

บทที่ 6

ทฤษฎีแก๊สประกอบ

เมื่อบรรจุกําชีวิภัยในภาระน้ำหนักของกําชจุลเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงมากในขอนเขตหรือในภาระที่จำกัดนั้น ๆ แต่กําลังขนาดของภาระนี้ที่บรรจุกําชให้เล็กลงโน้มเลกุลของกําชดังกล่าวก็ยังคงเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงเช่นเดิม แต่จะมีการกระแทกกันระหว่างโน้มเลกุลน้อยอย่างตั้งตัว ทั้งนี้ เพราะโน้มเลกุลของกําชนั้นอยู่กันอย่างแออัดขึ้น และในขณะเดียวกันก็จะวิ่งชนภาระนี้ที่บรรจุอยู่ด้วยเป็นการล่าบากที่จะวัดความเร็วของแต่ละโน้มเลกุลหรือวัดจำนวนครั้งของการชนกันของโน้มเลกุลภายในภาระ แต่หากสามารถคาดคะเนผลที่เกิดขึ้นของกําชจำนวนตั้งกล่าว โดยการคำนวณจากความกดดันปริมาตร และอุณหภูมิของกําชโดยอาศัยวิชาสถิติเข้าช่วย จึงเรียกทฤษฎีที่ใช้ในการคำนวณดังกล่าวว่า "ทฤษฎีจลน์ของกําช" (Kinetic theory of gas) :

6.1 สมมุติฐานเบื้องต้น (Basic assumption)

เนื่องจากสารต่าง ๆ ประกอบด้วยโน้มเลกุล และโน้มเลกุลเหล่านี้มีการเคลื่อนไหวภายใต้กฎเกณฑ์ทางกลศาสตร์ ถ้าเราพิจารณาองค์ประกอบของระบบแล้ว รวมรวมผลของโน้มเลกุลทั้งหมดในระบบของมา เรา ก็จะทราบพฤติกรรมหรือการเปลี่ยนแปลงของระบบนี้ได้ และทฤษฎีจลน์ของกําชที่กล่าวถึงจะเป็นกําชอุดมคติ ทั้งนี้ เพราะระบบดังกล่าวโน้มเลกุลมีการเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง ซึ่งการพิจารณาจะเป็นไปได้ง่ายกว่าของเหลวและของแข็ง และมีสมมุติฐานเบื้องต้นดังต่อไปนี้

1. ปริมาตรใดๆ ที่สามารถวัดได้ จะมีโน้มเลกุลของกําชอยู่เป็นจำนวนมาก many เช่น ที่ภาระมาตรฐาน คือ กําช 1 กิโลกรัมโน้ม มีปริมาตร 22.4 ลูกบาศก์เมตร จะมี Avogadro's number (N_A) เท่ากับ 6.03×10^{23} ตั้งนั้น

กําช 1 ลูกบาศก์เมตร จะมีโน้มเลกุลเท่ากับ 3×10^{26} โน้มเลกุล

กําช 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร จะมีโน้มเลกุลเท่ากับ 3×10^{19} โน้มเลกุล

และกําช 1 ลูกบาศก์มิลลิเมตร จะมีโน้มเลกุลเท่ากับ 3×10^{15} โน้มเลกุล

2. โน้มเลกุลของกําชจะอยู่ห่างกันมากเมื่อเทียบกับขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของมัน และโน้มเลกุลจะอยู่ในสภาวะการเคลื่อนที่อย่างต่อเนื่อง เมื่อโน้มเลกุลนี้ลักษณะ

เป็นทรงกลม เส้นผ่าศูนย์กลางของโนมเลกุลจะมีค่าประมาณ $(2-3) \times 10^{-10}$ เมตร และที่ภาวะมาตรฐาน (STP) ถ้าแบ่งปริมาตรออกเป็นส่วนเล็กๆ และให้แต่ละส่วนมี รูปร่างเป็นลูกบาศก์ (Cubical Cell) และแต่ละส่วนเล็กๆ มีโนมเลกุลอยู่หนึ่งโนมเลกุล ปริมาตรของส่วนเล็ก ๆ คือ $1/(3 \times 10^{25})$ หรือประมาณ 30×10^{-27} ลูกบาศก์เมตร ซึ่งจะได้ความยาวแต่ละด้านประมาณ 3×10^{-9} เมตร หมายความว่า โนมเลกุลอยู่ห่าง กันเป็นระยะทางประมาณ 10 เท่า ของเส้นผ่าศูนย์กลางของมัน

3. โนมเลกุลจะไม่สั่งแรงกระทำต่อกัน ยกเว้นเมื่อมันชนกัน การชนกันจะเกิดขึ้นระหว่างโนมเลกุลกับโนมเลกุลอื่น ๆ หรือโนมเลกุลชนกับผนังของภาชนะ และเมื่อ ไม่มีแรงกระทำจากภายนอกแล้วโนมเลกุลจะเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง

4. การชนกันระหว่างโนมเลกุลด้วยกันหรือโนมเลกุลชนกับผนังจะเป็นแบบ สัมทุនอย่างสมบูรณ์ (Elastic Collision) พลังงานงานจลน์หรือโนมเม็นตัมทั้ง ก่อนชน และหลังชนจะเท่ากัน ถ้าผนังของภาชนะเรียบมาก ภายหลังโนมเลกุลชนกับ ผนังแล้ว ความเร็วของโนมเลกุลจะคงที่

5. เมื่อไม่มีแรงจากภายนอก โนมเลกุลจะกระชาวยอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้ง ภาชนะ

สมมติให้ N เป็นจำนวนโนมเลกุลทั้งหมดของก๊าซที่อยู่ในภาชนะที่มีปริมาตร V และ n เป็นค่าเฉลี่ยของจำนวนโนมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ดังนี้จะได้

$$n = \frac{N}{V} \left(\frac{\text{โนมเลกุล}}{\text{ปริมาตร}} \right)$$

โดยสมมติฐานดังกล่าว ถ้าโนมเลกุลมีการกระชาวยอย่างสม่ำเสมอ จะได้ จำนวนโนมเลกุลอยู่ภายในภาชนะที่มีปริมาตรเล็ก ๆ dv ดังนี้

$$dn = n \cdot dv$$

เมื่อ dN เป็นจำนวนโนมเลกุลภายในภาชนะ

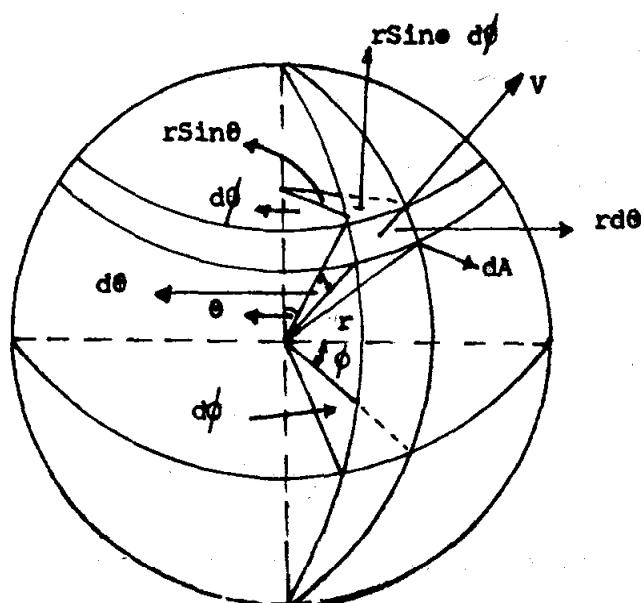
การพิจารณาที่ศึกษาของ การเคลื่อนที่ของโนมเลกุลจะได้ ถ้าตามจะเป็น แบบไม่จำกัดทั้งนี้ เพราะจำนวนโนมเลกุลที่เคลื่อนที่ไปในทิศทางหนึ่ง ๆ จะเท่า ๆ กัน ในทิศทางอื่น ๆ ด้วย ความเร็วของโนมเลกุลทั้งหมดก็จะไม่เท่ากัน และความเร็วส่วน ใหญ่จะน้อยกว่าความเร็วของแสงเสมอ

ถ้าพิจารณาจำนวนโนมเลกุลของก๊าซปริมาณหนึ่งสมมุติให้รวมกันอยู่ ณ จุดเดียวกันทั้งนี้เพราจะต้องการให้โนมเลกุลของก๊าซแต่ละตัวเริ่มเคลื่อนที่ออกจากจุดเริ่มต้นเดียวกันแล้วสร้างทรงกลมที่มีรัศมี r (จากจุดเริ่มต้นอันเดียวกันนี้) ดังนั้นบนผิวของทรงกลมก็จะเป็นที่รวมของโนมเลกุลที่เคลื่อนที่ออกจากจุดเริ่มต้นไปยังทุกทิศทางหรือเป็นที่รวมของหัวลูกศรของเวคเตอร์แทนความเร็วของโนมเลกุล ซึ่งมีจำนวนจุดปลายลูกศรเท่ากับจำนวนโนมเลกุลเหล่านั้น

จากสมมุติฐานที่ว่า โนมเลกุลเคลื่อนที่กระชาขอย่างสม่ำเสมอในทุกทิศทาง ฉะนั้นจำนวนหัวลูกศรก็จะกระชาขบนผิวทรงกลมนั้นอย่างสม่ำเสมอด้วย จะได้ค่าเฉลี่ยของจุดปลายหัวลูกศรต่อพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยเป็น $\frac{N}{4\pi r^2}$ และเมื่อพิจารณาบนพื้นเล็ก ๆ ได้ dA จะมีจำนวนจุดเหล่านี้เป็น

$$dN = \frac{N}{4\pi r^2} dA \quad \dots \dots \dots (6.1)$$

เมื่อ dA เป็นพื้นที่เล็ก ๆ อุ่นผิวทรงกลมนี้



รูปที่ 6.1 แสดงลักษณะของทรงกลมที่มีโนมเลกุลเคลื่อนที่ออกไปทุกทิศทาง

พิจารณาการเคลื่อนที่ของโนมเลกุลที่ออกไปทุกทิศทางด้วยความเร็วต่าง ๆ กัน ตามรูปที่ 6.1 โดยเขียนแทนทิศและขนาดของความเร็วทั้งหลายด้วยเวคเตอร์ เมื่อ dA เป็นพื้นที่เล็ก ๆ บนผิวของทรงกลมรัศมี r ซึ่งนั้นจะเป็นเพียงส่วนน้อยของผิวทรงกลม แต่ก็อาจบรรจุดีบลักษณะของหัวลูกศรที่แทนความเร็วของโนมเลกุลในทิศทางต่างๆ ได้เป็นจำนวนมาก

เมื่อ dA ทำมุมกับ θ และ ϕ จะได้มุมเป็น $d\theta$ และ $d\phi$ ตามลำดับ ดังนั้น dA จะมีค่าดังนี้

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

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

จำนวนจุดทั้งหลายหรือจำนวนโนมเลกุลทั้งหลายบนพื้นที่เล็ก ๆ dA ซึ่งมีการเคลื่อนที่ในทิศทางที่ทำมุมระหว่าง θ กับ $\theta + d\theta$ และมุมระหว่าง ϕ กับ $\phi + d\phi$ เราเรียกว่า $d^2 N_{\perp\perp}$ (จำนวนโนมเลกุล) ดังนั้นสมการ (6.1) จะได้ว่า

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

$$d^2 N_{\perp\perp} = \frac{N}{4\pi} \cdot \sin \theta d\theta d\phi \quad \dots \dots \dots \quad (6.2)$$

หารสมการ (6.2) ด้วยปริมาตร V จะได้

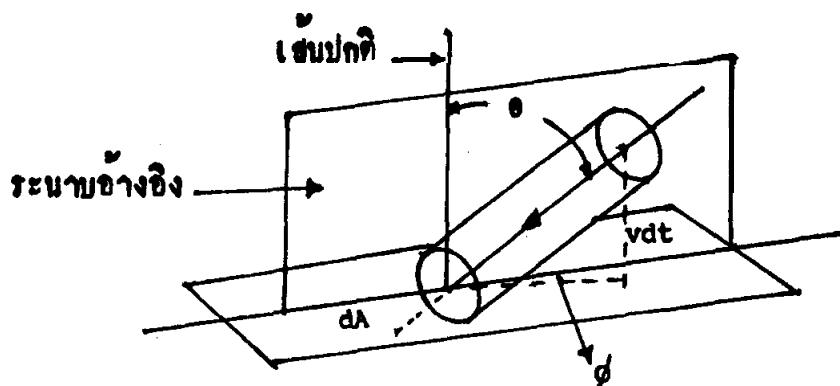
$$d^2 N_{\perp\perp} = \frac{d^2 N_{\perp\perp}}{V} = \frac{N}{4\pi V} \sin \theta d\theta d\phi$$

หรือ

$$d^2 N_{\perp\perp} = \frac{N}{4\pi} \cdot \sin \theta d\theta d\phi \quad \dots \dots \quad (6.3)$$

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

6.2 การชนกับผนัง (Collisions with the Walls)



รูปที่ 6.2 แสดงการชนกับผนังของโมเลกุลกับผนัง

เมื่อโมเลกุลชนกับผนัง จำนวนโมเลกุลของก๊าซซึ่งชนกับผิวหรือผนังต่อพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยในหนึ่งหน่วยเวลา เราเรียกว่า พลังษ์โมเลกุล (Molecular flux) ซึ่งก๊าซสัมผัสอยู่จะมีโมเลกุลชนตลอดเวลาด้วยความเร็วต่างๆ จากทฤษฎีศักดิ์ จำกรูปที่ 6.2 พิจารณาทรงกระบอกซึ่งมีพื้นที่ dA โดยมีเส้นปกติ (normal) และระนาบอ้างอิง (reference plane) ตั้งฉากซึ่งกันและกัน

