

บทที่ 5

สมการสถานะและความจุความร้อนของแก๊ส

การศึกษาสมบัติมหัพภาคของสสารต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงกล สมบัติทางเคมี หรือสมบัติอุณหภาพ เรามีวิธีศึกษาสมบัติเหล่านี้ได้ 2 แนวทางด้วยกัน คือ

1) ศึกษาโดยการทดลอง (experimental approach) เป็นการวัดหาค่าสมบัติต่างๆ ด้วยวิธีการทดลองในห้องปฏิบัติการแล้วรวบรวมสมบัติเหล่านี้ไว้เป็นตารางแสดง เช่น ความหนืด ความหนาแน่น ความร้อนจำเพาะ การนำความร้อน การนำไฟฟ้า ความตึงผิว อัตราปฏิกิริยา ฯลฯ บรรดาสมบัติต่างๆ เหล่านี้ล้วนเป็นผลจากการเพิ่มปัจจัยภายนอก (external factors) เช่น ความดัน อุณหภูมิ สนามไฟฟ้า สนามแม่เหล็ก เข้าไป แล้ววัดหาค่าของสมบัติเหล่านี้ออกมา

2) ศึกษาทางทฤษฎี (theoretical approach) เป็นการศึกษาสมบัติมหัพภาคของสสาร โดยอาศัยความรู้เกี่ยวกับโครงสร้างของอะตอมและโมเลกุล และอันตรกิริยาระหว่างอนุภาค ถึงแม้ว่าอันตรกิริยาต่างๆ จะเป็นอันตรกิริยาทางแม่เหล็กไฟฟ้าก็ต้องมีการกำหนดข้อสมมุติที่เหมาะสมขึ้นมาใช้ วิธีการนี้จะต้องอาศัยความรู้ทางสถิติศาสตร์ ซึ่งแนวทางการศึกษาแบบนี้คือ วิชาอุณหพลศาสตร์เชิงสถิตินั่นเอง

การอธิบายความสัมพันธ์ของสมบัติมหัพภาคของระบบแก๊ส คือ สมการสถานะแก๊ส ในบทนี้ จะใช้แนวคิดของอุณหพลศาสตร์เชิงสถิติ มาอธิบายสมการสถานะแก๊สและความจุความร้อนของแก๊ส

1. สมการสถานะของแก๊สอุดมคติ (The Equation of State of Ideal Gases)

ในบรรดากระบวนของอนุภาคที่สามารถใช้กฎการแจกแจงของอุณหพลศาสตร์เชิงสถิติแผนเดิมอธิบายได้คือนั้นระบบของแก๊สอุดมคติจัดว่าง่ายที่สุด ในการอนุพัทธ์สมการสถานะของแก๊สอุดมคติ เรามักจะคุ้นเคยกับการใช้ กฎของบอยล์ (Boyle's law) กฎของชาร์ล (Charles' law) และกฎของเกย์-ลูสแซก (Gay - Lussac's law) มาอนุพัทธ์เป็นสมการสถานะ ซึ่งกฎเหล่านี้ล้วนเป็นผลจากการทดลอง สมการสถานะที่ได้จึงเป็นผลจากการทดลอง แต่ในกรณีที่เราจะกล่าวถึงนี่เป็นการอนุพัทธ์สมการสถานะของแก๊สอุดมคติโดยใช้ความรู้จากอุณหพลศาสตร์เชิงสถิติแผนเดิมซึ่งอาศัยพื้นฐานจากโครงสร้างในระดับจุลทรรศน์ของอนุภาค

ในบทที่ 4 เราสามารถหาเอนโทรปีของระบบที่อยู่ในสมดุลเชิงสถิติได้จาก

$$S = \frac{E}{T} + kN \ln \frac{Q}{N} + kN$$

ถ้าเป็นการเปลี่ยนแปลงอย่างน้อยยิ่ง และผันกลับได้โดยที่จำนวนอนุภาครวม (N) ไม่เปลี่ยนแปลง
จะได้

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{E}{T^2} dT + kN \frac{dQ}{Q} \quad \dots\dots\dots 1$$

แต่ว่า

$$d(\ln Q) = \frac{1}{Q} dQ$$

และ

$$\begin{aligned} Q &= \sum_1 g_1 e^{-E_1/kT} \\ dQ &= -\sum_1 \frac{dE}{kT} g_1 e^{-E_1/kT} + \sum_1 \frac{E_1}{kT^2} g_1 e^{-E_1/kT} dT \\ &= -\frac{1}{kT} \sum_1 g_1 e^{-E_1/kT} dE_1 + \frac{1}{kT^2} \sum_1 g_1 E_1 e^{-E_1/kT} dT \\ \frac{kN}{Q} dQ &= -\frac{1}{T} \sum_1 \frac{N}{Q} g_1 e^{-E_1/kT} dE_1 + \frac{1}{T^2} \sum_1 \frac{N}{Q} g_1 E_1 e^{-E_1/kT} dT \\ &= -\frac{1}{T} \sum_1 n_1 dE_1 + \frac{1}{T^2} \sum_1 n_1 E_1 dT \quad \dots\dots\dots 2 \end{aligned}$$

พลังงานรวมของระบบเกิดจากผลรวมของพลังงานรวมในแต่ละสถานะ นั่นคือ

$$\begin{aligned} E &= \sum_1 n_1 E_1 \\ dE &= \sum_1 n_1 dE_1 + \sum_1 E_1 dn_1 \quad \dots\dots\dots 3 \end{aligned}$$

พิจารณาเทอมต่างๆ ทางขวามือของสมการ 3 เทอมแรก คือ

$$\sum_1 n_1 dE_1$$

เป็นผลรวมที่เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงาน (E_1) จากบทที่ 2 เรืองอนุภาคในกล่องศักย์มีพลังงานรวมเป็น

