ์ (elastic collision) พลังงานจลน์หรือโนมเนนตัมทั้งก่อนชนและหลังชนจะเท่ากัน และความเร็วหลังการชนกับผนังแล้วจะคงที่

6.1.5 เมื่อมีแรงจากภายนอก โนมเลกุลจะกระจาอยอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งภาชนะ
สมมุติให้ N เป็นจำนวนโนมเลกุลทั้งหมดของก๊าซที่บรรจุในภาชนะ

V เป็นปริมาตรของภาชนะ

ดังนั้นค่าเฉลี่ยของจำนวนโนมเลกุลต่อหน่วยปริมาตรจะได้

$$n = \frac{N}{V} \quad (\text{โนมเลกุล}) \quad (6.1)$$

โดยสมมุติฐานว่าโนมเลกุลมีการกระจาอยอย่างสม่ำเสมอ จะได้จำนวนโนมเลกุล dN อยู่ภายในภาชนะที่มีปริมาตรเล็กๆ dV ดังนี้

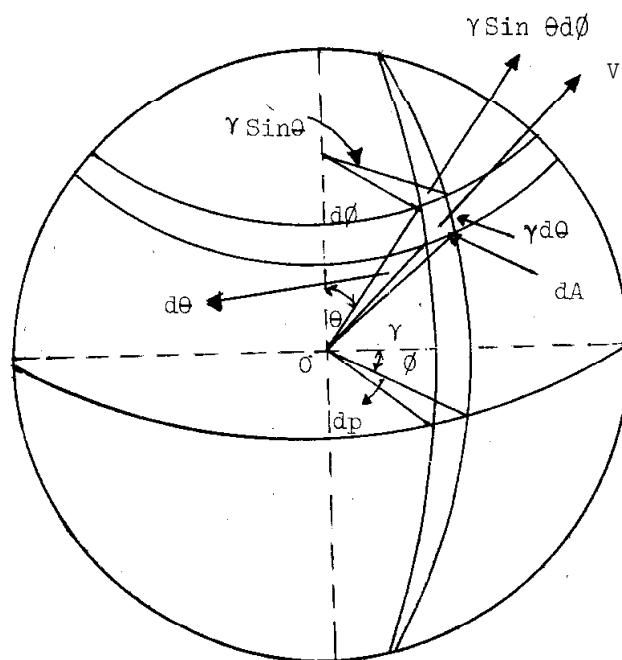
$$dN = n dV \quad (6.2)$$

ถ้านำโนมเลกุลออกตัวของก๊าซบริมาณหนึ่งมารวมไว้ ณ จุดๆ หนึ่งเพื่อให้โนมเลกุลแต่ละตัวเริ่มเคลื่อนที่ออกจากจุดเดิมเดียวกัน แล้วสร้างทรงกลมที่มีรัศมี r (จากจุดเดิมเดียวกันนี้) บนผิวของทรงกลมนี้จะเป็นที่รวมของโนมเลกุลที่เคลื่อนที่ออกจากจุดเดิมไปอังทุกทิศทางหรือเป็นที่รวมของตัวอุกอาจของเวลา เครื่องแทกนความเร็วของโนมเลกุล ซึ่งมีจำนวนจุดป漉ายลูกศรเท่ากับจำนวนโนมเลกุลเหล่านี้

โดยสมมุติฐานที่กล่าว โนเลกุลเคลื่อนที่กระจำลองอย่างสม่ำเสมอในทุกทิศทางฉะนั้นจำนวนหัวลูกศรที่จะกระจำลองพิวาร์ทรงกลมนี้น้อยกว่าสม่ำเสมอตัวอย่างจะได้ค่าเฉลี่ยของจุดปลายหัวลูกศรต่อพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยเป็น $\frac{N}{4\pi r^2}$ และเมื่อพิจารณาบนพื้นที่เล็กๆ dA ก็จะมีจำนวนจุดเหล่านี้เป็น

$$dN = \frac{N}{4\pi r^2} dA \quad \text{----- (6.3)}$$

เมื่อ dA เป็นพื้นที่เล็กๆ ที่อยู่บนพิวาร์ทรงกลมนี้



รูปที่ 6.1 แสดงพื้นที่เล็กๆ dA บนพิวาร์ทรงกลม

จากรูป 6.1 dA เป็นพื้นที่เล็กๆ บนพิวาร์ของทรงกลมรัศมี r ถึงแม้ว่าเป็นเพียงส่วนเล็กน้อยของพิวาร์ทรงกลม แต่ก็อาจบรรจุจุดปลายของหัวลูกศรของโนเลกุลในทิศต่างๆ ได้เป็นจำนวนมาก และ dA จะทำมุกกับ θ และ ϕ จะได้ $d\theta$ และ $d\phi$ ตามลำดับ ดังนั้น dA จะมีค่าดังนี้

$$dA = (rd\theta)(r\sin\theta d\phi)$$

หรือ

$$dA = r^2 \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi$$

จำนวนจุดทั้งกลาวยหรือจำนวนโนมเลกุลทั้งกลาวยบนพื้นที่ dA เล็กๆ นี้ มีการเคลื่อนที่ในทิศที่ทำมุมระหว่าง θ กับ $\theta + d\theta$ และมุมระหว่าง ϕ กับ $\phi + d\phi$ เราเรียกว่า $d^2N_{\theta\phi}$ ปริมาตรดังนั้นสมการ (6.3) จะได้

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

$$d^2n_{\theta\phi} = \frac{N}{4\pi} \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \quad \text{----- (6.4)}$$

สมการ (6.4) เมื่อหารด้วยปริมาตร V จะได้

$$d^2n_{\theta\phi} = \frac{d^2N}{V} \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi$$