ดังนั้นในเวลา dt จะมีจำนวนโมเลกุลวิ่งชนกับผิวบนพื้นที่ dA โดยมาจากทิศทาง θ และ ϕ และมีความเร็ว v (โดยทิศทาง θ และ ϕ และความเร็ว v มีความหมายว่า ทิศทางระหว่าง θ ถึง $\theta+dt\theta$ และ ϕ ถึง $\phi+dt\phi$ ความเร็วระหว่าง v ถึง $v+dv$) เมื่อก๊าซอยู่ในทรงกระบอก โมเลกุลที่ชนผนังในหนึ่งหน่วยเวลา ก็คือโมเลกุลที่อยู่ในลักษณะของมีด้านข้าม vdt ซึ่งเป็นระยะทางที่โมเลกุลมีความเร็ว v เคลื่อนที่ในเวลา dt และการชนกับจะคำนึงเฉพาะในทิศทางที่ตั้งฉากกับเท่านั้น การชนกับแบบนี้เรียกว่า "การชนแบบ $\Theta\Phi V$ " ($\Theta\Phi V$ -Collision) และความเร็ว v เนื้อแตกให้อยู่ในทิศทางที่ตั้งฉากจึงกล้ายเป็นความเร็ว $v \cos \theta$ ดังนั้น จำนวนการชนอย่าง $\Theta\Phi V$ บนพื้นที่ dA ในเวลา dt จะเท่ากับจำนวนโมเลกุลของ $\Theta\Phi V$ ดังนั้น จำนวนการชนอย่าง $\Theta\Phi V$ บนพื้นที่ dA ในเวลา dt จะเท่ากับจำนวนโมเลกุลของ $\Theta\Phi V$ ในทรงกระบอกนี้ และโมเลกุลของ $\Theta\Phi V$ หมายความว่า โมเลกุlmีความเร็ว v เคลื่อนที่ในทิศทาง θ และ ϕ

ให้ dn_v เป็นจำนวนอนเลขุลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรที่มีความเร็วะห่าง v กับ $v + dv$ และอยู่ในทิศทางระหว่าง θ กับ $\theta + d\theta$ และ ϕ กับ $\phi + d\phi$

ดังนั้นสมการ (6.3) จะเป็นจำนวนอนเลขุลของ $\rho \Phi v$ ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร
ดังนี้

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

แต่ปริมาตรของทรงกระบอกมีค่า $dV = dAxVdt \cos \theta \cdot \frac{1}{2\pi} n \cdot v^2$

ดังนั้น จำนวนอนเลขุลของ $\rho \Phi v$ ในทรงกระบอกจะเป็น

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

จำนวนการซันของอนเลขุลต่อพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยในเวลาหนึ่งหน่วยมีค่าเป็น

$$\frac{1}{4\pi} \cdot V dn_v \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta \cdot d\phi \quad \dots \dots \dots^* \quad (6.4)$$

ดูนั้น จำนวนอนเลขุลที่ซันผ่านในพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยในเวลาหนึ่งหน่วย
ซึ่งอนเลขุลเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว v หากได้จากการอินทิเกรตสมการ (6.4) ด้วยค่า θ
จาก 0 ถึง $\frac{\pi}{2}$ และค่า ϕ จาก 0 ถึง 2π และให้มีค่าเป็น F_o

เนื่อง F_o เป็นผลักดันเลขุล (Molecular flux density) ดังนั้นจะได้

$$F_o = \int \frac{1}{4} v dn,$$

$$\text{หรือ} \quad F_o = \frac{1}{4} \int v dn, \quad \dots \dots \dots \quad (6.5)$$

ถ้ามีการกระจายความเร็วของโมเลกุลสามารถเขียนได้ดังนี้

\bar{v} ได้ดังนี้

$$\bar{v} = \frac{vdn_v}{n}$$

หรือ

$$\int vdn_v = n\bar{v}$$

จากสมการ (6.5) จะได้

$$F_0 = \frac{1}{4} n\bar{v} \quad \dots \dots \dots (6.6)$$

สมการ (6.6) คือ พลังงานเฉลี่ยของก๊าซ ซึ่งหมายถึงจำนวนของงานที่ต้องใช้ในการชนกันของโมเลกุลในพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยเวลาหนึ่งหน่วยของโมเลกุลต่างๆ ที่มาจากการชนกันและทุกความเร็ว

ตัวอย่าง ที่ภาวะมาตรฐาน (STP) ก๊าซออกซิเจนมีจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งลูกบาศก์เมตร(g) ประมาณ 3×10^{25} ถ้าความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลของก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิ 273°K มีค่าประมาณ 450 เมตรต่อวินาที จงคำนวณหาจำนวนครั้งของการชนกันพนังของโมเลกุลของก๊าซออกซิเจนนี้

$$\underline{\text{วิธีทำ}} \quad \text{จากโจทย์จะได้ } n = 3 \times 10^{25} \frac{\text{โมเลกุล}}{\text{ลูกบาศก์เมตร}}$$

$$\text{และ } \bar{v} = 450 \frac{\text{เมตร}}{\text{วินาที}}$$

จากสมการ (6.6)

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

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

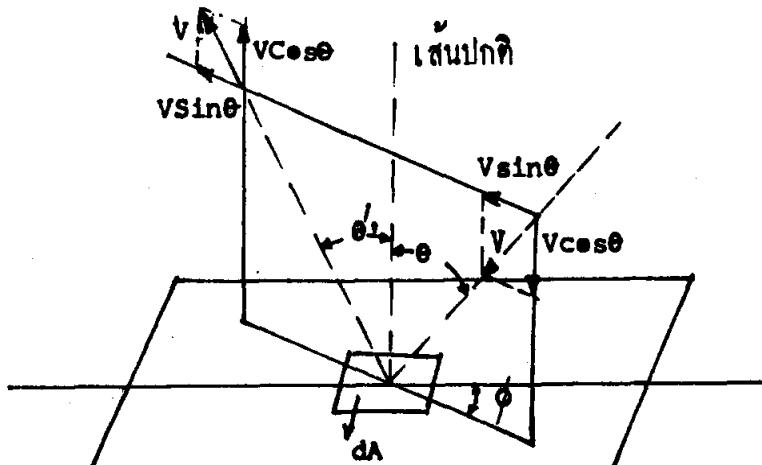
$$= 3.3 \times 10^{27} \text{ ครั้ง}$$

นั่นคือ ขนาดเล็กของก๊าซออกซิเจนมีการชน 3.3×10^{27} ครั้งต่อตาราง

เมตร-วินาที

6.3 สมการสภาวะของก๊าซอุดมคติ (equation of state of an ideal gas)

การคำนวณหาความกดดันเฉลี่ย และสมการสภาวะของก๊าซอุดมคติสามารถหาได้จากแรงเฉลี่ยที่โมเลกุลของก๊าซชนกับผนัง



รูปที่ 6.3 แสดงการเปลี่ยนความเร็วของการชนของข้างขึ้น

พิจารณาโมเลกุลของ อftware ทึ้งก่อนและหลังชนกับผนังตามรูป 6.3 จากสมมุติฐานที่กล่าวว่า ถ้าการชนกันของโมเลกุลเป็นแบบการชนอย่างขัดขู้นสมบูรณ์ โดยมีผนังของภายนอกเรียบมาก ความเร็วของโมเลกุลทึ้งก่อนชนและหลังชนจะเท่ากัน ดังนั้นการชนแบบนี้จะคล้ายกับการตกกระทบและสะท้อนของแสงบนผิวน้ำเรียบโดยมีมุมสะท้อน θ' เท่ากับมุมตกกระทบ θ และองค์ประกอบของความเร็วในแนวตั้งจาก (เส้นปกติ) จึงมีเปลี่ยนจาก $V\cos\theta$ ไปเป็น $-V\cos\theta$

แรงที่เกิดจากโอมเลกุลชนกับผนังเป็นแรงอิมพัลส์ (impulsive force) ซึ่งเกิดขึ้นในเวลาสั้น ๆ และแรงนี้มีค่าเท่ากับการเปลี่ยนแปลงของโอมเมนตัม

ถ้าให้ m เป็นมวลของโอมเลกุลที่ชนกับผนัง การเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของโอมเมนตัมในแนวตั้งจากของการชนอย่าง อฟว (หรือโอมเมนตัมเฉลี่ยที่ผนังได้รับ) จะได้ว่า

$$mV\cos\theta - (-mV\cos\theta) = 2mV\cos\theta$$

จากสมการ (6.4) เมื่อจำนวนการชนของโอมเลกุลอย่าง อฟว บนผืนที่ dA ในเวลา dt จะได้

$$\text{จำนวนการชนของโอมเลกุล} = \frac{1}{4\pi} \cdot vdn_v \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \cdot dA \cdot dt$$

ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงของโอมเมนตัมของการชนอย่าง อฟว ในเวลา dt จะได้

$$\bar{dp} = (2m_v \cos\theta) \frac{1}{4\pi} \cdot vdn_v \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \cdot dA \cdot dt$$

$$\text{หรือ } \bar{dp} = \frac{1}{2\pi} \cdot mv^2 dn_v \cdot \sin\theta \cdot \cos^2\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \cdot dA \cdot dt$$

เมื่อ \bar{dp} เป็นการเปลี่ยนแปลงโอมเมนตัมของการชนอย่าง อฟว ในเวลา dt และสามารถหาค่าได้จากการอินทิเกรตด้วย θ จาก 0 ถึง $\frac{\pi}{2}$ และ ϕ จาก 0 ถึง 2π ดังนี้

$$\bar{dp} = \frac{1}{2\pi} \cdot mv^2 \cdot dn_v \cdot dA \cdot dt \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta \cdot \cos^2\theta \cdot d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

ในที่สุดจะได้

$$\bar{dp} = \frac{1}{3} m \left[\int V^2 \cdot dn_v \right] dA \cdot dt \quad \dots \dots \dots (6.7)$$

แต่จากกฎข้อที่ 2 ของนิวตัน

$$d\bar{F} = \frac{dp}{dt}$$

เมื่อ $d\bar{p}$ เป็นการเปลี่ยนแปลงของโน้มเนนตัม

$d\bar{F}$ เป็นแรงเฉลี่ยที่พนังได้รับ

dt เป็นช่วงเวลาที่โน้มเลกุลใช้ในการเคลื่อนที่เมื่อกำกับพนัง

ดังนั้น $d\bar{F} \cdot dt$ ก็คือ แรงอินพลัส ซึ่งจะมีค่าเท่ากับการเปลี่ยนแปลงของโน้มเนนตัม
จะได้ว่า

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

$$\therefore d\bar{F} = \frac{1}{3} m \left[\int v^2 \cdot dn_v \right] dA \quad \dots \dots \dots \quad (6.8)$$

จากนิยามของความกดตัน (\bar{P}) หมายถึง แรงเฉลี่ยต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ดังนั้น

$$\bar{P} = \frac{d\bar{F}}{dA} = \frac{1}{3} m \int v^2 \cdot dn_v \quad \dots \dots \dots \quad (6.9)$$

เนื่องจากโน้มเลกุลมีการกระจายความเร็วอย่างต่อเนื่อง และมี dn_v
เป็นจำนวนทั้งหมดของความเร็วโน้มเลกุล v ดังนี้จะได้

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

หรือ $\int v^2 \cdot dn_v = n \cdot \bar{v}^2$

แทนค่าลงในสมการ(6.9) จะได้

$$\bar{p} = \frac{1}{3} m (n \cdot \bar{v}^2)$$

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

ถ้าให้ P เป็นค่าความกดดันที่วัดได้จากการทดลอง ซึ่งมีค่าเท่ากับความกดดันเฉลี่ย (\bar{P}) ดังนี้

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

หรือ

$$p = \frac{1}{3} m v^2 \left(\frac{N}{V} \right)$$

$$pV = \frac{1}{3} N m v^2 \quad \dots \dots \dots (6.10)$$

สมการ(6.10) เรียกว่า "สมการสภาวะของแก๊สอุดมคติ"

แต่จากสมการสภาวะของแก๊สอุดมคติ ตามหัวข้อ 2.2 สมการ(2.7) จะได้

$$PV = nRT$$

เมื่อ n คือจำนวนโมล(mole) ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\frac{N}{N_0}$ (เมื่อ N_0 เป็น Avogadro's number) ดังนั้นจะได้

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

โดยที่ $\frac{R}{N_0}$ เป็นค่าคงที่ เรียกว่า Universal gas Constant per molecule

หรือ Boltzmann's Constant ใช้สัญลักษณ์ k

ดังนั้นสมการสภาวะของแก๊สอุดมคติจึงกลายเป็น

$$PV = NkT \quad \dots \dots \dots (6.11)$$

สมการ(6.11) สอดคล้องกับสมการ(6.10) เพราะต่างก็เป็นสมการสภาวะของกําช อุณหคติ ดังนั้นจะได้ความสัมพันธ์อีกไปนี้

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

หรือ $\frac{1}{2} \overline{m v^2} = \frac{3}{2} k T \quad \dots \dots \dots (6.12)$

สมการ(6.12) เป็นค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้น (mean translational Kinetic energy) ซึ่งจะเห็นว่า ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของโมเลกุลจะเป็นสัดส่วนกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ T และจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิสัมบูรณ์เท่านั้น โดยจะไม่ขึ้นกับความกดดัน, ปริมาตรและชนิดของโมเลกุลของกําช เนื่องจาก การทดลองจะพบว่า สำหรับกําช อุณหคติ เช่น O_2, H_2 และ He จะมีค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้น เท่ากันและมีอุณหภูมิเดียวกัน