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

นั่นคือ

$$E_1 \propto \frac{1}{a^2}$$

แสดงว่า เทอม $\sum_1 n_1 dE_1$ จะต้องเกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบ (dV) และจากกฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ เรามี

$$dE = Dw + Dq \dots\dots\dots 4$$

เทอม Dw เป็นเทอมของงานที่ได้จาก

$$Dw = -pdV$$

เปรียบเทียบสมการ 3 กับสมการ 4 เราจะได้ว่าเทอม $\sum_1 n_1 dE_1$ จะตรงกับเทอม Dw

แสดงว่า

$$\sum_1 n_1 dE_1 = Dw$$

แทนลงในสมการ 2 จะได้

$$kN \frac{dQ}{Q} = -\frac{1}{T} Dw + \frac{1}{T^2} EdT \dots\dots\dots 5$$

หรือ

$$kNd(\ln Q) = \frac{pdV}{T} + \frac{E}{T^2} dT$$

ถ้าอุณหภูมิคงตัว $dT = 0$ จะได้

$$p = kNT \left[\frac{\partial(\ln Q)}{\partial V} \right]_T \dots\dots\dots 6$$

จากบทที่ 4 มีฟังก์ชันแบ่งส่วน (Q) แก๊สอุดมคติ เป็น

$$Q = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

$$\ln Q = \ln V + \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

$$\frac{\partial(\ln Q)}{\partial V} = \frac{1}{V}$$

สมการ 6 จะเป็น

$$p = \frac{kNT}{V}$$

$$pV = kNT \dots\dots\dots 7$$

ได้สมการสถานะสำหรับแก๊สอุดมคติ N โมเลกุล ถ้าเป็นแก๊สอุดมคติ 1 โมล (6.02×10^{23} โมเลกุล, N_A) จะเป็น

$$pV = kN_A T = RT$$

หรือถ้าเป็นแก๊สอุดมคติ n โมล จะได้

$$pV = nRT \dots\dots\dots 8$$

2. สมการสถานะของแก๊สจริง (The Equations of State of Real Gases)

ในการกำหนดสมการสถานะสำหรับแก๊สจริง จะต้องคำนึงถึงแรงระหว่างโมเลกุล (intermolecular forces) และขนาดรูปร่างของโมเลกุลด้วย เราจะพบว่าเมื่อโมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้น ($\frac{V}{n}$ มากขึ้น) ความดันของแก๊สจริงจะยิ่งเข้าใกล้แก๊สอุดมคติ เราจึงสามารถเขียนสมการความดันของแก๊สจริงได้ในเทอมอนุกรมยกกำลัง (power series) ของปริมาตร, V ที่เรียกว่า สมการวิเรียล (virial equation) คือ

$$p = \frac{nRT}{V} + \frac{n^2}{V^2} A + \frac{n^3}{V^3} B + \frac{n^4}{V^4} C + \dots\dots\dots 9$$

ซึ่งเป็นสมการสถานะของแก๊สจริง

A, B, C, D เป็น สัมประสิทธิ์วีเรียล (virial coefficients) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ อุณหภูมิและขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของแรงระหว่างโมเลกุล เมื่อนำแก๊สต่างๆ มาทดลองวัดหา ความดันที่อุณหภูมิและปริมาตรต่างๆ ก็จะได้ค่าสัมประสิทธิ์เหล่านี้ออกมา

สำหรับการหาความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์วีเรียลกับแรงระหว่างโมเลกุลเราจะใช้ ทฤษฎีวีเรียล ซึ่งสำหรับแก๊สจะมีความสัมพันธ์

$$pV = nRT \left[1 - \frac{1}{3} \left(\sum_{\text{all pairs}} \overline{F_{ij}} \cdot \overline{r_{ij}} \right)_{\text{average}} \right] \dots\dots\dots 10$$

เมื่อ $\overline{F_{ij}}$ คือ แรงที่โมเลกุล j กระทำต่อโมเลกุล i
 $\overline{r_{ij}}$ คือ เวกเตอร์ตำแหน่งของโมเลกุล i สัมพันธ์กับโมเลกุล j

เปรียบเทียบสมการ 9 กับ 10 จะพบว่า

$$\frac{1}{3} \left(\sum_{\text{all pairs}} \overline{F_{ij}} \cdot \overline{r_{ij}} \right)_{\text{average}} = n \left(\frac{n}{V} A + \frac{n^2}{V^2} B + \frac{n^3}{V^3} C \dots \right) \dots\dots\dots 11$$

แสดงถึงความสัมพันธ์ของแรงระหว่างโมเลกุลกับสัมประสิทธิ์วีเรียล

ส่วนการคำนวณหาสัมประสิทธิ์ด้วยวิธีการของอุณหพลศาสตร์เชิงสถิติเราสามารถทำได้ โดยตรงแต่ค่อนข้างยุ่งยากเพราะระบบนี้อนุภาคทำอันตรกิริยากัน จึงต้องมีการกำหนดปริมาณ ขึ้นมาใหม่อีกชนิดหนึ่ง เรียกว่า ฟังก์ชันแบ่งส่วนสำคัญ (grand partition function, Z) ของระบบ ของอนุภาคที่ไปทำอันตรกิริยากันโดยให้

$$Z = \frac{Q^N}{N!} \dots\dots\dots 12$$

ดังนั้น

$$\ln Z = N \ln Q - \ln N!$$

$$d(\ln Z) = N d(\ln Q)$$

$$d(\ln Q) = \frac{1}{N} d(\ln Z)$$

แทนลงในสมการ 6 จะได้

$$p = kNT \left[\frac{1}{N} \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} \right]_T$$

$$= kT \left[\frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} \right]_T \dots\dots\dots 13$$

ฟังก์ชันแบ่งส่วน (Q) ของแก๊สอุดมคติ

$$Q = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

เพราะฉะนั้น

$$Z_{ideal} = \frac{1}{N!} \left[\frac{\pi m(kT)^{3/2}}{h^3} V \right]^N \dots\dots\dots 14$$

พิจารณาแก๊สจริงซึ่งเป็นระบบของอนุภาคที่เกิดอันตรกิริยากัน ดังนั้นจะต้องรวมพลังงานศักย์ภายใน คือ

$$U \Sigma= U_{\text{all pairs } ij} \dots\dots\dots 15$$

เข้าไปในฟังก์ชันแบ่งส่วนสำคัญของแก๊สจริง

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\frac{\pi m(kT)^{3/2}}{h^3} V \right]^N \iiint \dots \int e^{-U/kT} dV_1 dV_2 \dots dV_N \dots\dots\dots 16$$