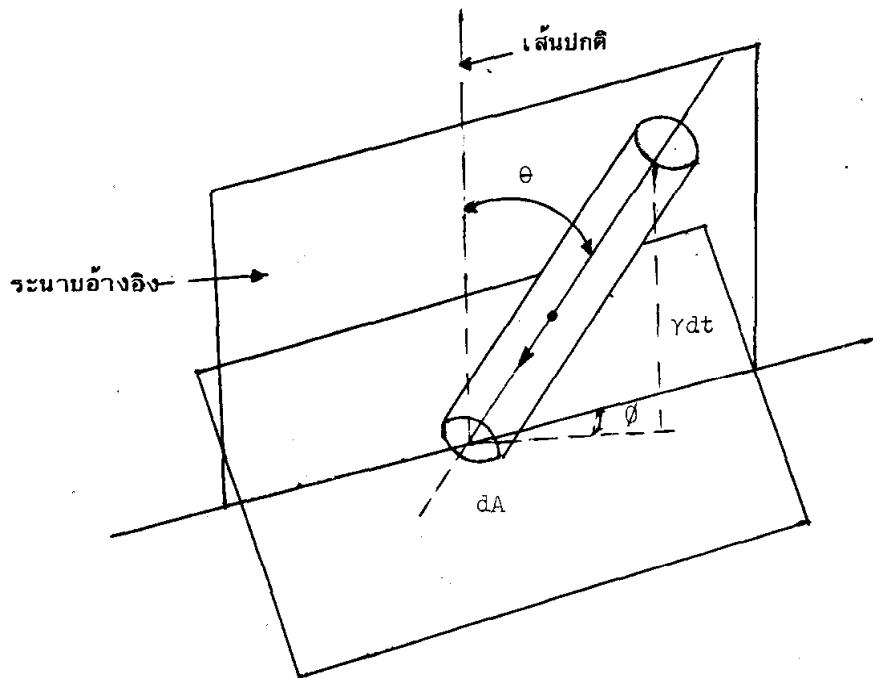
$$d^2n_{\theta\phi} = \frac{N}{4\pi V} \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi$$

$$d^2n_{\theta\phi} = \frac{n}{4\pi} \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \quad \text{----- (6.5)}$$

เมื่อ $d^2n_{\theta\phi}$ เป็นจำนวนโนมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (ความหนาแน่นของโนมเลกุล) ที่มีการเคลื่อนที่ด้วยความเร็วอยู่ในทิศทางระหว่าง θ ถึง $\theta + d\theta$ และ ϕ ถึง $\phi + d\phi$

6.2 การชนกับผนัง (Collisions with the walls)

เมื่อโนมเลกุลเกิดกับผนังจำนวนโนมเลกุลของก้าชซึ่งชนกับผิวหรือผนังต่อพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยในหนึ่งหน่วยเวลา ซึ่งเรียกว่า ผลักดันโนมเลกุล ผิวซึ่งก้าชสัมผัสอยู่จะมีโนมเลกุลชนิดลดเวลาด้วยความเร็วต่างๆ จากทิศทาง



รูปที่ 6.2 แสดงการซนกับพื้นผิวของโนมเลกุล

พิจารณากรงกระบอกมีพื้นที่ dA ตามรูปที่ 6.2 ซึ่งมีเส้นปกติและระยะอ้างอิงตั้งฉากซึ่งกันและกัน เมื่อบรรจุก้าวไว้ในกรงกระบอก โนมเลกุลที่ชนพื้นผิวนั้นหน่วงเวลาคือ โนมเลกุลที่อยู่ในล่า และมีด้านยาว vdt ซึ่งเป็นระยะทางที่โนมเลกุลที่มีความเร็ว v เคลื่อนที่ในเวลา dt การซนกันจะคำนึงเฉพาะในทิศทางตั้งฉากเท่านั้น การซนแบบนี้เรียกว่า การซนอข้าง $\theta v\phi$ ($\theta v\phi$ -collision) ซึ่งต้องแยกความเร็ว v ออกไปในทิศตั้งฉากกล้ายเป็น $v \cos\theta$ ดังนี้

จำนวนการซนอข้าง $\theta v\phi$ บนพื้นที่ dA ในเวลา dt จะเท่ากับจำนวนโนมเลกุล $\theta v\phi$ ในกรงกระบอกนี้ โนมเลกุล $\theta v\phi$ นี้หมายความว่าโนมเลกุลที่มีความเร็ว v เคลื่อนที่ในทิศทาง θ และ ϕ ถ้าให้ dn_V เป็นจำนวนโนมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรที่มีความเร็วระหว่าง $v + dv$ อยู่ในทิศระหว่าง θ และ $\theta + d\theta$ กับ ϕ และ $\phi + d\phi$ ดังนี้สมการ (6.5) จะเป็นจำนวนโนมเลกุล $\theta v\phi$ ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ดังนี้

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

ปริมาตรของทรงกระบอก $dV = dA \times vdt \cos\theta \frac{1}{4}mv^2$

ดังนั้น จำนวนโมเลกุล $\frac{2\pi}{V}$ ในทรงกระบอกจะเป็น

$$d^3n_{\theta\phi V} dV = dA \cdot dt \times \frac{v dn}{4\pi V} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \quad \dots \dots \dots (6.6)$$

จำนวนการชนของโมเลกุลที่พันที่หนึ่งตารางหน่วยในเวลาหนึ่งหน่วย จะได้เป็น

$$\frac{1}{4\pi} \frac{v dn}{V} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \quad \dots \dots \dots (6.7)$$