จากสมการ(6.12) จะได้

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

หรือ

$$V_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \dots \dots \dots (6.13)$$

เมื่อ V_{rms} เป็นความเร็วของโมเลกุลของกําช เรียกว่า root mean square speed

ตัวอย่าง จงคำนวณความเร็วของกําชในอุณหภูมิ T น้ำหนักโมเลกุล กําช อุณหภูมิของห้องทดลอง ($T \sim 300^\circ K$) เมื่อค่า Avogadro's number เท่ากับ 6.03×10^{23} molecule/mole

วิธีทำ มวลของกําชในอุตรเจนหาได้จากความสัมพันธ์

$$m = \frac{\mu}{N_A}$$

เมื่อ μ เป็นน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight) ของกําชในอุตรเจน

$$\frac{26}{6.03 \times 10^{23}}$$

$$m = 4.6 \times 10^{-23} \text{ gm}$$

จากสมการ (6.13)

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

$$= \sqrt{\frac{3(1.38 \times 10^{-16})(300)}{(4.6 \times 10^{-23})}}$$

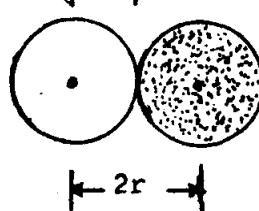
$$= 5.19 \times 10^4$$

$$= 519 \text{ m/s}$$

นั่นคือ ความเร็วของก๊าซในตระเจนที่อุณหภูมิ 300°K เท่ากับ 519 เมตร/วินาที

6.4 สมการสภาวะแบบคลื่อเชือสและแบบวนเดอ华ลส์ (The Clausius-Van der Waals equation of state)

สมมุติให้โน้มเลกุลของก๊าซมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีรัศมี r เมื่อโน้มเลกุลเกิดการชนกัน โน้มเลกุลทั้งสองจะขอเข้าชิดกันจนได้ระยะทางระหว่างจุดศูนย์กลางของสองโน้มเลกุล มีค่าเท่ากับ $2r$ ดังรูปที่ 6.4



รูปที่ 6.4 แสดงการชนกันระหว่างโน้มเลกุลที่มีรัศมี r

จากรูปจะเห็นว่าจุดศูนย์กลางของโนมเลกุลที่เคลื่อนที่จะไม่รวมกับปริมาตรของทรงกลมที่มีรัศมี $2r$ ตั้งนั้นโนมเลกุลนี้จึงเรียกว่า ทรงกลมที่ไม่รวมตัวกัน (Sphere of exclusion) ซึ่งหมายความว่าเกิดจากโนมเลกุลคู่หนึ่งๆ เท่านั้น ตั้งนั้นถ้ากําชีมีจำนวน N โนมเลกุล ปริมาตรของทรงกลมที่ไม่รวมตัวกันนี้จะเป็น b' ซึ่งจะได้ว่า

$$b' = \left(\frac{N}{2}\right) \left[\frac{4}{3} \pi (2r)^3\right] = \frac{16}{3} N\pi r^3 \quad \dots \dots \dots (6.14)$$

$$\text{โดยที่ปริมาตรของทรงกลมจำนวน } N \text{ โนมเลกุลที่มีรัศมี } r = \frac{4}{3} N\pi r^3$$

ตั้งนั้นจากสมการ (6.14) จะเห็นว่าค่า b' จะเป็น 4 เท่าของปริมาตรทั้งหมดของโนมเลกุล หรือ

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

$$\text{และจากสมการสภาวะของกําชอุดมคติ } Pv = \frac{1}{3} Nmv^2 \text{ จะเห็นว่าค่า } v \text{ นี้}$$

เป็นปริมาตรจริงของกําชนะ คลอเรียสกล่าวว่า ปริมาตรที่เป็นไปได้ด้านเนื่องมาจากการซึมกันจะต้องมีค่าน้อยกว่าปริมาตรจริง (v) นั้นคือจะมีค่าเท่ากับ $v - b'$ ตั้งนั้นสมการสภาวะของกําชอุดมคติ (6.10) จึงกลายเป็น

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

$$\text{หรือ } P(v - b') = nRT \quad \dots \dots \dots (6.15)$$

สมการ (6.15) เรียกว่า "สมการสภาวะแบบคลอเรียส"

ในปี ค.ศ. 1873 Van der Waals ได้ปรับปรุงสมการสภาวะของกําชอุดมคติโดยคิดแรงกรบทารายห่วงโนมเลกุลของกําชด้วย เมื่อนำโนมเลกุลของกําชบรรจุไว้ในกําชนะ และเมื่อโนมเลกุลของกําชอยู่ไม่ห่างกันมากนัก แรงดึงดูดระหว่างโนมเลกุลจะมีผลทำให้แรงกรบทารายห่วนผันผวนลดน้อยลงไป กรณีดังกล่าววนเดอวาลส์ได้สรุปไว้ว่า "ความกดดันหรือแรงที่โนมเลกุลของกําชกรบทารายห่วนผันผวนกําชนะที่วัดได้นั้นจะไม่ใช่ความ

กดันหรือแรงกระทำจริง ๆ ของโนมเลกุล ทั้งนี้เพราเมโนเมเลกุลอื่น ๆ ของกําชคือดัง
หรือเห็นข่าวรังว้า"

สมมุติให้ P' เป็นความกดันที่วัดได้บนผนังของภาชนะ

และ P เป็นความกดันที่ลดลงเนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโนมเลกุล
ดังนั้น ความกดันที่แท้จริงของกําชในกรณีที่สมมุติไม่มีแรงดึงดูดระหว่างโนมเลกุลกระทำ
ต่อ กัน เลย จะเป็น $p' - p$ และค่าของ p จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับกรณีต่อไปนี้

1. จำนวนโนมเลกุลที่ไปกระแทกกับผนังภาชนะ โดย p จะเป็นสัดส่วนโดยตรง
กับจำนวนโนมเลกุลเหล่านี้ ซึ่งจำนวนโนมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ก็คือ ความหนาแน่น
ของกําชนั้นเอง

2. จำนวนโนมเลกุลที่ส่งแรงดึงดูดไปกระทำกับโนมเลกุลที่กระแทกกับผนังภาชนะ
โดยปรากฏว่า p จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโนมเลกุลที่ส่งแรงดึงดูดไปกระทำกับ
โนมเลกุลที่กระแทกกับผนังภาชนะต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ซึ่งก็คือความหนาแน่นของกําช
นั้นเอง

ทั้ง 2 กรณีสามารถสรุปได้ว่า P ที่ลดลงจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ (ความ
หนาแน่น)² เช่นเดียวกับสมการได้ว่า

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

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

แทนค่า p' ลงในสมการ (6.15) จะได้

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

สมการ (6.16) เป็นแบบหนึ่งของสมการสภาวะของงานเตอร์โมฟิสิก และถ้าให้ $a' = \frac{a}{N_0^2}$

และ $b' = \frac{bN}{N_0}$ จะได้สมการแบบวานเดอ瓦ลล์ ดังนี้

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

6.5 การกระจายความเร็วของแก๊ส (Maxwell velocity distribution)

พิจารณาแก๊สอุดมคติที่บรรจุไว้ภายในภาชนะที่มีปริมาตร V และอยู่ในสภาวะสมดุลที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T เมื่อไม่คิดแรงปฎิกิริยาระหว่างโมเลกุล (ถือว่าจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรมีค่าน้อยมาก) พลังงานทั้งหมดของแก๊สจะเท่ากับพลรวมของพลังงานของแต่ละโมเลกุลตามล้าพัง โมเลกุลของแก๊สเสนื้องประกอบด้วยระบบเล็กๆ ที่สัมผัสกับแหล่งความร้อน (heat reservoir) ที่มีอุณหภูมิ T ดังนั้นความน่าจะเป็นที่จะพบโมเลกุลอยู่ที่สภาวะใด ๆ จึงเป็นไปตาม Carnotical distribution หรือ Boltzmann distribution $p_r = C \cdot e^{-\frac{E_r}{kT}}$ และเนื่องจากโมเลกุลของแก๊สเป็นแบบของตัวเดียว (monatomic) พลังงานของโมเลกุลจึงมีแต่พลังงานจลน์เท่านั้น

$$E = E_k = \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{P}{m}$$

เมื่อ V เป็นความเร็ว ($\text{ซึ่ง } V = p/m$) และ $p = mv$ เป็นไอนemenตัมของโมเลกุลที่มีมวล m

เมื่อเป็นแก๊สอุดมคติ พลังงานศักย์ที่เกิดจากการชนกันของโมเลกุลจึงไม่มีพลังงานของโมเลกุลซึ่งอยู่ในภาชนะจึงไม่มีขึ้นกับต่าแหน่งเวกเตอร์ r ของโมเลกุล สภาวะของโมเลกุลสามารถอธิบายได้ในแทนของต่าแหน่งของโมเลกุลทั้งสามมิติ (x, y, z) และสอดคล้องกับไอนemenตัมของทั้งสามองค์ประกอบ p_x, p_y และ

p_x ดังนั้นเราสามารถที่จะศึกษาความน่าจะเป็นเพื่อหาต่าแหน่งของอนุภาคซึ่งจำกัดในช่วงระหว่าง r กับ $r+dr$ (หมายความว่าองค์ประกอบในทิศทาง x จะอยู่ในช่วง x กับ $x+dx$, องค์ประกอบในทิศทาง y จะอยู่ในช่วง y กับ $y+dy$ และองค์ประกอบในทิศทาง z จะอยู่ในช่วง z กับ $z+dz$) และโนเมนตัมในช่วง p กับ $p+dp$ (หมายความว่าองค์ประกอบของโนเมนตัมในทิศทาง x จะอยู่ในช่วง p_x กับ p_x+dp_x องค์ประกอบของโนเมนตัมในทิศทาง y จะอยู่ในช่วง p_y กับ p_y+dp_y และองค์ประกอบของโนเมนตัมในทิศทาง z จะอยู่ในช่วง p_z กับ p_z+dp_z) ช่วงของต่าแหน่งและโนเมนตัมจะเปรียบเทียบกันได้ดังนี้

$$d^3 r d^3 p = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

โดยที่ $d^3 r = dx dy dz$

และ $d^3 p = dp_x dp_y dp_z$

จาก Carnonical distribution $p_r \propto e^{-\beta E_r}$ เมื่อ p_r เป็นความน่าจะเป็นที่โนมเลกุลจะอยู่ในสภาวะ r ได้ ดังนั้นความน่าจะเป็นที่โนมเลกุลจะมีต่าแหน่งอยู่ในช่วง r กับ $r+dr$ และโนเมนตัมอยู่ในช่วง p กับ $p+dp$ คือ $p(r, p)$ $d^3 r d^3 p$ จะได้ดังนี้

$$p(r, p) d^3 r d^3 p \propto e^{-\beta(p^2/2m)} d^3 r d^3 p$$

$$\text{หรือ } p(r, p) d^3 r d^3 p = C e^{-\beta(p^2/2m)} d^3 r d^3 p \quad \dots \dots \dots (6.17)$$

เราสามารถเปลี่ยนโนมเลกุลเป็นความเร็วได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ $p=mv$ ดังนั้นความน่าจะเป็นที่โนมเลกุลจะมีต่าแหน่งอยู่ระหว่าง r กับ $r+dr$ และความเร็วอยู่ระหว่าง v กับ $v+dv$ กล้ายเป็น

$$p(r, v) \frac{d^3 r}{d v} d^3 v = C e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} \frac{d^3 r}{d v} d^3 v \quad \dots \dots \dots (6.18)$$

โดยมี $d^3 v = dv_x dv_y dv_z$

ความน่าจะเป็นในสมการ (6.18) จะเป็นการพิจารณาต่ำแหน่งและความเร็วของโน้มเลกุลใด ๆ ของก๊าซ ซึ่งอาจนำไปสู่การคิดจำนวนโน้มเลกุลของก๊าซ แต่ละชนิดที่มีความเร็วอยู่ในช่วงที่กำหนดให้ หรือแม้แต่ก๊าซผสม เช่น ก๊าซอิเลี่ยนกับอาวร์กอน ก็สามารถหาจำนวนโน้มเลกุลในช่วงความเร็วตั้งกล่าวได้

ถ้าให้ $f(v) d^3 v$ เป็นจำนวนโน้มเลกุลเฉลี่ย (ของแต่ละชนิด) ต่อปริมาตร ซึ่งมีความเร็วระหว่าง v กับ $v+dv$

และเมื่อเป็นก๊าซอุดมดตมีจำนวน N โน้มเลกุล เคลื่อนที่อย่างอิสระและไม่ทำปฏิกิริยาต่อกัน ดังนั้นโน้มเลกุลเฉลี่ย $f(v) d^3 v$ สามารถหาได้จากสมการ (6.18) คูณด้วย N และหารด้วยปริมาตรเล็ก ๆ $(d^3 r)$ ดังนี้

$$f(v) d^3 v = \frac{N P r v d^3 r d^3 v}{d^3 r}$$

$$= \frac{\frac{1}{2} \beta m v^2}{N C e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2}} \frac{d^3 r}{d v} d^3 v$$

$$\frac{d^3 r}{d v}$$

$$\text{หรือ} \quad f(v) d^3 v = C e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} \frac{d^3 v}{d v} \quad \dots \dots \dots (6.19)$$