พิจารณาที่ปริพันธ์ในสมการ 16 คือ

$$I = \iiint_{\text{all molecules}} \dots \int e^{-U/kT} dV_1 dV_2 \dots dV_N \dots\dots\dots 17$$

จากสมการ 15

$$U \Sigma= U_{\text{all pairs } ij} = U_{ij} + U_{ik} + \dots$$

เพราะฉะนั้น

$$\begin{aligned} e^{-U/kT} &= e^{-U_{ij}/kT} e^{-U_{ik}/kT} \dots \\ &= \prod_{\text{all pairs}} e^{-U_{ij}/kT} \dots\dots\dots 18 \end{aligned}$$

ใช้ในการขยายของเทเลอร์ (Taylor's expansion) สำหรับ

$$e^{-x} \approx 1 - x + \frac{x^2}{2} \dots$$

จะได้

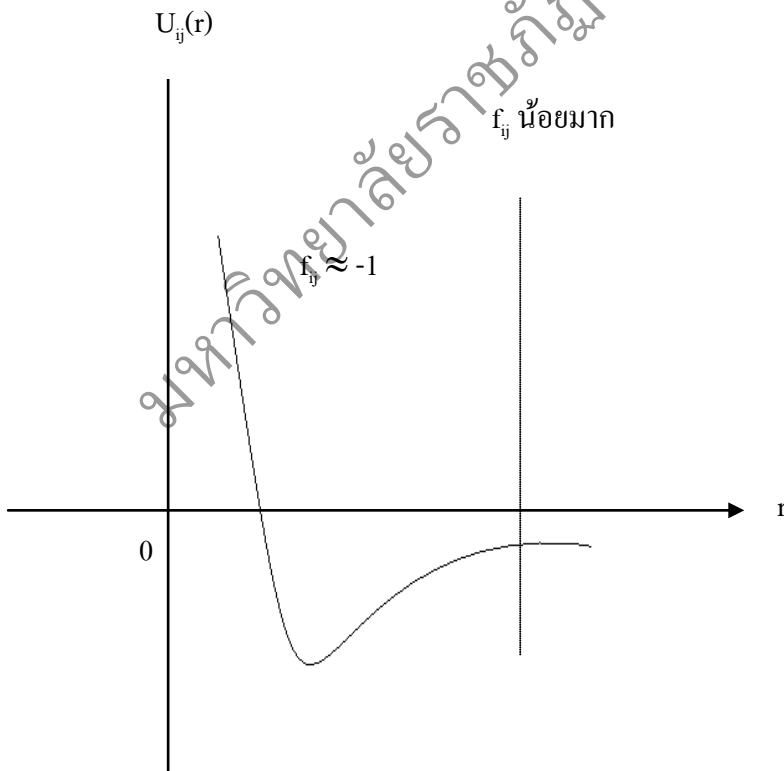
$$e^{-U_{ij}/kT} = 1 - \frac{U_{ij}}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{U_{ij}}{kT} \right)^2 \dots$$

$$= 1 + f_{ij} \dots \dots \dots 19$$

เมื่อ

$$f_{ij} = -\frac{U_{ij}}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{U_{ij}}{kT} \right)^2 \dots$$

ค่าของ f_{ij} จะหาได้จากกราฟพลังงานศักย์ ดังรูปที่ 5d



รูปที่ 5.1 กราฟพลังงานศักย์แสดงค่าของ f_{ij}

จะเห็นว่าค่า f_{ij} จะมีค่าน้อยมาก ยกเว้นกรณีที่โมเลกุลทั้งสองคือ i กับ j อยู่ใกล้กันมาก (r มีค่าน้อย) แทนสมการ 19 ลงในสมการ 18 จะได้

$$e^{-U/kT} = \prod_{\text{all pairs}} (1 + f_{ij})$$

$$= \prod_{\text{all pairs}} (1 + f_{ij}) \dots\dots\dots 20$$

ตัดทิ้งเทอมที่เป็นผลคูณของ f_{ij} ตั้งแต่ 2 เทอมขึ้นไป จะได้ปริพันธ์ (I) ใน สมการ 17 เป็น

$$I = \int_{\text{all molecules}} \dots \int_{\text{all pairs}} \dots dV_1 dV_2 \dots dV_N \dots\dots\dots 21$$

ซึ่งเทอมแรกตัวถูกปริพันธ์ (integrand) คือ 1 จะให้

$$\int_{\text{all molecules}} \dots \int dV_1 dV_2 \dots dV_N = V_1 \times V_2 \times \dots \times V_N = V^N \dots\dots\dots 22$$

ส่วนเทอมที่สองของตัวถูกปริพันธ์คือ $\sum_{\text{all pairs}} f_{ij}$ จะให้ผลเป็นเทอมจำนวน $N - 1$ เทอม ถ้าเราเลือกคู่มอเลกุลเป็นโมเลกุล 1 กับโมเลกุล 2 ทำให้ f_{ij} กลายเป็น f_{12} เทอม V^N ในสมการ 21 จะเหลือ V^{N-2} เพราะโมเลกุลเหลือ $N - 2$ โมเลกุล เทอมนี้จะได้

$$\frac{1}{2} N(N-1) V^{N-2} \int_1 \int_2 f_{12} dV_1 dV_2 \dots\dots\dots 23$$

เราจะต้องทำปริพันธ์สองชั้นของสมการ 23 ออกมาเริ่มแรกเราให้จุดกำเนิด (origin) อยู่ที่โมเลกุล 1 ส่วนโมเลกุล 2 อยู่ห่างออกไปเป็นระยะทาง r ปริมาตร V_2 จะเป็น

$$V_2 = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$dV_2 = 4 \pi r^2 dr$$

ทำปริพันธ์สองชั้นในสมการ 23 จะเป็น

$$\int_1 \int_2 f_{12}(r) dV_1 dV_2 = 4 \pi \int_1 \left[\int_2 f_{12}(r) r^2 dr \right] dV_1$$