ดังนี้ จำนวนโมเลกุลที่ชนผังในพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยในเวลาหนึ่งหน่วยซึ่งโมเลกุลเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว V หากจากการอินทิเกรตสมการ (6.7) ด้วย θ จาก 0 ถึง $\frac{\pi}{2}$ และ ϕ จาก 0 ถึง 2π จะเหลือเป็น $\frac{1}{4} \frac{v dn}{V}$ ซึ่งคือ พลักซ์โมเลกุล (Molecular flux density) F_0 มีค่าเท่ากับการอินทิเกรตผลคูณระหว่างความเร็ว V จะได้ว่า

$$F_0 = \frac{1}{4} \int v dn \quad \dots \dots \dots (6.8)$$

ถ้าโมเลกุลมีการกระจายความเร็วอย่างต่อเนื่อง และ dn_V เป็นจำนวนความเร็ว V แล้ว ถ้าให้ V เป็นความเร็วเฉลี่ย จะได้

$$\bar{V} = \int \frac{v dn}{n} \quad \dots \dots \dots (6.9)$$

$$F_0 = \frac{1}{4} n \bar{V}$$

สมการ (6.9) คือพลักซ์โมเลกุลของแก๊สซึ่งหมายถึงจำนวนการชนทั้งหมดบนพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยในเวลาหนึ่งหน่วยของโมเลกุลต่างๆ ที่มาจากการกระจายและทุกความเร็ว

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

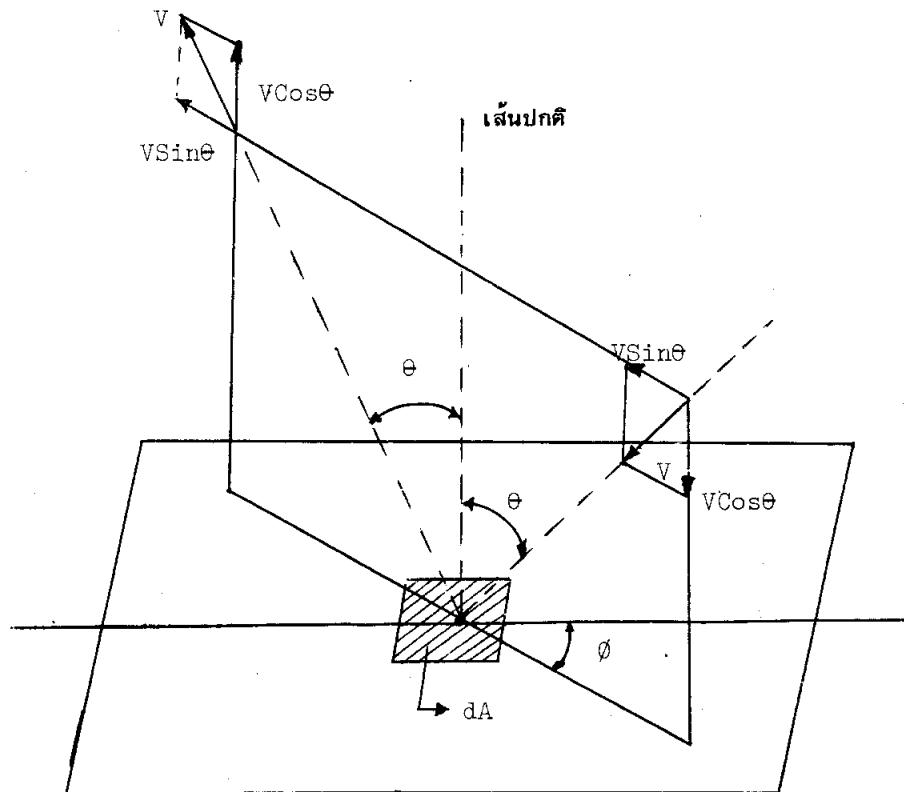
จากสมการ (6.9)

$$F_0 = \frac{1}{4} n \bar{V}$$

$$= \frac{1}{4} (3 \times 10^{25}) (450)$$

$$F = 3.3 \times 10^{27} \text{ ครั้งต่อตารางเมตร-วินาที}$$

6.3 สมการสภาวะของแก๊สอิหมูติ (Equation of state of an ideal gas)



รูปที่ 6.3 แสดงการเปลี่ยนความเร็วของการชนอุ่่างอิหมูติ

พิจารณาจากรูปที่ 6.3 แสดงโน้มเลกูล $\theta \neq v$ ก่อนชนและหลังชนกับผนัง ถ้าการชนเป็นแบบการชนอุ่างอิหมูติสมบูรณ์ และผนังมีความเรียบมาก ทำให้ความเร็วก่อนชนและความเร็วหลังชนจะเท่ากัน ดังนั้นการชนแบบนี้จะคล้ายกับการตกและการสะท้อนของแสงบนผิวเรียบโดยมีมุมสะท้อน θ เท่ากับมุมตกกระทบ องค์ประกอบของความเร็วในแนวตั้งจาก (เส้นปกติ) จึงมีค่าจาก $VCos\theta$ ไปเป็น $-VCos\theta$

แรงที่เกิดจากโน้มเลกูลชนกับผนังซึ่งเกิดขึ้นในเวลาสั้นๆ เรียกว่า แรงอันพัลส์ (impulsive force) แรงนี้มีค่าเท่ากับการเปลี่ยนแปลงของโน้มเนนต์ ถ้าให้ m เป็นมวลของโน้มเลกูลที่ชน การเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบโน้มเนนต์ในแนวตั้งจากของการชนอุ่าง $\theta \neq v$ จะได้ $mvCos\theta - (-mvCos\theta) = 2mvCos\theta$ ดังนี้จากสมการ (6.7) เมื่อจำนวนการชนอุ่าง $\theta \neq v$ บนผืนที่ dA ในเวลา dt จะได้