เมื่อ C เป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยาด (NC) และ $\beta = (KT)^{-1}$ สมการ (6.19) เรียกว่า "การกระจายความเร็วของแมกซ์เวล" (Maxwell velocity distribution) ซึ่งหาโดย Maxwell ในปี ค.ศ. 1859

ข้อสังเกต

ความน่าจะเป็น $P(r, v)$ ในสมการ (6.18) หรือจำนวนโนมเลกุล เฉลี่ย $f(v)d^3v$ ในสมการ (6.19) ไม่ขึ้นกับตำแหน่ง r ของโนมเลกุล แต่ $P(r, v)$ และ $f(v)d^3v$ จะขึ้นกับขนาดของความเร็ว v แต่ไม่ขึ้นกับทิศทาง

การหาค่าคงที่ C

การหาค่าคงที่ C หาได้จาก normalization Condition

$$\sum_r p_r = 1 \text{ ตั้งให้}$$

$$C \left[e^{-\frac{1}{2}(\beta m v^2)} d^3v = n \right]$$

เนื่อง n คือค่าเฉลี่ยของจำนวนโนมเลกุลทั้งหมดต่อหน่วยปริมาตร

$$C \left[e^{-\frac{1}{2}\beta m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = n \right]$$

$$\text{โดยมี } v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$C \left[\left[\left[e^{-\frac{1}{2}\beta m v_x^2} e^{-\frac{1}{2}\beta m v_y^2} e^{-\frac{1}{2}\beta m v_z^2} \right] dv_x \right] dv_y \right] dv_z = n$$

$$\begin{aligned}
 & C = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_y^2} dv_y \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_z^2} dv_z = n \\
 & \text{เนื่องจาก } \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x = \left(\frac{\pi}{\frac{1}{2} \beta m} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned}$$

$$\text{ดังนั้น } C = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}}$$

แทนค่า C ลงในสมการ (6.19) จะได้การกระจายความเร็วของแมกซ์เวล ดังนี้

$$f(v) d^3 v = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} d^3 v \quad \dots \dots \dots \quad (6.20)$$

6.5.1 การกระจายของค่าประกอบของความเร็ว (distribution of velocity Component)

สมมติว่าเราพิจารณาอย่างรวมๆ องค์ประกอบของความเร็วของโนเมลกุล ในทิศทางที่จำเพาะในทิศทาง x ดังนั้นทิศทางดังกล่าวจะเกี่ยวข้องกับชนิดของโนเมลกุล ของก้าชที่กำหนดให้นั้น

ให้ $g(v_x) dv_x$ = จำนวนโนเมลกุลเฉลี่ยต่อหน่วยปริมาตรซึ่งมีองค์ประกอบของความเร็วในทิศทาง x ในช่วงดังกล่าว นั่นคือ

$$\int_{(v_x)} g(v_x) dv_x = \int_{(v_x)} \int_{(v_z)} f(v) d^3 v$$

เมื่อการอินทิเกรตได้ครอบคลุมถึงองค์ประกอบของความเร็วที่เป็นไปได้ทั้ง y และ z ของโนมเลกุล ดังนั้นจะได้

$$g(v_x) dv_x = C \int_{(v_x)} \int_{(v_z)} e^{-\frac{1}{2} \beta m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

$$= C e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} \int_{v_x}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m (v_x^2 + v_z^2)} dv_z$$

$$\text{หรือ } g(v_x) dv_x = C' e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} \dots \dots \dots \quad (6.21)$$

สมการ (6.21) เรียกว่า "Simple Gaussian distribution"

โดยที่ค่าคงที่ C' นั้นเป็นค่าคงที่ของปฏิกาค ซึ่งได้จากการอินทิเกรตค่าของ v_y และ v_z ด้วย และสามารถหาได้จากจำนวนโนมเลกุลเฉลี่ยต่อปริมาตรดังนี้

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = n$$

จากสมการ (6.12) จะได้

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = C' \quad \left[\begin{array}{l} \infty \\ -\infty \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{l} \infty \\ -\infty \end{array} \right] -\frac{1}{2} \beta m v_x^2 e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x = n$$

$$\therefore C' = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

ดังนั้นจะได้

$$g(v_x) dv_x = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x \quad \dots \dots \dots (6.22)$$

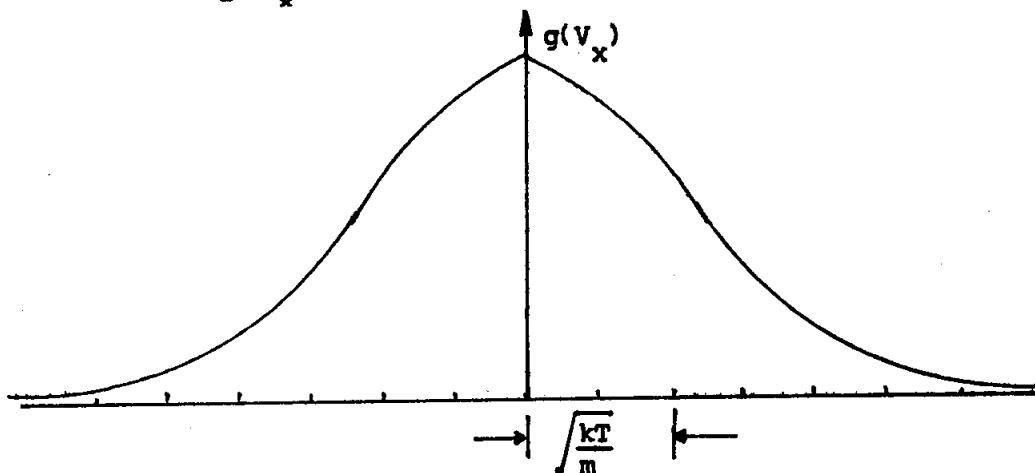
สมการ (6.22) คือ การกระจายองค์ประกอบของความเร็วในทิศทาง x ซึ่งแสดงว่าองค์ประกอบของความเร็ว v_x กระจายอย่างสมมาตร ดังนั้น ค่าของ $v_x = 0$ และค่าเฉลี่ยขององค์ประกอบของความเร็วของโนมเลกุลใดๆ จะเท่ากับ ศูนย์นั้นคือ $v_x = 0$ ซึ่งเป็นไปได้ตามหลักการแจกแจงตามปกติและเมื่อ $v_x = 0$ แสดงว่า องค์ประกอบของความเร็วในทิศทาง x ของโนมเลกุลทางซิกซ้ายและขวาเท่ากัน (หรือ $+v_x = -v_x$) ดังนั้นจะเขียนได้ดังนี้

$$\bar{v}_x = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x$$

$g(v_x)$ จะมีค่ามากที่สุด (maximum) เมื่อ $v_x = 0$ และจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว เมื่อ $|v_x|$ มีค่าเพิ่มขึ้น และจะมีค่าน้อยมาก (เป็นศูนย์) เมื่อ $|\beta m v_x^2| >> 1$ นั่นคือ

ถ้า $|V_x| \gg \sqrt{\frac{kT}{m}}$ แล้ว

จะได้ $g(V_x) \longrightarrow 0$ (6.23)



รูปที่ 6.5 แสดงการแจกแจงของค่าประกอบของความเร็วของโมเลกุล
ของแมกซ์เวล

ค่า $g(V_x)$ จะมีค่าเพิ่มขึ้นและมีลักษณะเป็นยอดแหลมเมื่ออยู่ใกล้ $V_x = 0$
ในท่านองเดียวกันถ้าจะพิจารณาของค่าประกอบของความเร็วในทิศทางอื่นๆ โดยหลักการ
สมมาตรก็จะได้ผลเช่นเดียวกัน

6.5.2 การกระจายความเร็วของโมเลกุล (distribution of molecular speeds)

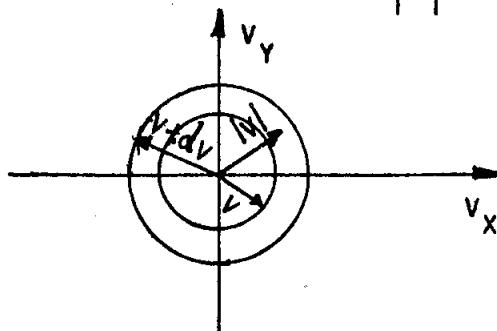
พิจารณาโมเลกุลของก๊าซที่กำหนดชนิดให้

ถ้าให้ $F(V)dv$ = จำนวนโมเลกุลเฉลี่ยต่อปริมาตรที่มีความเร็ว $V = |V|$

ในช่วงระหว่าง v กับ $v + dv$ ซึ่งจะมีค่าเท่ากับการรวมโนเลกุลทั้งหมดที่มีความเร็ว
ในช่วงดังกล่าว โดยไม่สนใจทิศทางของความเร็ว นั่นคือ

$$F(v)dv = \int f(v)d^3v \quad \dots \dots \dots \quad (6.24)$$

โดยที่ \int หมายถึง การอินทิเกรตในช่วง $v < |v| < v + dv$



รูปที่ 6.6 แสดงเชลกรงกลมในช่องว่างระหว่างความเร็ว

พิจารณาโนเลกุลทั้งหมดที่อยู่ในเชลกรงกลมตามรูป 6.6 ที่มีความเร็ว v
เพื่อว่า $v < |v| < v + dv$ เวคเตอร์ของความเร็วในช่องว่างระหว่างความเร็วจะอยู่ในเชล
กรงกลม ซึ่งมีรัศมีวงในเป็น v และรัศมีวงนอกเป็น $v + dv$ และค่าของ dv และ $f(v)$
ขึ้นอยู่กับ $|v|$ เท่านั้น ดังนั้น พิจารณา $f(v)$ ในสมการ (6.24) จึงมีค่าคงที่เท่ากับ

$f(v)$ ส่วน $\int d^3v$ ที่เหลือในสมการ (6.24) จะเป็นปริมาตรในช่องระหว่างความเร็ว

ของเชลกรงกลมที่มีรัศมี v และมีความหนา dv

ดังนั้นปริมาตร $\int d^3v$ จึงมีค่าเท่ากับพื้นที่ $4\pi v^2$ ของเชลคูณด้วยความหนา dv

และสมการ (6.24) จะกลายเป็น

$$F(v)dv = (4\pi v^2)[f(v).dv]$$

$$F(v)dv = 4\pi f(v) v^2 dv \quad \dots \dots \dots (6.25)$$

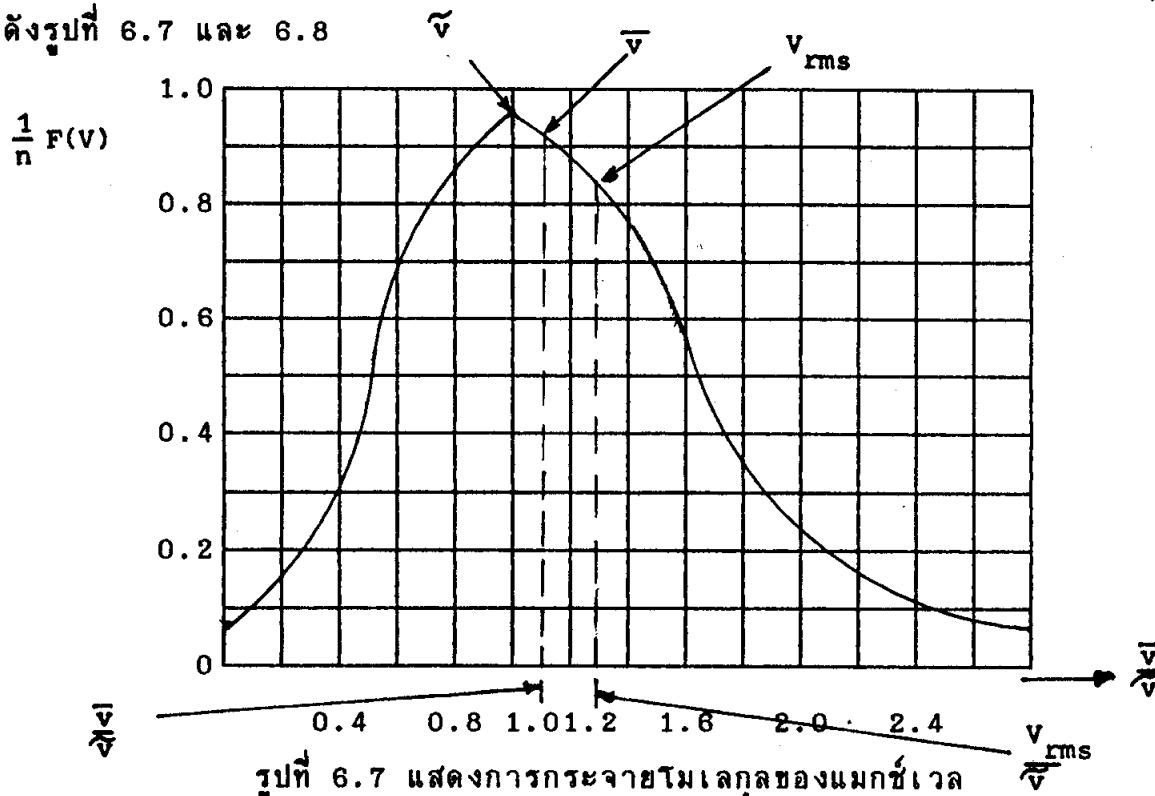
แต่จากสมการ (6.20) $f(v) = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\beta mv^2}$