ให้

$$\beta = \int_0^{\infty} f_{12}(r) 4\pi r^2 dr \dots\dots\dots 24$$

เพราะฉะนั้น

$$\begin{aligned} \int_1 \int_2 f_{12}(r) dV_1 dV_2 &= \int_1 \dots\dots\dots 1 \\ &= \beta \int_1 dV_1 \\ &= \beta V \dots\dots\dots 25 \end{aligned}$$

กรณีที่มีจำนวนโมเลกุลมาก $N \gg 1$ จะได้

$$\frac{1}{2} N(N-1) \approx \frac{1}{2} N^2$$

จะได้สมการ 23 ออกมาเป็น

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (N-1) V^{N-2} \int_1 \int_2 f_{12} dV_1 dV_2 &= \frac{1}{2} N^2 V^{N-2} \\ &= \beta \frac{1}{2} V^{2-N-1} \dots\dots\dots 26 \end{aligned}$$

แทนค่าจากสมการ 22 และ 26 ลงในสมการ 21 ก็จะได้

$$\begin{aligned} I &= \beta V^N \frac{1}{2} V^{2-N-1} \\ &= V^N \left(1 + \frac{N\beta}{2V} \right) \end{aligned}$$

ทำการขยายของเทเลอร์ $e^{-U/kT}$ ที่ละเทอม จะได้

$$I = V^N \left(1 + \frac{N\beta}{2V} \right)^N \dots\dots\dots 27$$

แทนปริพันธ์ที่ได้ลงในสมการ 16 จะได้ความสัมพันธ์ของฟังก์ชันแบ่งส่วนสำคัญ เป็น

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{N!} \left[\frac{\pi^{3/2} (mkT)^{3/2}}{h^3} \right]^N V^N \left(1 + \frac{N\beta}{2V} \right)^N \\
 &= \frac{1}{N!} \left[\frac{V \pi^{3/2} (mkT)^{3/2}}{h^3} \right]^N \left(1 + \frac{N\beta}{2V} \right)^N \dots\dots\dots 28
 \end{aligned}$$

เปรียบเทียบกับฟังก์ชันแบ่งกันทั่วไปของแก๊สอุดมคติในสมการ 14

$$Z_{ideal} = \frac{1}{N!} \left[\frac{V \pi^{3/2} (mkT)^{3/2}}{h^3} \right]^N$$

แสดงว่าเทอมที่เพิ่มขึ้นในสมการ 28 คือ $\left(1 + \frac{N\beta}{2V} \right)^N$ เป็นเทอมที่เป็นผลจากแรงระหว่างโมเลกุล และเมื่อดำเนินการด้วยลอการิทึมในสมการ 28 จะได้

$$\begin{aligned}
 \ln Z &= -\ln N! + N \ln V + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{\pi^{3/2} (mkT)^{3/2}}{h^3} \right) + N \ln \left(1 + \frac{N\beta}{2V} \right) \\
 &= N \ln V + N \ln \left(1 + \frac{N\beta}{2V} \right) + F(T) \dots\dots\dots 29
 \end{aligned}$$

โดย F(T) ในสมการ 29 คือ เทอมที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและเทอมที่เป็นค่าคงตัวจากการขยายตัวเทอร์ของ $\ln(1+X)$ ได้

$$\ln(1+X) \approx X \quad \text{ถ้า } X \ll 1$$

เพราะฉะนั้น

$$\ln \left(1 + \frac{N\beta}{2V} \right) \approx \frac{N\beta}{2V} \quad \text{เมื่อ } \frac{N\beta}{2V} \ll 1$$

สมการ 29 จะเหลือ

$$\ln Z = N \ln V + \frac{N\beta}{2V} + F(T)$$

$$\frac{\partial}{\partial V} (\ln Z) = \frac{N}{V} - \frac{N^2}{2V^2} \dots\dots\dots 30$$

ความดัน p ในสมการ 13 จะได้

$$\begin{aligned} p &= kT \left(\frac{N}{V} - \frac{N^2}{2V^2} \right) \\ &= \frac{kNT}{V} - \frac{kTN^2}{2V^2} \\ &= \frac{nRT}{V} - n^2 \frac{RTN_A}{2V^2} \dots\dots\dots 31 \end{aligned}$$

เทียบกับสมการ 9 ซึ่ง

$$p = \frac{nRT}{V} + \frac{n^2}{V^2} A(T)$$

จะได้สัมประสิทธิ์วีเรียลตัวแรก คือ A(T) เป็น

$$A(T) = - \frac{RTN_A}{2} \dots\dots\dots 32$$

เป็นการหาสัมประสิทธิ์วีเรียลซึ่งเป็นสัมประสิทธิ์ในสมการสถานะของแก๊สจริงโดยคิดจากแรงระหว่างโมเลกุล

3. ความจุความร้อนของแก๊สอุดมคติอะตอมเดี่ยว (Heat Capacity of and Ideal Monatomic Gases)

จากความหมายของความจุความร้อนในบทที่ 1 :

$$\text{ความจุความร้อนที่ปริมาตรคงตัว} : C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

$$\text{ความจุความร้อนที่ความดันคงตัว} : C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

สำหรับแก๊สอุดมคติอะตอมเดี่ยวนั้น เราทราบแล้วว่า พลังงานรวมมีแต่พลังงานจลน์ของการเคลื่อนที่ (translational kinetic energy) เท่านั้น คือ

$$E = \frac{3}{2}nRT$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{1}{n} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2}nRT \right) \right]_v \\ &= \frac{3}{2}R \quad \dots\dots\dots 33 \end{aligned}$$

และ ความหมายของเอนทัลปี (H) เป็น

$$H = E + pV$$

จาก $pV = nRT$ จึงทำให้

$$H = E + nRT$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} C_p &= \frac{1}{n} \left[\frac{\partial}{\partial T} (E + nRT) \right]_p \\ &= \frac{1}{n} \left[\frac{\partial E}{\partial T} + nR \right]_p \\ &= \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R \quad \dots\dots\dots 34 \end{aligned}$$

การที่ความจุความร้อนของแก๊สอุดมคติอะตอมเดี่ยวเป็น

$$C_v = \frac{3}{2}R \quad \text{และ} \quad C_p = \frac{5}{2}R$$

แสดงว่า ความจุความร้อนของแก๊สอุดมคติอะตอมเดี่ยวไม่ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของอะตอม และจะเห็นว่า

$$C_p - C_v = R$$

จะเห็นว่า C_p ที่มากกว่า C_v เป็นจำนวน R นั้น เป็นเพราะว่า

C_v มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน (internal energy, E) เท่านั้น แต่