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

เมื่อนำการเปลี่ยนแปลงโน้มเน้นตั้งของการชนก่อร่อง อยู่ ในเวลา dt เกิดขึ้นจะได้

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

$$= \frac{1}{2\pi} mv^2 dn_V \cdot \sin\theta \cdot \cos^2\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \cdot dA \cdot dt$$

การเปลี่ยนแปลงโน้มเน้นตั้งของการชนของโน้มเล็กที่มีความเร็ว V หากจากการอินทิเกรตด้วย 0 จาก 0 ถึง $\frac{\pi}{2}$ และ θ จาก 0 ถึง 2π จะเหลือ

$$= \frac{1}{3} mv^2 dn_V dA dt$$

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

จากนิยามเราจะได้ว่า พลคูณของแรงเฉลี่ยกับช่วงเวลาที่แรงกระทำมีคือ แรงอิมพัลส์ซึ่งมีค่าเท่ากับการเปลี่ยนแปลงโน้มเน้นตั้ง เรียกเป็นสมการได้ดังนี้

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

$$dF = \frac{1}{3} m \left[\int v^2 \cdot dn_V \right] dA$$

$$\bar{P} = \frac{F}{A} = \frac{1}{3} m \int v^2 \cdot dn_V$$

----- (6.10)

ความกดดันเฉลี่ย (\bar{P}) ที่เกิดบนผนังได้จากแรงเฉลี่ยต่อหน้างบ้ายังซึ่งที่ คือ $\frac{dF}{dA}$

เมื่อโน้มเล็กน้ำใจการกระจำความเร็วต่อเนื่อง และ dn_V เป็นจำนวนความเร็ว v จะได้

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

จากสมการ (6.10) จะได้

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

เมื่อความกดดันที่วัดได้จากการทดลองมีค่าเท่ากับความกดดันเฉลี่ย ดังนั้น

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

----- (6.11)

ถ้า $n = N \cdot \frac{V}{V}$ คือจำนวนโน้มเล็กต่อปริมาตร

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

----- (6.12)

สมการ (6.12) เป็นสมการสภาวะของกําชອดมคติ

และจากสมการสภาวะของกําชອดมคติที่กล่าวมาแล้ว

$$PV = NkT$$

----- (6.13)

ดังนั้นจากสมการ (6.12) กับ (6.13) จะได้

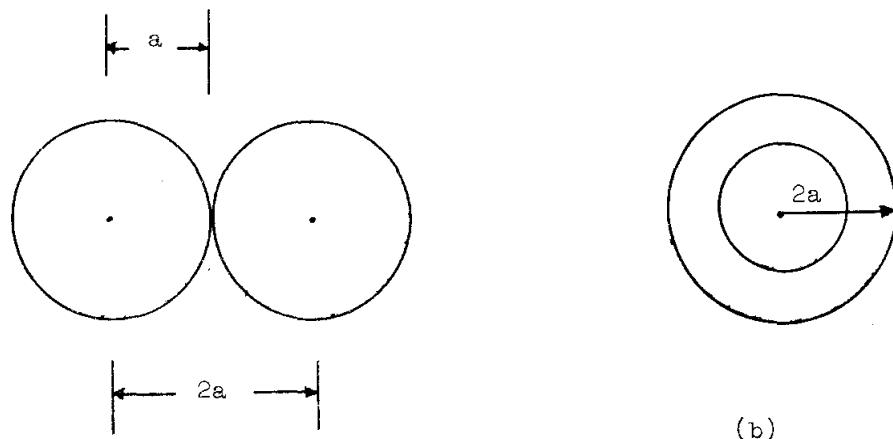
$$\frac{1}{2} \overline{mv^2} = nKT$$

$$\frac{3}{2} \overline{mv^2} = 3kT \quad ----- (6.14)$$

สมการ (6.14) คือเป็นค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ความเส็น (mean translational kinetic energy)

6.4 สมการสภาวะแบบคลื่อเรือสและแบบบานเดอ华ลส์ (The Clausius equation of State and the Van der Waals equation of State)

ถ้าเราสมมุติให้โน้มเลกุลของก๊าซมีรูปเป็นทรงกลมแท่งที่มีรัศมี a เมื่อโน้มเลกุล 2 โน้มเลกุล เกิดการชนกัน โน้มเลกุลทั้ง 2 จะอยู่ชิดกันจนได้ระยะทางระหว่างจุดศูนย์กลางของ 2 โน้มเลกุลที่ชิดกันมากที่สุดเท่ากับ $2a$ ดังรูปที่ 6.4 (a) ถ้าเราคิดว่าโน้มเลกุลที่กำลังเคลื่อนที่หดตัวเป็นจุดแล้วโน้มเลกุลอีกด้วยหนึ่งขยายใหญ่ขึ้นจนมีรัศมีเท่ากับ $2a$ ดังรูปที่ 6.4 (a) จุดศูนย์กลางของโน้มเลกุลที่เคลื่อนที่จะไปรวมกับปริมาตรของทรงกลมที่มีรัศมี $2a$ ดังนี้โน้มเลกุลนั้นจึงเรียกว่าทรงกลมที่ไม่รวมตัวกัน (Sphere of exclusion) ซึ่งเกิดจากโน้มเลกุลแต่ละคู่