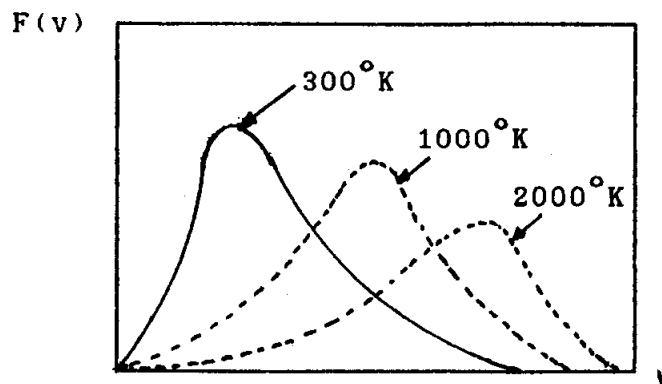
ดังนั้นเมื่อแทนค่าในสมการ (6.25) จะได้

$$F(v)dv = 4\pi n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\beta mv^2} v^2 dv \quad \dots \dots \dots (6.26)$$

สมการ (6.26) นี้เรียกว่า "การกระจายความเร็วของแมกซ์เวล"

(Maxwell distribution of speed) และจะเห็นว่าการกระจายความเร็วของแมกซ์เวล เป็นฟังค์ชันของ T ซึ่ง $\beta = (kT)^{-1}$ และ V โดยขณะที่ V เพิ่มขึ้น exponential factor จะลดลง แต่ปริมาตรของช่องว่างระหว่างเฟส (phase space) ที่มีอนุลักษณ์จะเป็นปมิตรกับ v^2 และจะเพิ่มขึ้นทำให้ผลสุทธิมีค่ามากที่สุด ดังรูปที่ 6.7 และ 6.8





รูปที่ 6.8 แสดงการกระจายโน้มเลกุลของแมกซ์เวลที่เป็นพังก์ชันของอุณหภูมิ T

เนื่องจากค่า $F(v)dv$ เป็นผลรวมตลอดค่าที่มีความเร็วที่เป็นไปได้ $v = \sqrt{v^2}$
ซึ่งก็มีค่าเท่ากับจำนวนโน้มเลกุลเดลี่ยต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (n) หมายความว่า

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = n$$

ขีดต่ำสุด (lower limit) ของอินทิกรัล แสดงว่า ความเร็ว $v = \sqrt{v^2}$
จะไม่เป็นค่าลบ (-) ความเร็วนี้เมื่อ $F(v)$ มีค่าสูงสุด เรียกว่า "most probable speed"

ซึ่งหาได้จากการถือเพื่อเรนซิเอกท์ $\frac{dF}{dv} = 0$

ดังนั้นจากสมการ (6.26) จะได้

$$\left(-\frac{1}{2} \beta m v^2 e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} \right) v^2 + e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} (2v) = 0$$

$$v^2 = \frac{2kT}{m}$$

$$v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

หรือ $\tilde{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \dots\dots\dots (6.27)$

ดังนั้นจากรูปที่ 6.7 จึงสรุปความเร็วของโมเลกุลของก๊าซได้ว่า

\bar{v} คือ ค่าความเร็วเฉลี่ย (mean speed)

\tilde{v} คือ ความเร็วสูงสุด (most probable speed) มีค่า $(2kT/m)^{1/2}$

และ v_{rms} คือ root mean square speed มีค่า $(3kT/m)^{1/2}$

ตัวอย่าง ที่อุณหภูมิห้องทดลอง $T=300^{\circ}\text{K}$ ก๊าซออกซิเจนมีน้ำหนักโมเลกุล 32 และมีมวลเท่ากับ 5.31×10^{-26} กิโลกรัม จงหาความเร็วของก๊าซออกซิเจนนี้

วิธีทำ จากสมการ (6.27) $\tilde{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

$$\text{ดังนั้น } \tilde{v} = \sqrt{\frac{2(1.38 \times 10^{-23})(300)}{(5.31 \times 10^{-26})}} = 12.4 \times 10^2 \text{ เมตร/วินาที}$$

นั่นคือ most probable speed ของ O_2 จะมีค่าเท่ากับ 12.4×10^2 เมตร/วินาที

6.6 กฎของอิศวิพากษ์ของพลังงาน (The principle of equipartition of energy)

สมมตินอกห้องทดลองกันโดยไม่ทําปฏิกิริยาทางเคมี และถือว่าก๊าซเหล่านั้นเป็นก๊าซอุตomatic เนื่องจากมีอุณหภูมิ T , ความกดดัน P , และมีปริมาตร V ซึ่งให้ก๊าซ A_1 มี N_1 نمล, ก๊าซ A_2 มี N_2 نمล จนกระทั่งก๊าซ A_e มี N_e نمล ดังนั้นเมื่อก๊าซผสมกันแล้วจะเกิดสภาวะสมดุลย์ จะได้สมการสภาวะเป็นดังนี้

$$P_v = (N_1 + N_2 + \dots + N_e) kT$$

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

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_e \quad \dots \dots \dots \quad (6.28)$$

เมื่อ $P_1 = \frac{N_1}{V} kT \quad P_2 = \frac{N_2}{V} kT \dots P_e = \frac{N_e}{V} kT$

สมการ (6.28) แสดงให้เห็นว่า ความกดดันทั้งหมดของก๊าซผสมจะเท่ากับผลรวมของความกดดันย่อย ก็คือเรียกว่า กฎของดาลตัน (Dalton's Law)

สมมุติให้ m_1 และ m_2 เป็นมวลของโมเลกุลของก๊าซ 2 ชนิด และมีค่าเฉลี่ยของ V^2 ของก๊าซเป็น \bar{V}_1^2 และ \bar{V}_2^2 ดังนี้จากสมการสภาวะของก๊าซอุ่มคงตัว (6.10) จะได้ดังนี้

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

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

ซึ่งก็คือเป็นความกดดันย่อยของโมเลกุลของก๊าซแต่ละชนิด และการหาค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของแต่ละโมเลกุล สามารถหาได้จากความสัมพันธ์จากสมการ (6.12) ดังนี้

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

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

นั่นคือ ค่าเฉลี่ยพลังงานจลน์ตามเส้นของโมเลกุลก๊าซแต่ละชนิดจะเท่ากันซึ่งเราสรุปได้ว่า สำหรับก๊าซผสมกันแล้วจะได้ค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของโมเลกุลของก๊าซแต่ละชนิดเท่ากัน

พิจารณาองค์ประกอบของความเร็วของโมเลกุลที่มีมวล m เคลื่อนที่ใน 3 มิติ (ทั้งทิศทาง x, y และ z) จะมีค่าพลังงานจลน์ตามเส้นในแต่ละทิศทาง ดังนี้

$$\text{ความเร็วในทิศทาง } x \text{ จะมีพลังงานจลน์ตามเส้น } E_x = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2}$$

$$\text{ความเร็วในทิศทาง } y \text{ จะมีพลังงานจลน์ตามเส้น } E_y = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2}$$

$$\text{ความเร็วในทิศทาง } z \text{ จะมีพลังงานจลน์ตามเส้น } E_z = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2}$$

แต่จากการกระจายความเร็วของโมเลกุลของแมกซ์เวล ที่ว่า

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

ดังนั้นค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์ตามเส้นของโมเลกุลที่มีองค์ประกอบของความเร็วในทิศทาง x, y และ z จะเป็นดังนี้

$$\text{ในทิศทาง } x \text{ จะได้ } \overline{E_x} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

$$\text{ในทิศทาง } y \text{ จะได้ } \overline{E_y} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} kT$$

$$\text{ในทิศทาง } z \text{ จะได้ } \overline{E_z} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT$$

จากเหตุผลดังกล่าวจึงสรุปได้ว่า พลังงานจลน์ตามเส้นที่มีองค์ประกอบในแต่ละทิศทางจะมีค่าของพลังงานเฉลี่ยของโมเลกุลเท่ากับ $\frac{1}{2}kT$ หรือ

$$\overline{E} = \frac{1}{2} kT \quad \dots \dots \dots \quad (6.29)$$

สมการ (6.29) เรียกว่า "กฎของอิควิพานิชั่นของพลังงาน"

$$\text{ดังนั้น ค่าเฉลี่ยทั้งหมดของพลังงานจลน์ตามเส้นของโมเลกุล} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$$

$$\text{หรือ } \overline{E} = \frac{3}{2}kT \quad \dots \dots \dots \quad (6.30)$$

จากสมการ (6.29) และ (6.30) จะเห็นว่า พลังงานจลน์ตามเส้นของแต่ละองค์ประกอบของความเร็วจะมีค่าเท่ากัน 1 ใน 3 ของพลังงานจลน์ตามเส้นทั้งหมด

ปริมาณอิสระไดๆ ก็ใช้ในการคำนวณหาพลังงานของโนเมเลกุล เรียกว่า จำนวนการเป็นอิสระหรือจำนวนขอบเขตโดยอิสระ (degree of freedom) ใช้สัญลักษณ์ f การหาค่าพลังงานจลน์ตามเส้นของโนเมเลกุลที่มีความเร็วซึ่งประกอบด้วย 3 องค์ประกอบจะมีจำนวนการเป็นอิสระเท่ากับ 3 ($f = 3$) ซึ่งจะเห็นว่า พลังงานจลน์ตามเส้นได้ถูกแบ่งออกໄປเป็น 3 ส่วนเท่า ๆ กัน

การหาจำนวนการเป็นอิสระ f สามารถหาได้จากกฎของอิควิพาริชันของ พลังงานซึ่งจะได้ดังต่อไปนี้

จากสมการ (6.29) จะได้

$$\bar{E}_1 = \frac{f}{2}kT$$

ถ้าโนเมเลกุลทั้งหมดมี N โนเมเลกุล จะได้พลังงานทั้งหมดเป็น

$$\bar{E}_1 = \frac{f}{2}NkT = \frac{f}{2}nRT \dots\dots\dots (6.31)$$

เมื่อ n เป็นจำนวนโมล (mole) และ R เป็นค่าคงที่สากลของกําช

ในปี ค.ศ. 1859 Maxwell ได้คิดคันเกี่ยวกับ Translational degree of freedom และในเวลาต่อมาไม่นานนัก Boltzmann ได้ปรับปรุงกฎอันนี้โดยอาศัย วิชาสถิติให้ครอบคลุมໄไปถึงการพิจารณาพลังงานอันเนื่องมาจาก การเคลื่อนที่แบบหมุน (rotation) และการสั่นสะเทือน (vibration)

สาระสำคัญของกฎอิควิพาริชันของพลังงานนี้ คือ พลังงานทั้งหมดของระบบ ในสมดุลย์ความร้อนจะถูกแบ่งออกเป็นส่วนที่เท่าๆ กันตามอัตราส่วนที่มีความสัมพันธ์กับจำนวนการเป็นอิสระ ทั้งหมดของระบบนั้น กล่าวคือ จะมีความสัมพันธ์กับจำนวนการเป็นอิสระแต่ละอัน หรือ จำนวนการเป็นอิสระของแต่ละอันจะมีพลังงานเท่ากัน $\frac{1}{2}kT$

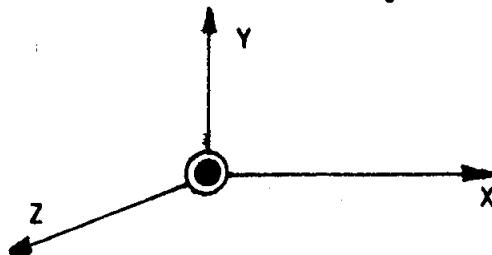
จะเห็นว่าในการศึกษาเกี่ยวกับจำนวนการเป็นอิสระ f ถ้าระบบเป็นกําช จำนวนการเป็นอิสระของโนเมเลกุลจะเกี่ยวข้องกับพลังงานทั้งหมดของกําช ซึ่งพอจะสรุป เป็นนิยามของจำนวนการเป็นอิสระได้ ดังนี้

"จำนวนการเป็นอิสระ คือ ปริมาณที่ไม่ขึ้นกับสิ่งใด ๆ และสามารถศึกษาได้ในรูปของการเคลื่อนที่ของทุกชนิดของระบบ"

พลังงานทั้งหมดของโนมเลกุลของก๊าซย่อมขึ้นกับพลังงานจลน์อันเนื่องจาก การเคลื่อนที่ 3 ชนิด ดังนี้

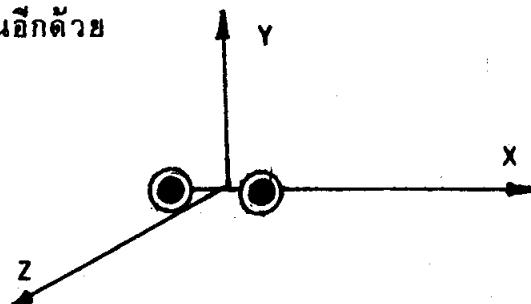
1. การเคลื่อนที่ตามเส้น (Translation motion) หมายถึง การเคลื่อนที่แบบเปลี่ยนต่าแห่งของออยตอมในโนมเลกุล ซึ่งเป็นการเปลี่ยนต่าแห่งโดย การเคลื่อนที่ตามเส้นใน 3 กิฟทาง คือ x, y และ z

ดังนั้นจำนวนการเป็นอิสระจะมี $3f$ และถ้าเป็นโนมเลกุลของก๊าซที่มีออยตอมเดี่ยว (monatomic gas) ซึ่งจะมี $3f$ เท่านั้น ดังรูปที่ 6.9