C_p นอกจากจะสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในแล้วยังรวมถึงงานการขยายตัว (pV) ของแก๊สเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปอีกด้วย

ให้

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \dots\dots\dots 35$$

เพราะฉะนั้นกรณีแก๊สอุดมคติอะตอมเดี่ยวจะมี

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1.667 \dots\dots\dots 36$$

จากการอภิปรายที่ผ่านมา สมการสถานะของแก๊สอุดมคติในรูปของฟังก์ชันของความดัน (p) ปริมาตร (V) และอุณหภูมิ (T) จากบทที่ 2 เราทราบว่า เอนโทรปี (S) ก็เป็นฟังก์ชันสถานะ เราจึงสามารถเขียนสมการสถานะของแก๊สอุดมคติที่เป็น $f(p, V, S)$ ก็ได้

จาก

$$pV = nRT$$

$$\ln p + \ln V = \ln(nR) + \ln T$$

$$\frac{1}{p} dp + \frac{1}{V} dV = \frac{1}{T} dT \dots\dots\dots 37$$

และจาก

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

$$dE = n C_v dT$$

และจากความสัมพันธ์หลักมูลของสมบัตินี้

$$dE = TdS - pdV$$

จะได้

$$nC_v dT = TdS - pdV$$

$$nC_v \frac{dT}{T} = dS - \frac{p}{T} dV$$

$$\frac{1}{T} dT = \frac{1}{nC_v} \left(dS - \frac{nR}{V} dV \right) \dots\dots\dots 38$$

เทียบสมการ 37 กับ 38 จะได้

$$\frac{1}{p} dp + \frac{1}{V} dV = \frac{1}{nC_v} \left(dS - \frac{nR}{V} dV \right)$$

$$= \frac{1}{nC_v} dS - \frac{R}{C_v V} dV$$

$$\frac{1}{p} dp + \left(\frac{1}{V} + \frac{R}{C_v V} \right) dV = \frac{dS}{nC_v}$$

$$\frac{1}{p} dp + \left(\frac{R}{C_v} + 1 \right) \frac{1}{V} dV = \frac{dS}{nC_v}$$

$$\frac{1}{p} dp + \left(\frac{R+C_v}{C_v} \right) \frac{1}{V} dV = \frac{dS}{nC_v}$$

$$\frac{1}{p} dp + \left(\frac{C_p}{C_v} \right) \frac{1}{V} dV = \frac{dS}{nC_v}$$

$$\frac{1}{p} dp + \frac{\gamma}{V} dV = \frac{dS}{nC_v}$$

ทำการปริพันธ์ตลอดจะได้

$$\ln p + \gamma \ln V = \frac{S}{nC_v} + \ln (\text{constant})$$

$$pV^\gamma = (\text{constant}) \times e^{S/nC_v} \dots\dots\dots 39$$

นี่คือ สมการการสถานะที่เป็น $f(p,V,S)$

4. ความจุความร้อนของแก๊สอุดมคติหลายอะตอม (Heat Capacity of Ideal Polyatomic Gases)

พิจารณาพลังงานรวมของแก๊สอุดมคติหลายอะตอม โมเลกุลหนึ่งนั้นเนื่องจากโมเลกุลมีการเคลื่อนที่ของอะตอมที่เป็นองค์ประกอบและการเคลื่อนที่ของโมเลกุลทั้งระบบ ย่อมต้องมีพลังงานต่าง ๆ กล่าวคือ พลังงานรวมจะต้องประกอบด้วย

- พลังงานจากการเคลื่อนที่ (translational energy, ϵ_{trans})
- พลังงานจากการหมุน (rotational energy, ϵ_{rot})
- พลังงานจากการสั่น (vibrational energy, ϵ_{vib})
- พลังงานของอิเล็กตรอน (electronic energy, ϵ_{elec})

นั่นคือ

$$\epsilon_{molecule} = \epsilon_{trans} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} + \epsilon_{elec}$$

สำหรับพลังงานอุณหภาพ (thermal energy) ของโมเลกุลนั้น พลังงานของอิเล็กตรอนมีผลน้อยมากจนสามารถตัดพลังงานนี้ออกไปจากพลังงานรวมที่เป็นพลังงานอุณหภาพ จะเหลือ

$$\epsilon_{molecule} \approx \epsilon_{trans} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} \dots\dots\dots 40$$

การหาค่าพลังงานเหล่านี้ เราจะพิจารณาดังนี้

สำหรับแก๊สอุดมคติสองอะตอม (ideal diatomic gases) เช่น H_2, O_2, N_2, HCl ฯลฯ เริ่มแรกเราจะหาพลังงานจากการหมุน (ϵ_{rot}) ก่อน

$$\epsilon_{rot} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \dots\dots\dots 41$$

เมื่อ

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

I คือ โมเมนต์ของความเฉื่อยของโมเลกุลซึ่งสัมพันธ์กับแกนที่ตั้งฉากกับโมเลกุลผ่านจุดศูนย์กลาง

1 จะบอกถึงโมเมนต์เชิงมุมที่สัมพันธ์กับจุดศูนย์กลางซึ่งจะทำให้โมเลกุลหนึ่งมี
 ภาวะการวางทิศ (orientations) ต่างๆ ได้ถึง $2l + 1$ แบบ แต่ละภาวะการวางทิศจะมีพลังงานเท่ากัน
 ดังนั้น $2l + 1$ นี้คือ ความน่าจะเป็นสำคัญ (g_l) นั่นเอง

จากกฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์ - โบลต์ซมันน์

$$n_l = \frac{N}{Q} g_l e^{-E_l/kT}$$

จะได้จำนวนสถานการณ์หมุน (rotational states) เป็น

$$n_{rot} = \frac{N}{Q_{rot}} (2l+1) e^{-h^2 l(l+1)/2IkT} \dots\dots\dots 42$$

ให้

$$\theta_{rot} = \frac{h^2}{2Ik}$$

เรียกว่า อุณหภูมิลักษณะเฉพาะของการหมุน (characteristic temperature of rotation) ซึ่งค่าอุณหภูมินี้ของแก๊สต่างๆ ดังตารางที่ 5.1