(a) แสดงการชนจริง

รูปที่ 6.4 แสดงการชนกันระหว่างโน้มเลกุล

ถ้ามี N อะล็อก ปริมาตรของทรงกลมที่ไม่รวมตัวกันซึ่งเป็น

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

ปริมาตรของทรงกลมของอะล็อก N ที่มีรัศมี $a = \frac{4}{3} N\pi a^3$ ซึ่งจะเห็นว่า

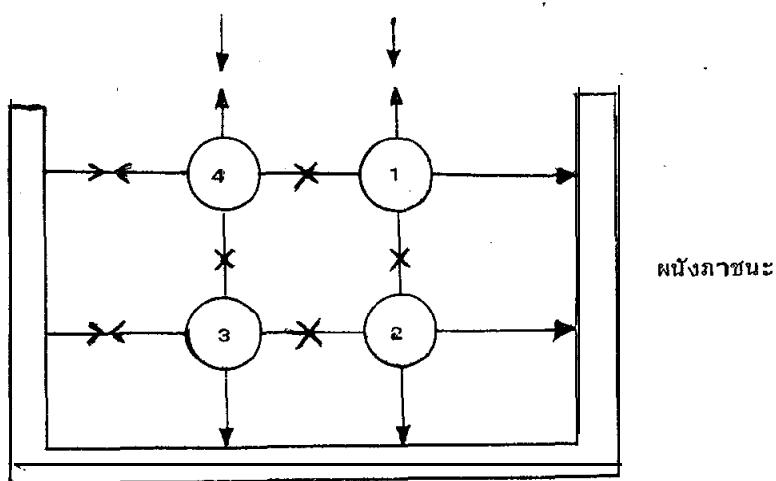
b' มีค่าเป็น 4 เท่าของปริมาตรทั้งหมดของอะล็อก

จากสมการ (6.12) จะเห็นว่า v เป็นปริมาตรจริงของแก๊สของ Clausius ให้เหตุผลว่าปริมาตรที่เป็นไปได้ ซึ่งเป็นของอะล็อกเดี่ยวๆ แล้วต้องน้อยกว่า v นั่นคือ มีค่าเท่ากับ $v - b'$ ดังนั้น สมการ (6.12) จึงกลายเป็น

$$\begin{aligned} P(v - b') &= \frac{1}{3} N\pi v^2 \\ \text{หรือ} \quad P(v - b') &= nRT \end{aligned} \quad \text{----- (6.15)}$$

สมการ (6.15) เรียกว่า สมการสภาวะแบบบ่ออุปัชญ์

ในปี ค.ศ. 1873 Van der Waals ได้ปรับปรุงสมการสภาวะโดยเพิ่มแรงกระทำระหว่างอะล็อก พิจารณาอะล็อกของแก๊สภายในแก๊สและสมมุติว่าอะล็อก (1) และ (2) อยู่ชิดติดกันกับผนังแก๊สและอยู่ชิดติดกับอะล็อก (3) และ (4) ทางด้านหนึ่ง ดังรูปที่ 6.5



รูปที่ 6.5 แสดงอะล็อกที่มีแรงดึงดูดกันและแรงกระทำบนผนัง

พิจารณาจากรูปที่ 6.5 จะเห็นว่า แรงดึงดูดระหว่างอะล็อกเหล่านี้จะเกิดการหักล้างกันไปส่วนอีกด้านหนึ่งของอะล็อก (3) และ (4) ซึ่งอยู่ห่างจากผนังแก๊สแรงดึงดูดที่หักล้างกันหมด เช่นกัน

รวมทั้งแรงดึงดูดของโนมเลกุล (1) และ (2) ทั้งด้านบนและด้านล่าง ดังนี้จึงมีแรงดึงดูดของโนมเลกุล (1) และ (2) เสมายังด้านที่ติดกับผนังภาชนะเท่านั้น นั่นคือ ความกดดันของแก๊สที่จะเกิดเฉพาะโนมเลกุลที่อยู่ติดกับผนังภาชนะ

แรงดึงดูดของโนมเลกุล (3) และ (4) ซึ่งส่งแรงไปปิดดูดโนมเลกุล (1) และ (2) ก็จะเป็นอันเป็นแรงที่ปิดดึงให้แรงของโนมเลกุล (1) และ (2) ที่กระทำบนผนังภาชนะน้อยลงไปกว่าที่ควรเป็นจริง ดังนั้นความกดดันหรือแรงที่โนมเลกุลของแก๊สกระทำบนผนังภาชนะที่วัดหรือสังเกตได้ จึงเป็นความกดดันที่มีโนมเลกุลอื่นอยู่ดึงหรือรั้งไว้ ไม่ใช่ความกดดันที่แท้จริงซึ่งเกิดขึ้นบนผนังภาชนะ

สมมติให้ p' เป็นความกดดันที่วัดได้บนผนังภาชนะ และ

p เป็นความกดดันที่ลดลงไปเนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโนมเลกุลดังนี้ความกดดันที่แท้จริงของแก๊สในกรณีที่เสื่อมไม่มีดึงดูดระหว่างโนมเลกุลกระทำต่อ ก็คือ $p' - p$ ค่าของ p จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับการผิดต่อไปนี้

1. จำนวนโนมเลกุลที่ไปกระทบกับผนังภาชนะ โดยความกดดัน p จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโนมเลกุลเหล่านี้ เราพิจารณาจำนวนโนมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ซึ่งก็คือความหนาแน่นของโนมเลกุลของแก๊สนั้นเอง

2. จำนวนโนมเลกุลที่ส่งแรงดึงดูดไปกระทบทำกับโนมเลกุลที่กระทบกับผนังภาชนะจะมากกว่า p ก็จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโนมเลกุลที่ส่งแรงดึงดูดไปกระทบทำกับโนมเลกุลที่กระทบกับผนังภาชนะ ในท่านองเดียวกันก็พิจารณาจำนวนโนมเลกุลที่ส่งแรงดึงดูดไปโดยรั้งโนมเลกุลซึ่งวิ่งไปกระทบกับภาชนะต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ก็จะได้ในรูปของความหนาแน่นเปลี่ยนเดียวกัน