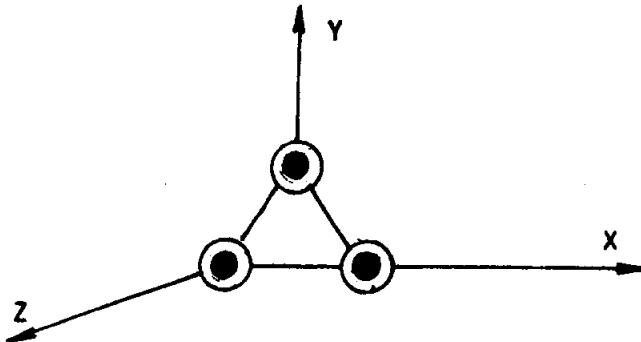
รูปที่ 6.9 แสดงก๊าซแบบออยตอมเดี่ยว

สำหรับโนมเลกุลของก๊าซที่มีสองออยตอม (diatomic gas) ซึ่งถือว่าออยตอมจะถูกยึดเข้าด้วยกันอย่างแน่นอนด้วยอนด์ (bond) คล้ายรูปด้านเบลล์ (dumpbell) ดังรูปที่ 6.10 ก๊าซชนิดนี้ได้แก่ ก๊าซที่มีอยู่ในธรรมชาติ เช่น H_2 , O_2 ซึ่งจะมีจำนวนการเป็นอิสระเท่ากับ 3 (มี $3f$) สำหรับการเคลื่อนที่ตามเส้นแล้วซึ่งมีค่า f จากการหมุน หรือจากการสั่นสะเทือนอีกด้วย



รูปที่ 6.10 แสดงก๊าซแบบสองออยตอม

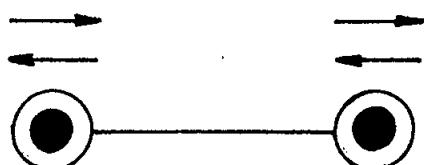
ในท่านองเดียวกัน ถ้ามีเลกุลของก๊าซเป็นแบบสามอะตอม (triatomic gas) หรือมากกว่า 3 อะตอมขึ้นไป ชิ่งเรียกว่า polyatomic gas เช่น CO_2 จะมี 3f เนื่องจากการเคลื่อนที่ตามเส้น รวมทั้ง f เนื่องจากการหมุนและการสั่นสะเทือนด้วย



รูปที่ 6.11 แสดงก๊าซแบบสามอะตอม

2. การสั่นสะเทือน (Vibration motion) หมายถึง การเคลื่อนตัวแบบขับไว้ไปทางขวาและทางซ้ายในแนวของแขนร่วมหรือบนต์ โดยถือว่าต่ำแห่งเฉลี่ยของอะตอมในโมเลกุลจะมีค่าประมาณว่าคงที่ เช่น โมเลกุลของก๊าซแบบสองอะตอม จะมีการสั่นสะเทือนได้ 1f ดังรูปที่ 6.12 ทั้งนี้เพราะทิศทางของแขนร่วมในก๊าซชนิดนี้ มีเพียง 1 แนว ดังนั้นอาจสรุปได้ว่า

จำนวนการเป็นอิสระทั้งหมดของการสั่นสะเทือนย่อมขึ้นอยู่กับโครงสร้างของอะตอมในโมเลกุลนั้น ๆ ว่าจะมีจำนวนแขนร่วมเท่าไร ก็จะแทน f ที่แท้จริงยังเนื่องจากการสั่นสะเทือน จากเหตุผลดังกล่าวจะพบว่า โมเลกุลของก๊าซอะตอมเดี่ยว จะไม่มีการสั่นสะเทือนเนื่องจากไม่มีแขนร่วมในโมเลกุลจึงไม่มีทิศทางของแขนอะตอม และสำหรับโมเลกุลที่มีอะตอมตั้งแต่ 3, 4, 5... ก็จะมีค่า f ของการสั่นสะเทือนเป็น 3, 4, 5... หรือเท่ากับจำนวนแขนร่วมทั้งหมดในโมเลกุลนั้น ๆ



รูปที่ 6.12 แสดงการสั่นสะเทือนของก๊าซแบบสองอะตอมชิ่งมี 1f

3. การหมุน (rotational motion) หมายถึงการเคลื่อนที่แบบหมุนของอะตอมในโนมเลกุล การหมุนเกิดขึ้นจากการที่อะตอมหมุนได้รอบแกนของโนมเลกุลเอง (ซึ่งอยู่ในแกนไดแกนหนึ่งของ x, y และ z) และรอบแกนที่เหลืออีกสองแกนก็ได้โดยปกติแล้วการหมุนรอบแกนของตัวเองนั้น ไม่เกิดขึ้น เพราะต้องใช้พลังงานมากเนื่องด้วยโนมเนนแห่งความเจ้อกรอบแกนการหมุนมีค่าน้อย ๆ จึงต้องใช้พลังงานมากเพื่อทำให้โนมเลกุลรอบตัวเองได้ ดังนั้นจึงถือได้ว่า โนมเลกุลที่ว้าปแล้วจะมีการหมุนรอบแกนอื่นซึ่งไม่ใช้แกนที่โนมเลกุลวางตัวนานอยู่ นั่นคือ จะมีอยู่เพียง 2 แนวแกน (มี 2f) ที่ก้าชแบบสองอะตอมและหลายอะตอมจะหมุนได้ ส่วนก้าชแบบอะตอมเดียวจะไม่มีการหมุนแบบนี้ เพราะไม่มีแขนร่วมในโนมเลกุล

6.6.1 กฎอิควิพาร์ทิชัน (The equipartition theorem)

$$\text{พิจารณา Carnonical distribution } P_r \propto C \cdot e^{-\beta E_r}$$

ที่อยู่ในรูปแบบที่ว้าปโดยเป็นฟังค์ชันของต่าแหน่งและโนมเนนตัมที่ต่อเนื่องกันได้

$$P(q_1 \dots p_r) \cdot dq_1 \dots dp_r \propto e^{-\beta E(q_1 \dots p_r)} dq_1 \dots dp_r$$

$$\text{หรือ } P(q_1 \dots p_r) \cdot dq_1 \dots dp_r = C \cdot e^{-\beta E(q_1 \dots p_r)} dq_1 \dots dp_r$$

เมื่อ C เป็นค่าคงที่

การหาค่าพลังงานโดยเฉลี่ยของระบบสามารถหาได้โดยอาศัยต่าแหน่งตั้งแต่ $q_1 \dots q_r$ สอดคล้องกับโนมเนนตัม $p_1 \dots p_r$ ดังนั้นพลังงานของระบบจึงเป็นฟังค์ชันของต่าแหน่งและโนมเนนตัมดังกล่าว ซึ่งหมายความว่า $E = E(q_1 \dots p_r)$ และสามารถเขียนอยู่ในรูป

$$E = E_1(p_1) + E'(q_1 \dots q_r) \quad \dots \dots \dots (6.32)$$

เมื่อ E_1 เป็นฟังค์ชันของโนมเนนตัม P_1 เท่านั้น และ E' อาจจะขึ้นอยู่กับต่าแหน่งและโนมเนนตัมทั้งหมด ยกเว้นที่ P_1 สมมุติว่าระบบที่พิจารณาอยู่ในสภาวะสมดุลย์

ทางความร้อน (Thermal equilibrium) กับสิ่งแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสัมบูรณ์ T ดังนั้น ความน่าจะเป็นที่จะพบอนุภาคของระบบในตำแหน่งและโหมดแต่ละช่วง (q_1, \dots, q_f , p_1, \dots, p_f) จะหาได้โดยอาศัย Canonical distribution

$$P(q_1, \dots, p_f) \cdot dq_1 \dots dp_f = C \cdot e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \quad dq_1 \dots dp_f \text{ และ}$$

ค่าคงที่ C จะหาได้จาก Normalization Condition ดังนี้

$$\text{จาก } \sum_r P_r = 1$$

$$\text{ดังนั้น } \int C \cdot e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \quad dq_1 \dots dp_f = 1$$

$$\text{จะได้ } C = \frac{1}{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \quad dq_1 \dots dp_f}$$

เมื่อแทนค่า C จะได้ความน่าจะเป็นที่จะพบอนุภาคของระบบ ดังต่อไปนี้

$$p(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f = \frac{e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \quad dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \quad dq_1 \dots dp_f}$$

จากนิยามของค่าเฉลี่ย $\bar{u} = \sum_r p_r u_r$

$$\text{หรือ } \bar{E} = \sum_r p_r E_r = \int p_r E_r$$

ดังนั้นจะได้

$$\bar{E}_i = \frac{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} E_i \quad dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \quad dq_1 \dots dp_f} \quad \dots \dots (6.33)$$

แทนค่า E จากสมการ (6.32) ลงในสมการ (6.33) จะได้

$$\bar{E}_i = \frac{\int e^{-\beta(E_i + E')} E_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta E(q_1 \dots p_f)} dq_1 \dots dp_f}$$

หรือ

$$\begin{aligned} \bar{E}_i &= \frac{\int e^{-\beta E_i} E_i dp_i}{\int e^{-\beta E_i}} \frac{\int' e^{-\beta E'(q_1 \dots p_f)} dq_1 \dots dp_f}{\int' e^{-\beta E'(q_1 \dots p_f)} dq_1 \dots dp_f} \\ \bar{E}_i &= \frac{\int e^{-\beta E_i} E_i dp_i}{\int e^{-\beta E_i} dp_i} \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (6.34)$$

สมการ (6.34) อาจเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \bar{E}_i &= -\frac{\frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta E_i} dp_i}{\int e^{-\beta E_i} dp_i} \\ \text{หรือ } \bar{E}_i &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E_i} dp_i \right) \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (6.35)$$

เมื่อขีดจำกัด (Limits) ของโนเมนตัม P_i เป็นไปได้ตลอดค่าของ $-\infty$ ถึง ∞

พิจารณาในกรณีพิเศษเมื่อ E_i เป็นฟังค์ชันกำลังสองของ P_i สมมุติว่าอยู่ในรูป

$$E_i = bp_i^2 \quad \dots \dots \dots (6.36)$$

โดยที่ b เป็นค่าคงที่ และเมื่ออินทิเกรตสมการ (6.35) จะกล้ายเป็น

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(bp_i^2)} dp_i = \frac{(-1)}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy \quad \dots \dots \dots (6.37)$$

$$\text{เมื่อตัวแปร } y = \left(\frac{1}{2} \right) \beta \cdot p_1$$

และจากสมการ (6.37) จะอยู่ในรูปของ Logarithm ได้ดังนี้

$$\ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-BE} dp_1 = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy \quad \dots \dots \dots \quad (6.38)$$

จากสมการ (6.35) และ (6.38) จะได้

$$\bar{E}_1 = \frac{1}{2} kT \quad \dots \dots \dots \quad (6.39)$$

สมการ (6.39) คือ "The equipartition theorem" และสอดคล้องกับสมการ (6.29) กฎของอิควิพาร์ทิชันของพลังงาน

6.6.2 ประโยชน์ของกฎอิควิพาร์ทิชัน (Application of equipartition theorem)

กฎอิควิพาร์ทิชันสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายประการดังต่อไปนี้

1. ความร้อนจ้าเพาซ์ของก๊าซอุดมคตินบนอุ่นเดียว

เนื่องจากก๊าซอุดมคติถ้าถูกบรรจุไว้ภายในภาชนะ พลังงานรวม

ของมันจะมีเฉพาะพลังงานจลน์ซึ่งเป็นไปตามความสัมพันธ์ $E = \frac{P^2}{2m}$ ตามหัวข้อ 6.5

ซึ่งหมายความว่า $E = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \quad \dots \dots \dots \quad (6.40)$

แต่จากกฎอิควิพาร์ทิชัน ตามสมการ (6.39) ค่าเฉลี่ยของพลังงานในแต่ละตัวจะมีค่าเท่ากับ $\frac{1}{2}kT$ ดังนั้นจะได้ว่า

$$\bar{E} = \frac{3}{2}kT \quad \dots \dots \dots \quad (6.41)$$

แต่ก้าซจำนวน 1 โมล ประกอบด้วย Avogadro's number (N_o) ของโนเลกุลตั้งนั้น ค่าเฉลี่ยของก้าซจึงเป็น

$$\bar{E} = N_o \left(\frac{3}{2} kT \right) = \frac{3}{2} RT \quad \dots \dots \dots (6.42)$$

เมื่อ $R = N_o k$ คือค่าคงที่ของก้าซ

จากนิยามของความร้อนจำเพาะ เมื่อปริมาตรคงที่

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{ดังนี้จะได้ } C_v = \frac{3}{2} R \quad \dots \dots \dots (6.43)$$

2. พลังงานจนน์ของโนเลกุลของก้าซไดๆ

พิจารณาโนเลกุลของก้าซไดๆ ไม่จำเป็นต้องเป็นก้าซอุดมคติ พลังงานของโนเลกุลไดๆ ที่มีมวล m สามารถเขียนให้อว冱ในรูป

$$E = E_i + E'$$

เมื่อ E_i เป็นพลังงานจนน์ของโนเลกุลและขึ้นอยู่กับค่าโนเมนตัม P_x, P_y และ P_z

E' เป็นพลังงานที่เกี่ยวข้องกับตัวแหน่งและโนเมนตัม

แต่จากกฎอิควิวาร์กิซัน

$$\bar{E}_i = \frac{1}{2} kT$$

ดังนั้น ค่าพลังงานจนน์เฉลี่ยของโนเลกุลของก้าซไดๆ จะได้

$$\bar{E}_i = \frac{3}{2} kT \quad \dots \dots \dots (6.44)$$

3. การเคลื่อนที่แบบ Brownian

พิจารณาอนุภาคของมหภาคที่มีมวล m (ขนาดประมาณ 1 ไมครอน) ลอกอว冱ในของไหลที่มีอุณหภูมิสัมบูรณ์ T พลังงานของอนุภาคที่สามารถเขียนให้อว冱ในรูป

$$E = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + E'$$

เมื่อเทอมแรกของสมการเป็นพลังงานจลน์ที่เกี่ยวข้องกับความเร็ว v และ รูเมนตัม P ของการเคลื่อนที่ที่จุดสูงสุดของอนุภาค และ E' เป็นพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของอะตอมทั้งหมดของอนุภาค ดังนั้นจากกฎภูมิคิวพาริชันจะได้