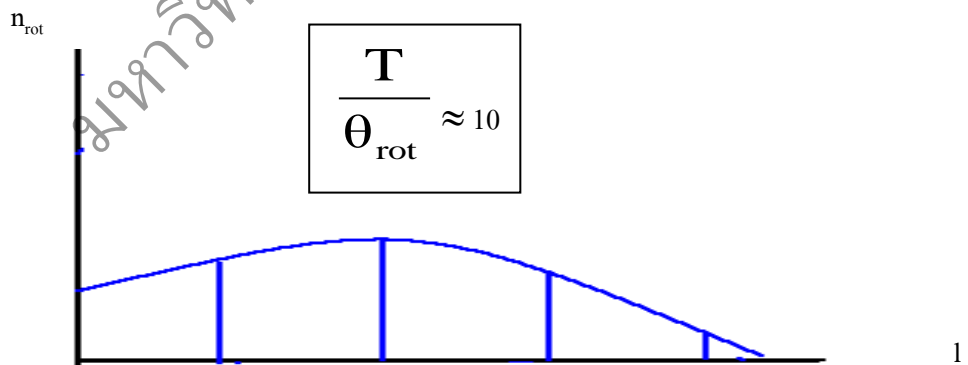
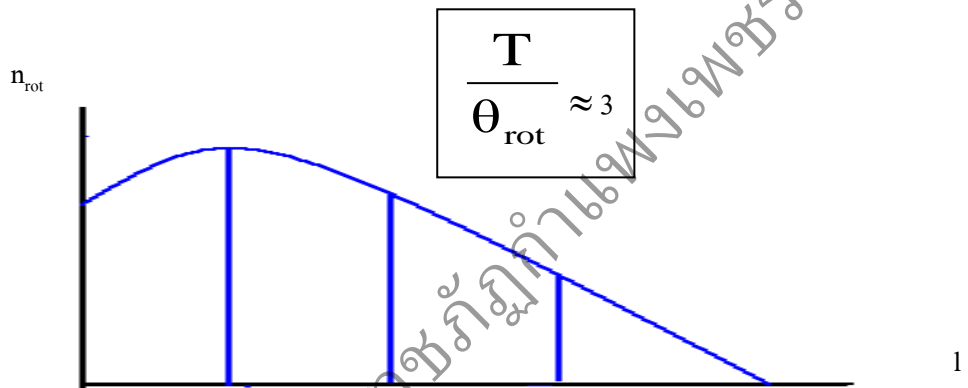
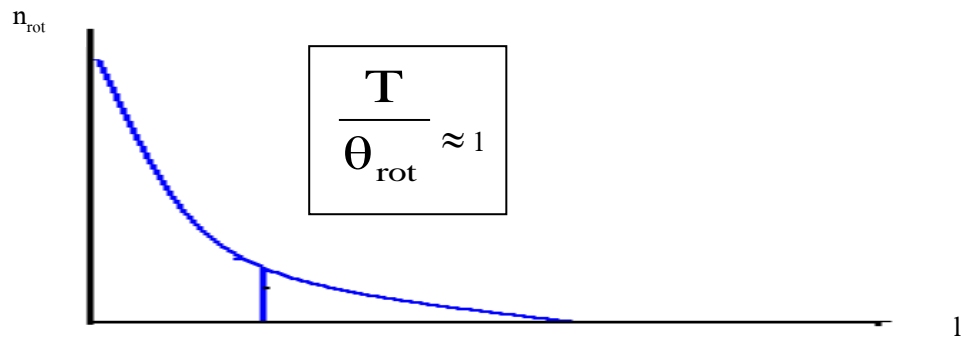
ตารางที่ 5.1 อุณหภูมิลักษณะเฉพาะของการหมุนของแก๊สบางชนิด

แก๊ส	θ_{rot} (K)
H ₂	85.5
CO	2.77
O ₂	2.09
Cl ₂	0.347
Br ₂	0.117
Na	0.244
K	0.081

สมการ 42 จึงเป็น

$$n_{rot} = \frac{N}{Q_{rot}} (2l+1) e^{-l(l+1)\theta_{rot}/T} \dots\dots\dots 43$$

เมื่อเขียนกราฟ n_{rot} กับ l ที่ $\frac{T}{\theta_{rot}}$ ต่างๆ จะให้ดังรูปที่ 5.2



รูปที่ 5.2 n_{rot} ของแก๊สสองอะตอมที่ $\frac{T}{\theta_{rot}}$ 3 ค่า

จากรูปจะพบว่า ยิ่งอุณหภูมิ (T) มากจำนวนโมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้นของการหมุน (excited rotational state) จะยิ่งมีมาก

ส่วนฟังก์ชันแบ่งส่วนของ การหมุน (rotational partition function, Q_{rot}) ได้จาก

$$Q = \sum g_i e^{E_i/kT}$$

$$Q_{rot} = \sum (2l+1)e^{-l(l+1)\theta_{rot}/T} \dots\dots\dots 44$$

จะทำให้สามารถหาพลังงานรวมทั้งระบบของการหมุน (E_{rot})

$$E_{tot} = kNT^2 \frac{d}{dT} (\ln Q)$$

จะได้

$$E_{rot} = kNT^2 \frac{d}{dT} (\ln Q_{rot}) \dots\dots\dots 45$$

ในการฟังก์ชันแบ่งส่วนของ การหมุน (Q_{rot}) นั้น เราพบว่า กรณีที่อุณหภูมิ (T) สูงกว่า θ_{rot} มาก ๆ คือ ($\frac{\theta_{rot}}{T}$ มีค่าน้อยมาก ๆ จำนวนสถานะของการหมุน (n_{rot}) ที่ถูกบรรจุอยู่ด้วยอนุภาคจะมีจำนวนมากขึ้น ทำให้ระยะห่างระหว่างสถานะจะยิ่งน้อย ดังนั้นแทนที่จะคำนวณหา Q_{rot} จากสมการ 44