ทั้ง 2 กรณีจะได้ว่า p ที่ลดลงจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความหนาแน่นยกกำลังสอง

ดังนี้จึงเรียกว่า

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

หรือ

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

โดยมี a' เป็นค่าคงที่ แทนค่า p' ลงไว้ในสมการแบบคลอเรียส (6.15) จะได้

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

สมการ (6.16) เป็นแบบหนึ่งของ สมการสภาวะของวานเดอราลส์

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

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

6.5 กฎของอิควิเพาท์ชันของพลังงาน (The principle of equipartition of energy)

สมมุติว่ามีก๊าซหลายๆ ชนิดสมกันโดยไม่ทำปฏิกิริยาทางเคมีกัน โดยถือว่าก๊าซเหล่านี้เป็นอุดมคติแบบเฉลี่ยที่มีอุณหภูมิ T ความกดดัน P และมีปริมาตร V ชั้งก๊าซ A มี N_1 โมล ก๊าซ A มี N_2 โมล จนกระทั่งก๊าซ A มี N_C โมล ดังนั้นเมื่อก๊าซสมกันจะได้สภาวะสมดุลจะได้สมการสภาวะเป็น

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

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

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

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

ดังนั้น

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

จากสมการ (6.18) แสดงให้เห็นว่า ความกดดันทั้งหมดของก๊าซผสมจะเท่ากับผลรวมของความกดดันย่อยซึ่งถือว่าเป็นกฎของดาลตัน (Dalton's law)

ถ้าให้ \bar{m}_1 และ \bar{m}_2 เป็นมวลของโมเลกุลของก๊าซแต่ละชนิดโดยมีค่าเฉลี่ยของ v^2 เป็น \bar{v}_1^2 และ \bar{v}_2^2 ดังนั้นจากสมการสภาวะของก๊าซอุดมคติ เราจะหาความกดดันย่อยที่ได้จากโมเลกุลของก๊าซแต่ละชนิดโดยอาศัยสมการ (6.12) ได้ดังนี้

$$P_1 V = \frac{1}{3} N_1 m_1 \bar{v}_1^2$$

$$P_2 V = \frac{1}{3} N_2 m_2 \bar{v}_2^2$$

ซึ่งจะได้ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของแก๊สและไนโตรเจน ดังนี้

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

หรือ

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

และ

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

หรือ

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

จะได้ว่า

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

นั่นคือ ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของไนโตรเจนของแก๊สแต่ละชนิดจะเท่ากัน เราจึงสรุปได้ว่า

"สำหรับแก๊สสมกันแล้วจะได้ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของไนโตรเจนของแก๊สแต่ละชนิด
จะเท่ากัน"

สมมุติว่าเราจะพิจารณาแก๊สอุตสาหกรรม ที่ เคลื่อนที่ในแกน x, y และ z สามารถ เรา^{จะ}สามารถหาองค์ประกอบของความเร็วของไนโตรเจนของแก๊สที่สัมพันธ์กับค่าพลังงานจลน์เฉลี่ยในแกน x, y และ z ได้ดังนี้

ความเร็วทางแกน x จะได้พลังงานจลน์ตามเส้น $W_x = \frac{1}{2} m_x \bar{v}_x^2$

ความเร็วทางแกน y จะได้พลังงานจลน์ตามเส้น $W_y = \frac{1}{2} m_y \bar{v}_y^2$

ความเร็วทางแกน z จะได้พลังงานจลน์ตามเส้น $W_z = \frac{1}{2} m_z \bar{v}_z^2$

ค่า \bar{V}_x^2 , \bar{V}_y^2 และ \bar{V}_z^2 สามารถได้จากการกระจายความเร็วของ Maxwell ดังนี้

$$\bar{V}_x^2 = \int \frac{\bar{V}_x^2 \cdot dV_x}{N} = \frac{kT}{m}$$

$$\bar{V}_y^2 = \int \frac{\bar{V}_y^2 \cdot dV_y}{N} = \frac{kT}{m}$$

$$\bar{V}_z^2 = \int \frac{\bar{V}_z^2 \cdot dV_z}{N} = \frac{kT}{m}$$

ดังนั้นจะได้

$$W_x = \frac{1}{2} m \bar{V}_x^2 = \frac{1}{2} kT$$

$$W_y = \frac{1}{2} m \bar{V}_y^2 = \frac{1}{2} kT$$

$$W_z = \frac{1}{2} m \bar{V}_z^2 = \frac{1}{2} kT$$

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

ปริมาณอิสระใดๆ ที่ใช้ในการคำนวณหาพลังงานของโน้มเลกุล เรียกว่า จำนวนการเป็นอิสระ หรือ จำนวนขบวนเขตโดยอิสระ (degree of freedom) ให้ตัวย่อ f ชี้การคำนวณหาค่า f นั้นสามารถหาได้จากกฎของอิควิพาริชัน ดังนี้

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

และถ้า N เป็นจำนวนโน้มเลกุลทั้งหมด จะได้พลังงานทั้งหมด

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

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

จำนวนขบวนเขตโดยอิสระหรือจำนวนการเป็นอิสระหมายถึงปริมาณที่ไม่ขึ้นกับสิ่งใดๆ และนิยามได้ดังนี้

"จำนวนขบวนเขตโดยอิสระหรือจำนวนการเป็นอิสระหมายถึงปริมาณที่ไม่ขึ้นกับสิ่งใดๆ และสามารถศึกษาได้ในรูปของกระบวนการเคลื่อนที่ของทุกชนิดของระบบ"