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

หรือ $\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$ (6.45)

4. เครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสสั่น (Harmonic Oscillator)

พิจารณาอนุภาคที่มีมวล m เคลื่อนที่แบบ S.H.M (Simple harmonic motion) ซึ่งพลังงานถูกกำหนดด้วย

$$E = \frac{1}{2m} P_x^2 = \frac{1}{2} ax^2$$
 (6.46)

เมื่อเทอมแรกเป็นพลังงานจลน์ของอนุภาค ซึ่งมีรูเมนตัม P_x เทอมที่สอง เป็นพลังงานศักย์ ซึ่งระยะห่าง x ของอนุภาค กำหนดด้วยแรงดึงกลับ $-\alpha x$ เมื่อ α เป็นค่าคงที่ของสปริง (เรียกว่า Spring Constant)

สมมติว่าเครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสสั่นหรือการแกว่งของโนเลกูลในสภาวะ สุ่ดท้ายกับแหล่งความร้อนอุณหภูมิ T มีค่าสูงมากพอที่จะใช้กลศาสตร์อิบยาายได้ ดังนั้น

กฎภูมิคิวพาริชัน $\bar{E}_i = \frac{1}{2} kT$ สามารถให้ค่าเฉลี่ยของพลังงานของโนเลกูลได้

$$\bar{E} = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT$$
 (6.47)

6.7 ความร้อนจำเพาะของแข็ง (Specific heat of Solids)

ประਯชน์ของกฎภูมิคิวพาริชันสามารถใช้อภิปรายความร้อนจำเพาะของแข็งแท่งที่มีอุณหภูมิสูงพอได้อย่างสมเหตุสมผล พิจารณาของแท่งอย่างง่ายที่ประกอบด้วย N อะตอม เช่น ทองแดง, ทอง, เพชร หรืออลูมิเนียม โดยมีแรงอิสระระหว่างอะตอมโดย วิธีทางกลศาสตร์ของแข็งอะตอมจะอยู่กันอย่างสนิทสนมอีกต่อไป (Crystal)

สภาวะสมดุลย์ของแต่ละอะตอมจะมีการเคลื่อนไหวเล็กน้อย แรงกลับคืนที่ต่ำแห่งสมดุลย์ ระหว่างอะตอมด้วยกันจะมีค่าประมวลิกล้าคึชั่งเป็นสัดส่วนกับระยะของอะตอม แรงกระทำของอะตอมที่ต่ำแห่งสมดุลย์จะเป็น Simple Harmonic motion ใน 3 มิติ

การเคลื่อนที่ของอะตอมหนึ่งอะตอมใดถ้าเคลื่อนที่ไปตามแกน x แล้วจะเป็น Simple Harmonic motion และมีพลังงาน E_x ซึ่งจะอยู่ในรูป

$$E_x = \frac{1}{2m} P_x^2 + \frac{1}{2} \alpha x^2 \quad \dots \dots \dots (6.48)$$

เมื่อ P_x เป็นโน้มเนนตัมในทิศทาง x เป็นต่ำแห่งที่อะตอมอยู่ในสภาวะสมดุลย์สมมุติว่าอะตอมมีมวล m และมีแรงติดกลับคืนที่มีค่าคงที่ของสปริงเป็น α และสอดคล้องกับความถี่เชิงมุนของ การสั่นสะเทือนของอะตอมในทิศทาง x ดังนี้

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \quad \dots \dots \dots (6.49)$$

เมื่อ ω เป็นค่าความถี่เชิงมุนของการสั่นสะเทือน

ในการนองเดียวกันพลังงาน E_y และ E_z ที่เคลื่อนที่ในทิศทาง y และ z ก็จะหาได้โดยวิธีการเดียวกัน และ E_x , E_y และ E_z ก็จะเป็นพลังงานรวมของอะตอมซึ่งจะมีรูป

$$E = E_x + E_y + E_z \quad \dots \dots \dots (6.50)$$

ถ้าพิจารณาของแข็งที่อยู่ในสภาวะสมดุลย์ที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T และเป็นค่าสูงพอย่างมากตามหลักกลศาสตร์เชิงสถิติ (Statistical mechanics) ค่าเฉลี่ยของพลังงาน E_x จะหาได้ดังนี้

$$\bar{E}_x = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT \quad \dots \dots \dots (6.51)$$

ในการนองเดียวกันจะได้

$$\bar{E}_x = \bar{E}_z = kT$$

จากสมการ (6.50) พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจะเป็น

$$\bar{E} = 3kT$$

ค่าพลังงานเฉลี่ยของของแข็ง 1 โมล โดยมี Avogadro's number เป็น N_0 ของอะตอมจะเขียนได้เป็น

$$\bar{E} = (3kT) (N_0) = 3RT \quad \dots \dots \dots \quad (6.52)$$

เมื่อ $R = N_0 \cdot k$ เป็นค่าคงที่ของกําช

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

ดังนั้นจะได้ $C_v = 3R \quad \dots \dots \dots \quad (6.53)$

ข้อสังเกต

ผลของสมการ (6.53) จะมีค่าสมบูรณ์ยิ่งขึ้นเมื่อเกี่ยวข้องกับน้ำหนักอะตอม หรือขนาดของค่าคงที่ของสปริง α และจากสมการ (6.53) นั้น Dulong และ petit ได้สรุปไว้ว่า

"ที่อุณหภูมิพอดีเหมาะสมของแข็งทั้งหลาจะมีค่าความร้อนจ้าเพาะเมื่อปริมาตรคงที่ เท่ากับ $3R$ และจะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิสมบูรณ์เลย"

พิจารณาการสั่นสะเทือนของอะตอมที่มีพลังงาน E_x และเคลื่อนที่ในทิศทาง x จากทฤษฎีอิควิพาราที่ชี้ในสมการ (6.48) โนเมนตัม P_x ของอะตอมจะเขียนได้

$$\frac{1}{2m} p_x^2 = \frac{1}{2} kT$$

โนเมนตัมของอะตอมที่มีขนาด P_0 จะได้

$$P_0 = \sqrt{P_x^2} = \sqrt{m k T} \quad \dots \dots \dots \quad (6.54)$$

อะตอมที่มีขนาดการเคลื่อนที่เป็นระยะทาง S_0 ซึ่งถือว่าเป็นช่วงเฉลี่ย (mean amplitude) ของการสั่นสะเทือนของอะตอม

$$\frac{1}{2} \alpha x^2 = \frac{1}{2} kT$$

ขนาด S_0 ของระยะห่างจัดของอะตอมจะเป็น

$$S_o = \sqrt{\frac{m}{2}} = \sqrt{\frac{kT}{\alpha}} \quad \dots \dots \dots (6.55)$$

จาก Heisenberg uncertainty principle

$$\Delta q \cdot \Delta p \geq \hbar$$

เมื่อ q คือตัวแหน่ง

p คือโมเมนตัม และ

\hbar คือค่าคงที่ของแพลนค์ (Planck's Constant)

$$\text{หรือ} \quad S_o \cdot P_o \gg \hbar$$

จากสมการ (6.54) และ (6.55) แทนค่าจะได้

$$\left(\sqrt{\frac{m}{2}} \right) \cdot \left(\sqrt{m k T} \right) \gg \hbar$$

$$k T \sqrt{\frac{m}{2}} \gg \hbar$$

$$k T \gg \hbar \omega \quad \dots \dots \dots (6.56)$$

เมื่อ $\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ เป็นความถี่เชิงมุขของการสั่นสะเทือนของแข็ง

T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์

จากสมการ (6.56) ค่าอุณหภูมิสัมบูรณ์จะหาได้ดังนี้

$$T \gg \frac{\hbar \omega}{k}$$

$$\text{หรือ} \quad T \gg \textcircled{H}$$

$$\text{เมื่อ} \quad \textcircled{H} = \frac{\hbar \omega}{k} \quad \dots \dots \dots (6.57)$$

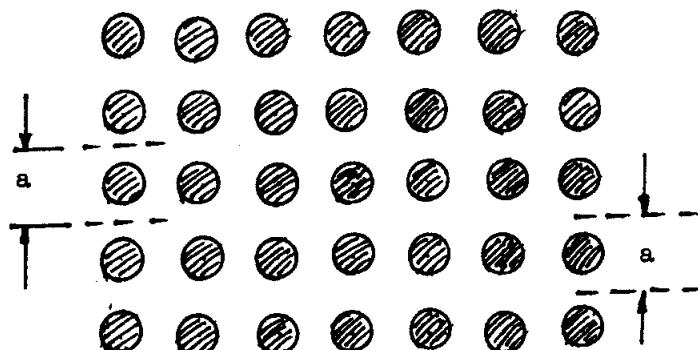
โดยที่ H เป็น Temperature parameter Characteristic ของของแข็ง (อุณหภูมิที่ใช้ในการหาความร้อนจำเพาะของของแข็ง)

การคำนวณหาความถี่เชิงมุมของการสั่นสะเทือน (ω) สามารถประมาณค่าได้จากคุณสมบัติในการยืด-หดตัวของของแข็ง ตัวอย่างเช่น ถ้าเราให้ความดันน้อย ๆ Δp ให้กับของแข็งที่มีปริมาตร V ทำให้ปริมาตรน้อย ๆ ที่ลดลงของของแข็งเป็น ΔV การหาค่าของการอัดตัว (Compressibility) k ของของแข็งก็สามารถหาได้จากสมการ (2.31) ดังนี้

$$k = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta p}$$

โดยการอาศัยแรงระหว่างอะตอมของของแข็งนั้นเอง

พิจารณาฟันผิวของของแข็งซึ่งจำนวนอะตอมถูกจัดไว้เป็นกลุ่ม ๆ ในตารางลูกบาศก์ ดังรูปที่ 6.13



รูปที่ 6.13 แสดงฟันผิวของของแข็งซึ่งอะตอมถูกจัดไว้ในตารางลูกบาศก์

ถ้าให้ a เป็นระยะห่างระหว่างอะตอมในตัวหนึ่งสมดุลย์หรือขนาดความกว้างของลูกบาศก์ของอะตอม

ความกดดันที่เปลี่ยนไป (Δp) ที่ผิวของของแข็งจะสอดคล้องกับแรง F ตามนี้呀

$$F = \Delta p \cdot a^2$$

เมื่อ a^3 เป็นพื้นที่เดียวของตอมโดด ๆ

สัดส่วนของปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไปของของแข็งภายใต้อิทธิพลของความกดดัน ΔP ที่เปลี่ยนไป (เพิ่มขึ้น) จะเป็น

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta a}{a^3} = \frac{3a^2 \Delta a}{3a^3} = \frac{3\Delta a}{a}$$

จากนิยามของการอัดตัว (Compressibility) κ , แรง F ที่กระทำบนอัตโนมจะสัมพันธ์กับ Δa โดย

$$F = a^2 \cdot \Delta P = a^2 - \left(\frac{1}{\kappa} \frac{\Delta V}{V} \right) = - \frac{a^2}{\kappa} \frac{3\Delta a}{a}$$

หรือ $F = -\alpha \Delta a \quad \dots \dots \dots \quad (6.58)$

และ $\alpha = \frac{3a}{\kappa} \quad \dots \dots \dots \quad (6.59)$

เมื่อ α เป็นค่าคงที่ของสปริง และจากสมการ (6.49) จะได้

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} = \sqrt{\frac{3a}{\kappa m}} \quad \dots \dots \dots \quad (6.60)$$

ตัวอย่าง ทองแดงมีน้ำหนักอัตโนม (atomic weight) μ เท่ากับ 63.5, ความหนาแน่น (ρ) เท่ากับ 8.95 gm/cm^3 . ค่า Compressibility (κ) เท่ากับ $7.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dynes}$. จงหา \textcircled{H}

วิธีทำ จากนิยามการหามวลของอัตโนม (m) ของทองแดง

$$\begin{aligned} m &= \frac{\mu}{N_0} \\ &= \frac{63.5}{6.02 \times 10^{-23}} \\ &= 1.05 \times 10^{-22} \text{ gm} \end{aligned}$$

การหาระยะห่างระหว่างโน้ลกุล (interatomic distance) a

หาได้จาก

$$\rho = \frac{m}{3a}$$

ดังนั้น $a = \left(\frac{m}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$

$$= \left(\frac{1.05 \times 10^{-22}}{8.95}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\therefore a = 2.34 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

ดังนั้น ความเร็วเชิงมุ่งของการสั่นสะเทือนของทองแดง จะเป็น

$$\omega = \sqrt{\frac{3a}{m}}$$

$$= \sqrt{\frac{3(2.34 \times 10^{-8})}{(7.3 \times 10^{-13})(1.05 \times 10^{-22})}}$$

$$\therefore \omega = 3.02 \times 10^{13} \text{ radians/sec}$$

จากสมการ (6.57)

$$(H) = \frac{h\omega}{k}$$

$$= \frac{(1.054 \times 10^{-27})(3.02 \times 10^{13})}{(1.38 \times 10^{-19})}$$