$$Q_{rot} = \sum (2l+1) e^{-l(l+1)\theta_{rot}/T}$$

ใช้การปริพันธ์ แทนการรวมยอดและแทน $2l+1$ ด้วย $2l$ และ $l(l+1)$ ด้วย l^2 จะได้

$$Q_{rot} = \int_0^{\infty} 2l e^{-l^2 \theta_{rot}/T}$$

$$= \frac{T}{\theta_{rot}} \dots\dots\dots 46.$$

$$\ln Q_{rot} = \ln T - \ln \theta_{rot}$$

$$\frac{d}{dT} (\ln Q_{rot}) = \frac{1}{T} - 0 = \frac{1}{T}$$

แทนลงในสมการ 45 จะได้พลังงานรวมทั้งระบบของการหมุนเป็น

$$E_{\text{rot}} = kNT = nRT \dots\dots\dots 47$$

การหาพลังงานจากการสั่นของแก๊สอุดมคติสองอะตอม (ideal diatomic gases) โดยสมมติว่า อะตอมมีการสั่นแบบฮาร์มอนิกอย่างง่าย (simple harmonic) จะมีพลังงานการสั่นของโมเลกุล หนึ่งๆ เป็น

$$\epsilon_{\text{vib}} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

เมื่อ ν เป็นจำนวนเต็มแสดงสถานะการสั่น มีค่าตั้งแต่ 0, 1, 2.....

ω เป็นความถี่เชิงมุมของการสั่น (angular frequency of vibration)

ในส่วนของการสั่น การใช้กฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมันน์สำหรับการสั่นของโมเลกุล เราถือว่า ความน่าจะเป็นสำคัญสำหรับการสั่น (g_{vib}) มีค่าเท่ากับ 1 จำนวนสถานะของการสั่นที่ถูกบรรจุจะเป็น

$$n_{\text{vib}} = \frac{N}{Q_{\text{vib}}} e^{-(\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega / kT} \dots\dots\dots 48$$

ให้

$$\theta_{\text{vib}} = \frac{\hbar\omega}{k} \dots\dots\dots 49$$

เรียกว่า อุณหภูมิลักษณะเฉพาะของการสั่น (characteristic temperature of vibration)

สมการ 48 จะเป็น

$$n_{\text{vib}} = \frac{N}{Q_{\text{vib}}} e^{-(\nu + 1/2) \theta_{\text{vib}} / T} \dots\dots\dots 50$$

อุณหภูมิลักษณะเฉพาะของการสั่นของโมเลกุลต่างๆ ดังตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.2 อุณหภูมิลักษณะเฉพาะของการสั่นของแก๊สบางชนิด

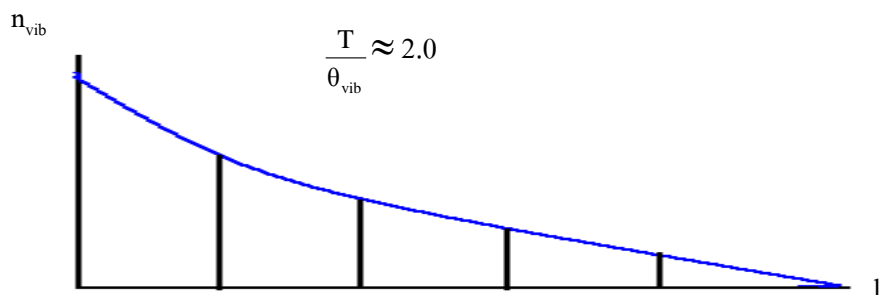
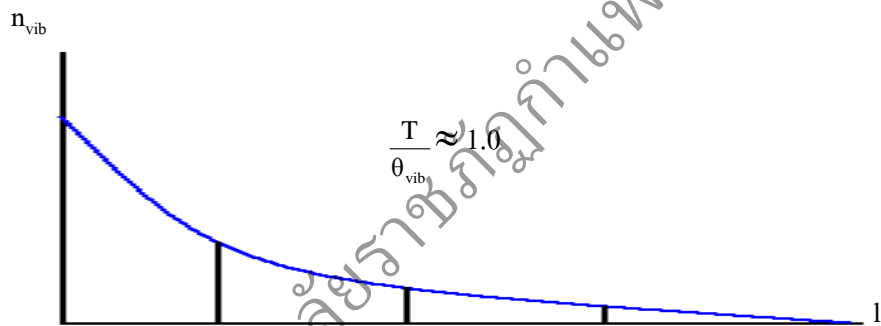
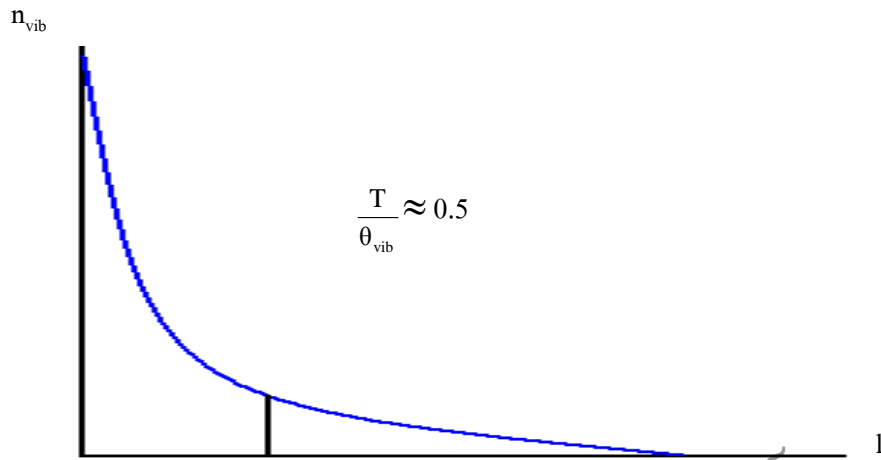
แก๊ส	θ_{vib} (K)
H ₂	6,140
CO	3,120
O ₂	2,260
Cl ₂	810
Br ₂	470
Na	230
K	140

มีสิ่งที่น่าสนใจเกิดจากรายการที่ 5.2 คือ เมื่อเปรียบเทียบ θ_{rot} กับ θ_{vib} จากรายการที่ 5.1