การเคลื่อนที่ของโมเลกุลโดยทั่วไป มี 3 ชนิด ดังนี้

1. การเคลื่อนที่ตามเส้น (Translational motion) หมายถึงการเคลื่อนที่แบบเปลี่ยน

ตำแหน่งของอะตอมในโมเลกุล ซึ่งเป็นการเปลี่ยนตำแหน่งโดยการเคลื่อนตามเส้นใน 3 แนวแกนคือ x, y และ z ด้วยเหตุนี้จึงมี 3f สำหรับโมเลกุลของก๊าซที่มีอะตอมเดียว (monatomic gas) จะมี 3f เท่านั้น สำหรับโมเลกุลของก๊าซที่มีสองอะตอม (diatomic gas) ซึ่งถือว่าอะตอมถูกขัดเข้าด้วยกัน คล้ายรูปด้านเบลล์ นอกจากจะมีการเคลื่อนที่ตามเส้น 3f แล้วยังมี 2f สำหรับการหมุน และ 2f สำหรับ การหมุน และ 2f สำหรับการสั่นสะเทือน (รวมมี 7f) และสำหรับโมเลกุลของก๊าซที่มีสามอะตอม (triatomic gas) หรือมีมากกว่าสามอะตอมขึ้นไปที่เรียกว่า polyatomic gas จะมีทั้งการเคลื่อนที่ตามเส้น, การหมุนและการสั่นสะเทือนด้วย

2. การสั่นสะเทือน (Vibrational motion) หมายถึงการขับไประบกษาและช่วยใน

แนวของแขนร่วมหรือบนตัว โดยถือว่าตัวแทนของโมเลกุลมีค่าประมวลคงที่

3. การหมุน (Rotational motion) หมายถึงการเคลื่อนที่แบบหมุนของอะตอมในโมเลกุล

การหมุนเกิดขึ้นจากอะตอมหมุนได้รอบแกนของโมเลกุลเอง (ซึ่งอยู่ในแกนไนโตรเจนหนึ่งของ x, y และ z) และรอบแกนที่เหลืออีกสองแกนก็ได้ โดยปกติแล้วการหมุนรอบแกนของตัวเองนั้น ไม่เกิดขึ้น เพราะต้องใช้ พลังมาก เนื่องด้วยโมเมนเตียมรอบแกนการหมุนมีค่าน้อยๆ จึงต้องใช้พลังงานมากเพื่อทำให้โมเลกุลหมุน รอบตัวเองได้ ดังนั้นจึงถือว่าโมเลกุลทั่วไปแล้วจะมีการหมุนรอบแกนอื่นซึ่งไม่ใช่แกนที่โมเลกุลวางตัวข้างๆ กันนั้นคือ จะมีอยู่เพียง 2 แนวแกน (2f) ที่ก๊าซแบบ diatomic และ polyatomic จะหมุนได้

จากสมการ (2.3) กดข้อที่ 1 ทางอุณหพลศาสตร์

$$U_e - U_i = Q - W$$

เมื่อพลังงานภายในคือ ผลรวมของพลังงานของแต่ละโมเลกุล และจากสมการ (6.21) จึงได้พลังงานภายใน (U) ของระบบ ดังนี้

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

ถ้าให้ n เป็นพลังงานภายในจำเพาะ

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

$$\text{จากสมการ (2.23)} \quad C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$$

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

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

และจากสมการ (2.29) ส่วนรับก้าชุดผลคติ

$$C_P - C_V = R$$

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

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

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

ดังนั้น $\gamma = f + 2 \quad ----- (6.24)$

6.6 ความร้อนจำเพาะของแข็ง (Specific heat of Solid)

จากการนำเอาประวัติทฤษฎีคิวพาร์ทันมาใช้ เราสามารถอภิปรายความร้อนจำเพาะของแข็งแท้ที่มีอุณหภูมิสูงพอโดยใช้กฎเดียวกันเดิม อย่างสมเหตุสมผล ผิจารณาของแข็งอย่างง่ายที่ประกอบด้วย N อะตอม เช่น ของแข็งน้ำจะเป็นกองแป้ง, กอง, เพชร หรืออลูมิเนียม โดยมีแรงดึงดั้งระหว่างอะตอมที่อยู่ใกล้และอยู่ในเส้นยกระดับทางกลศาสตร์ โนเบกุลของของแข็งจะสั่นอยู่กับที่จังหวะจำนวนขอบเขตโดยอิสระเท่ากับ 3 และจะมีการเคลื่อนที่แบบ Simple harmonic motion ดังนั้นค่าเฉลี่ยของพลังงานสามารถเขียนให้อยู่ในรูปง่ายๆ ดังนี้

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

เมื่อพลังงานรวมเท่ากับ $\frac{1}{2} kT$ และพลังงานสักระดับ $\frac{1}{2} kT$

/

ห้องที่มีแรงงานเดือดของอุณหภูมิจึงเป็น

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

หรือ $\bar{U} = 3RT$

แต่จาก

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

ดังนี้

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

เนื้อแทนค่า $R = 8.3 \times 10^3$ Joule/mole.K

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

จากสมการ (6.28) แสดงว่า ที่อุณหภูมิสูงเพียงพอความร้อนจำเพาะแบบบีมลาร์ ที่ปริมาตรคงที่ของสารบริสุทธิ์ทั้งหลายในสภาวะของแท้จะมีค่าเท่ากับ $3R$ เสนอ " กฤษณ์เรารู้ว่า กฤษของดูลอง และเบติส์ (Dulong-petit law)