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

จะเห็นว่าทองแดงมีอุณหภูมิของห้องทดลอง 230°K เป็นจุดเริ่มต้นในการหาค่า C_v ของทองแดงได้

6.8 กฎปฏิเก่าของความร้อนจำเพาะ (Classical theory of specific heat)

ในทางอุณหพลศาสตร์ พลังงานภายในของระบบคือ U ซึ่งสามารถหาการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในได้ตามกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

$$U_2 - U_1 = Q - W$$

จากรูปแบบโนมเลกูลของระบบ เมื่อกำหนดให้พลังงานภายในคือ ผลรวมของพลังงานของแต่ละอนุส่วนตามล้ำพัง ตามสมการ (6.31) ถ้ากำหนดให้พลังงานทั้งหมดของ N อนุส่วนเท่ากับพลังงานภายใน (U) จึงอาจเขียนสมการ (6.31) เลี้ยงให้ได้ดังนี้

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

หรือถ้า U เป็นพลังงานภายในจำเพาะจะได้

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

แต่จาก $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

หรือ $C_v = \frac{d}{dT} \left(\frac{f}{2} RT \right)$

.. $C_v = \frac{f}{2} R \quad \dots \dots \dots \quad (6.61)$

สานหันก้าชุดมคติ

$$C_p - C_v = R$$

ดังนั้น $C_p = R + C_v$

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

หรือจะได้

$$C_p = \left(\frac{2+f}{2} \right) R \quad \dots \dots \dots \quad (6.62)$$

และจากความสัมพันธ์ระหว่าง C_p และ C_v

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\gamma = \frac{\left(\frac{2+f}{2}\right)_R}{\left(\frac{f}{2}\right)_R}$$

$$\gamma = \frac{f+2}{f} \quad \dots \dots \quad (6.63)$$

จากทฤษฎีโมเลกุลรวมกับกฎอคิวพาร์ทชันจะให้ค่าของ C_p , C_v และ γ ออกมากในเทอมของจำนวนการเป็นอิสระ (f) ซึ่งเป็นค่าคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

ถ้าพิจารณาแก๊สอะตอมเดียว (monatomic gas) พลังงานจะเป็นพลังงานจริงตามเส้นเท่านั้น จึงมี $3f$ ตามเส้น ($f = 3$) จากสมการ (6.61) และ (6.62) จะได้

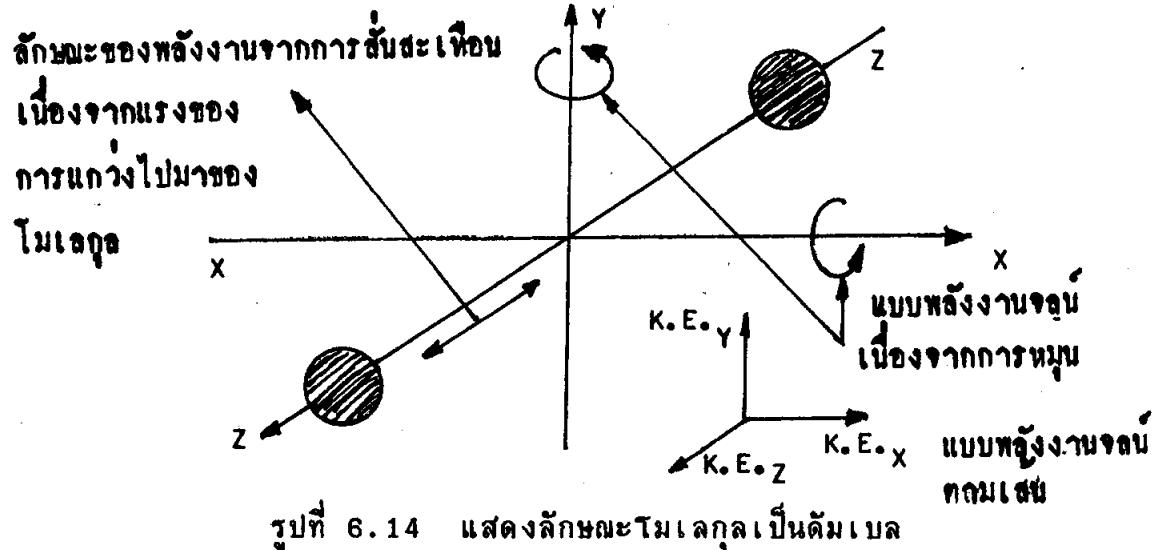
$$C_v = \frac{f}{2} R = \frac{3}{2} R$$

$$\text{และ } C_p = \frac{f+2}{2} R = \frac{5}{2} R$$

และจากสมการ (6.63) จะได้

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

ถ้าโมเลกุลของแก๊สเป็นแบบสองอะตอม (diatomic gas) จะมีรูปร่างเป็นดัมเบล และมีโมเมนของความเรือขรอบแกน x และแกน y มากกว่ารอบแกน z (ตัดแกน z ทิ้งได้) โน้มเลกุลจะมี $2f$ ของการหมุน ถ้าโมเลกุลไม่ใช่ของแข็งจะมีอย่างของมั่นสามารถจะสั่น (vibration) ไปตามแกน y จึงมี $2f$ ของการสั่น พลังงานของการสั่นจะเพื่อปรับกลับด้วยส่วนหนึ่งเป็นพลังงานจริงและอีกส่วนหนึ่งเป็นพลังงานศักย์ ดังนั้โน้มเลกุลที่เป็นแบบสองอะตอม (diatomic) จึงมี $7f$ ซึ่งจะเป็น $3f$ สำหรับตามเส้น $2f$ สำหรับการหมุน และอีก $2f$ สำหรับการสั่น ดังรูปที่ 6.14



เมื่อ $f=7$ (ส่วนรับก้าชแบบสองอัตราตอน) จะหาค่า C_p , C_v และ χ ได้เป็น

$$C_p = \frac{9}{2} R$$

$$C_v = \frac{7}{2} R$$

และ $\chi = \frac{9}{7}$

ซึ่งค่าที่ได้นี้จะไม่สอดคล้องกับค่าที่ได้จากการทดลอง ดังแสดงไว้ในตารางข้างภาคนอก
แต่ถ้าให้ $f = 5$ เราจะพบว่ามีค่า $C_p = \frac{7}{2} R$, $C_v = \frac{5}{2} R$ และ $\chi = \frac{7}{5}$ และสอดคล้อง
กับค่าที่ได้จากการทดลอง (ยกเว้น Cl_2) ซึ่งอาจสรุปได้ว่า
เมื่ออุณหภูมิมีค่าประมาณของห้องทดลองเป็นเดลกุล เหล่านี้จะหมุนหรือสั่นสะเทือน
อย่างใดอย่างหนึ่งเท่านั้น และเมื่อได้จํานวนอัตราตอนของเดลกุลเพิ่ม จะได้จํานวนการ
เป็นอิสระเพิ่มขึ้นด้วย ตามทฤษฎีสามารถทํานายได้ว่า อัตราส่วนของความร้อนจำเพาะ
หรือ χ จะลดลงซึ่งจะสอดคล้องกับการทดลอง

บทสรุปและค่าจำากัดความที่ควรรู้

1. Kinetic theory of gas (ทฤษฎีจลน์ของกําช) หมายถึง ทฤษฎีที่ใช้ในการคำนวณหาค่าต่าง ๆ ของตัวแปรของกําชโดยอาศัยวิธีทางสถิติ
2. Elastic Collision (การชนกันอย่างสมบูรณ์) หมายถึง การชนกันระหว่างโมเลกุลของกําชหรือการชนกับผนัง โดยมีพลังงานจลน์หรือโนเเนนตั้มทึ้งก่อนชน และหลังชนเท่ากัน
3. Molecular flux density หมายถึง จำนวนของการชนกันของโมเลกุลต่อหน่วยพื้นที่หนึ่งตารางหน่วยในเวลาหนึ่งหน่วย
4. Equation of state of an ideal gas (สมการสภาวะของกําชอุดมคติ) มีลักษณะดังนี้

$$PV = 1/3 \overline{NmV^2}$$

5. root mean square speed (V_{rms}) เป็นความเร็วของโมเลกุลของกําชจะได้ความสัมพันธ์ ดังนี้

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

6. Mean translational kinetic energy (พลังงานจลน์เฉลี่ยตามเส้น) มีความสัมพันธ์ ดังนี้

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

7. Clausius equation of state (สมการสภาวะของคลอเชียส) มีดังนี้

$$P(v-b') = nRT$$

8. Van der Waals equation of state (สมการสภาวะของวนเดอวาลส์) มีดังนี้

$$\left[p+a'\left(\frac{N}{V}\right)^2 \right] (v-b') = RT$$

9. Carnonical distribution หรือ Boltzmann distribution จะได้ว่า

$$P_r = C \cdot e^{-\beta E_r}$$

10. Maxwell velocity distribution (การกระจายความเร็วของแมกซ์เวล)
จะได้ว่า

$$f(v) d^3v = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{e^{-\beta mv^2}} d^3v$$

11. most probable speed (\tilde{v}) หมายถึง ความเร็วสูงสุดของโมเลกุลของก๊าซ
ที่จะได้ความสัมพันธ์

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

12. The equipartition theorem จะได้ว่า

$$\bar{E}_i = \frac{1}{2} kT$$

13. Degree o2f freedom (จำนวนการเป็นอิสระหรือจำนวนข้อบ่งบอกโดยอิสระ)
สามารถหาได้จากลักษณะของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของก๊าซ ซึ่งมี 3 ชนิดคือ

1. การเคลื่อนที่ตามเส้น (translation motion)
2. การสั่นสะเทือน (Vibration motion)
3. การหมุน (rotational motion)

14. Application of equipartition theorem (ประโยชน์ของกฎอีคิวพาร์ติชัน) มีดังนี้

1. ความร้อนจำเพาะของก๊าซอุดมคติแบบอบทอมเดียว
2. พลังงานจลน์ของโมเลกุลของก๊าซได้ ๆ
3. การเคลื่อนที่แบบ Brownian
4. Harmonic Oscillator

15. Temperature parameter characteristic (H) เป็นอุณหภูมิ
เริ่มต้นในการหาความร้อนจำเพาะของแข็ง

แบบฝึกหัดบทที่ 6

1. ก). จงคำนวณหาจำนวนโนมเลกุลต่อหน่วยปริมาตรของก๊าซที่อุณหภูมิ 300°K และความกดดันเป็น 10^{-3} มิลลิเมตรปراอค
 - ข). ถ้าปริมาตรเป็นลูกบาศก์ แต่ละด้านยาว 1 มิลลิเมตร จะมีโนมเลกุลเท่าใด
 2. กล่องทรงลูกบาศก์ยาวด้านละ 1 เมตร บรรจุก๊าซออกซิเจนที่ STP จะมีโนมเลกุลประมาณ 3×10^{25} โนมเลกุล จงเปรียบเทียบค่าโนมเลกุลนี้ต่อจำนวนการชนของโนมเลกุลเหล่านี้ที่กระทำต่อผนังทุกด้านในเวลา 1 วินาที
 3. ก). จงคำนวณหาค่าพลังงานจลน์เฉลี่ยตามเส้นของโนมเลกุลของก๊าซที่อุณหภูมิ 300°K
 - ข). จากข้อ ก). จงหา V_{m} ถ้าก๊าซนี้เป็นไฮโดรเจน ($H_2=2$), อออกซิเจน ($O_2=32$) และไออกซิเจน ($H_2=201$)
 4. โนมเลกุลประกอบด้วย 4 อะตอม อธิบายอธิบายโครงสร้าง (*tetrahedron*-รูปกรวยสามเหลี่ยม)
 - ก). จงหาจำนวนการเปลี่ยนอิสระแบบตามเส้น, แบบหมุนและแบบการสั่น
 - ข). จงหาค่า C_v และ C_p ของก๊าซที่ประกอบด้วยโนมเลกุลเหล่านี้
 5. เพชรมีมวล 0.21×10^{-22} gm. Compressibility $\kappa = 2.26 \times 10^{-13}$ cm^2/dyne , มีความหนาแน่น (ρ) เท่ากับ 3.25 gm/cm^3 จงหาค่า H_v ของเพชร
 6. พิจารณา ก๊าซสีเขียวที่อุณหภูมิและความกดดันของห้องทดลอง (อุณหภูมิ 300°K และความกดดัน 760 มม. ของปراอคเท่ากับ 10^6 dyne/cm^2) จงคำนวณหาระยะทางที่โนมเลกุลของก๊าซเคลื่อนที่น้อยที่สุด (S_u)
 7. จงคำนวณหาจำนวนโนมเลกุลที่วิ่งเข้าชนพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตร ในเวลา 1 วินาที ถ้าพื้นที่นั้นอยู่ในบรรยากาศของโลกซึ่งมีความกดดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 300°K กำหนดให้น้ำหนักโนมเลกุลเฉลี่ยของอากาศเท่ากับ 29
-

เฉลยค่าตอบแบบฝึกหัดบทที่ 6

1. ก). 3.1×10^{10} นิวตันเมตรต่อสูญเสียเมตร
ข). 3.1×10^{10} นิวตัน
 2. 19×10^{27} ครั้งต่อวินาที
 3. ก). 6.2×10^{-21} วูล
ข). 1930, 480, 193 เมตรต่อวินาที
 4. ก). 18
ข). $C_V = 9R$ และ $\gamma = 1.11$
 5. 298°K
 6. $(2.5 \times 10^9)^{-\frac{1}{3}} = 33^{\circ}\text{A}$
 7. 3.5×10^{23} ครั้ง
-