ถ้าให้ γ เป็นความเร็วเชิงมุมของการสันสะเทือนของห้องแท้

m เป็นน้ำหนักของห้องของสาร

a เป็นระยะห่างระหว่างปมเล็กๆ

κ เป็นค่า Compressibility

ดูนี่จะได้

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

และถ้าให้ H เป็น characteristic temperature หมายถึงอุณหภูมิเริ่มต้นที่ใช้ในการหาความร้อน

จำเพาะของห้องแท้ ดูนี่จะได้

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

ตัวอย่าง ทองแดง มี Atomic weight (μ) 63.5, ความหนาแน่น (ρ) = 8.95 gm/cm³ ;

Compressibility (κ) = 7.3×10^{-13} cm²/dyne จงหา characteristic temperature (H) ของทองแดง

$$\text{วิธีที่ 1} \quad \text{จาก } \frac{\mu}{N_a} = \frac{63.5}{6.02 \times 10^{-23}} = 1.05 \times 10^{-22} \text{ กรัม}$$

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

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

แล้วจากสมการ (6.39)

$$(H) = \frac{\pi \omega}{K} = \frac{(1.054 \times 10^{-27})(3.02 \times 10^{13})}{(1.38 \times 10^{-16})}$$

$$(H) = 230^\circ \text{ K}$$

จะเห็นว่าการหาค่า C_V ของทองแดงจะต้องใช้ค่าพหุนิยมของห้องทดลองถึง 230°K เป็นจุดเริ่มต้น

ในท่านองเดียวกันสำหรับทองเหลืองอย่างอื่น เช่น เพชร ซึ่งมี Atomic mass น้อยกว่าทองเหลืองถึง 5 เท่า และมีค่า $\kappa = 2.26 \times 10^{-13}$ cm²/dyne ผู้ค่าความหนาแน่น (ρ) 3.25 gm/cm³ จะต้องมีค่า (H) ถึง 830°K จึงจะหาค่า C_V ได้

บทสรุปและค่าจำากัดความที่ควรรู้

1. Molecular flux density - จำนวนโมเลกุลที่ชนผนังในหนึ่งวินาที ต่อตารางหน่วย ในเวลา 1 หน่วย
 2. implusive force - แรงดันที่เกิดจากโมเลกุลชนกับผนังของภาชนะ
 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 - $E_x = \frac{1}{2} kT$
 7. Dalton's law - ความกดดันทั้งหมดของก๊าซผสมจะเท่ากับผลรวมของความกดดันของแต่ละอย่าง
 8. Degree of freedom - ปริมาณอิสระใดๆ ที่ใช้ในการคำนวณหาพลังงานของโมเลกุล
 9. Dulong-petit law - ที่อุณหภูมิสูงๆ ความร้อนจ้าเพาเวอร์โมล่าที่ปริมาตรคงที่ของสารบริสุทธิ์ทั้งหลายในสภาวะของแท้จะมีค่าใกล้เคียงกับ $3R$
 10. elastic collision - การชนกันระหว่างโมเลกุลตัวกันหรือโมเลกุลชนกับผนังชั้งพลังงานจะนิรภัย
 11. root mean square speed (V)_{rms} - $\sqrt{\frac{3kT}{m}}$
-

แบบฝึกหัดบทที่ 6

1. (ก) จงคำนวณหาจำนวนนิวเคลียร์ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของก๊าซที่อุณหภูมิ 300°K และมีความกดดันเป็น 10^{-3} นิลลิเมตรบาร์ กอ
(ข) ถ้าปริมาตรเป็นลูกบาศก์ แต่ละด้านยาว 1 มิลลิเมตร จะมีนิวเคลียร์เท่าไร
2. จงคำนวณหาความเร็วสูงสุดของก๊าซ N_2 ที่อุณหภูมิของห้องทดลอง (300°K) เมื่อน้ำหนักนิวเคลียร์เท่ากับ 28 และ Avogadro's number 6×10^{23} นิวเคลียร์/โมล
3. กล่องทรงลูกบาศก์ยาวด้านละ 1 เมตร บรรจุก๊าซ O_2 ที่ STP จะมีนิวเคลียร์ประมาณ 3×10^{25} นิวเคลียร์ จงเบริรอนเทียบค่าโน้มเล็กน้อยต่อจำนวนการชนของโน้มเล็กน้อยที่กระทำต่อผนังทุกด้านในเวลา 1 วินาที
4. โน้มเล็กน้อยโดยด้วย 4 อัตรา อยู่ที่มุมของ tetrahedron รูปทรงสามเหลี่ยม จงหาจำนวนของเชตโคดอิสระแบบตามเส้น, แบบหนุน และแบบการสั่น
5. จงคำนวณหาพลังงานเฉลี่ย (mean translation kinetic energy) ของโน้มเล็กน้อยของก๊าซที่อุณหภูมิ 300°K สำหรับก๊าซ H_2
6. จงคำนวณหาจำนวนนิวเคลียร์ที่วิ่งเข้าชนพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตร ในเวลา 1 วินาที ถ้าพื้นที่นี้ตั้งอยู่ในบริเวณของโลก ซึ่งมีความกดดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 300°K กำหนดให้น้ำหนักโน้มเล็กน้อยของอากาศเท่ากับ 29

ເລກຂໍາຄວບແນບຜິກທົດທະນີ 6

1. ບ. 3.1×10^{10} ໂມເລກຕ່ອລກນາສກເນດຣ

ບ. 3.1×10^{10} ໂມເລກ

2. 420 ເນດຣ/ວິນາທີ

3. $19/10^{27}$ ຄວັງ/ວິນາທີ

4. 18

5. 6.2×10^{-21} ອຸດ

6. 3.5×10^{23} ຄວັງ