แก๊ส	θ_{rot} (K)	θ_{vib} (K)
H ₂	85.5	6,140
CO	2.77	3,120
O ₂	2.09	2,260
Cl ₂	0.347	810
Br ₂	0.117	470
Na	0.244	230
K	0.081	140

จะเห็นว่า θ_{vib} มากกว่า θ_{rot}

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง n_{vib} กับ V ที่ $\frac{T}{\theta_{\text{vib}}}$ ต่างๆ ได้ผลดังรูปที่ 5.3



รูปที่ 5.3 n_{vib} ของแก๊สสองอะตอมที่ $\frac{T}{\theta_{\text{vib}}} = 3$ ค่า

จะเห็นว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จำนวนโมเลกุลในสถานะกระตุ้นของการสั่นยิ่งมากขึ้นด้วย แต่ว่าเนื่องจาก θ_{vib} มากกว่า θ_{rot} จึงทำให้ระดับพลังงานของสถานะกระตุ้นของการสั่นจะเริ่มที่อุณหภูมิซึ่งระดับพลังงานของการหมุนส่วนมากถูกบรรจุอยู่แล้ว

สำหรับฟังก์ชันแบ่งส่วนของการสั่น (Q_{vib}) จะได้จาก

$$\begin{aligned} Q_{\text{vib}} &= \sum e^{-(v+1/2)\theta_{\text{vib}}/T} \\ &= e^{-\theta_{\text{vib}}/2T} \left(\sum_v e^{-v\theta_{\text{vib}}/T} \right) \\ &= e^{-\theta_{\text{vib}}/2T} \sum_v \left(e^{-\theta_{\text{vib}}/T} \right)^v \dots\dots\dots 51 \end{aligned}$$

จากการขยายทวินาม (binomial expansion)

$$\begin{aligned} \frac{1}{1+X} &= 1+X+X^2+X^3+\dots \\ &= \sum_n X^n \quad \text{สำหรับ} \quad X < 1 \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้นถ้าให้

$$\begin{aligned} X &= e^{-\theta_{\text{vib}}/T} \\ \sum_n X^n &= \sum_v \left(e^{-\theta_{\text{vib}}/T} \right)^v \\ &= \left(1-e^{-\theta_{\text{vib}}/T} \right)^{-1} \end{aligned}$$

นั่นหมายความว่า Q_{vib} ในสมการ 51 จะเป็น

$$Q_{\text{vib}} = \left(e^{-\theta_{\text{vib}}/2T} \right) \left(1-e^{-\theta_{\text{vib}}/T} \right)^{-1} \dots\dots\dots 52$$

และ

$$\ln Q_{\text{vib}} = \frac{\theta_{\text{vib}}}{2T} - \ln \left(1-e^{-\theta_{\text{vib}}/T} \right)$$

$$\frac{d}{dT}(\ln Q_{\text{vib}}) = \frac{1}{2} \frac{\theta_{\text{vib}}}{T^2} + \frac{\theta_{\text{vib}}}{T^2} (e^{\theta_{\text{vib}}/T} - 1)^{-1} \dots\dots\dots 53$$

สามารถหาพลังงานรวมทั้งระบบจากการสั่น (E_{vib}) ได้จาก

$$\begin{aligned} E_{\text{vib}} &= kNT^2 \frac{d}{dT}(\ln Q_{\text{vib}}) \\ &= kNT^2 \left[\frac{\theta_{\text{vib}}}{2T^2} - \frac{\theta_{\text{vib}}}{T^2} (e^{\theta_{\text{vib}}/T} - 1)^{-1} \right] \\ &= \frac{kN\theta_{\text{vib}}}{2} (e^{kN-1})^{\theta_{\text{vib}}/T} - 1 \dots\dots\dots 54 \end{aligned}$$

ใช้การขยายของเทเลอร์ (Taylor's expansion)

$$e^x = 1 + x + \dots \quad \text{สำหรับ } x < 1$$

และที่อุณหภูมิสูง ๆ จะทำให้ $\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}$ มีค่าน้อยจะทำให้

$$\begin{aligned} e^{\theta_{\text{vib}}/T} &= 1 + \frac{\theta_{\text{vib}}}{T} + \dots\dots\dots \\ e^{\theta_{\text{vib}}/T} - 1 &= \frac{\theta_{\text{vib}}}{T} + \dots\dots\dots \dots\dots\dots 55 \end{aligned}$$

สมการ 54 จะเป็น

$$\begin{aligned} E_{\text{vib}} &= \frac{kN\theta_{\text{vib}}}{2} + \frac{kN\theta_{\text{vib}}}{T} \\ &= \frac{kN\theta_{\text{vib}}}{2} + kNT \\ &= kNT \left(\frac{\theta_{\text{vib}}}{2T} + 1 \right) \dots\dots\dots 56 \end{aligned}$$

ถ้า $\frac{\theta_{\text{vib}}}{2T} \ll 1$ สมการ 56 จะเหลือ

$$E_{\text{vib}} \approx kNT = nRT \dots\dots\dots 57$$

จะเห็นว่า E_{vib} กับ E_{rot} ของแก๊สอุดมคติสองอะตอมมีค่าเท่ากัน คือ เท่ากับ nRT ส่วนพลังงานรวมของระบบจากการเคลื่อนที่ (E_{trans}) ในบทที่ 4

$$E_{\text{trans}} = \frac{3}{2}nRT$$

เพราะฉะนั้นที่อุณหภูมิสูงมาก ๆ ระบบจะมีพลังงานรวม

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= \frac{3}{2}nRT + nRT + nRT \\ &= \frac{7}{2}nRT \end{aligned} \quad \dots\dots\dots 58$$

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{1}{n} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \\ &= \frac{7}{2}R \end{aligned} \quad \dots\dots\dots 59$$

5. หลักการแบ่งส่วนเท่ากันของพลังงาน (The Principle of Equipartition of Energy)

จากบทที่ 4 เรามีค่าเฉลี่ยของพลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่ของแก๊สอุดมคติหนึ่งๆ เป็น

$$\bar{E} = \frac{3}{2}kT \quad \dots\dots\dots 60$$

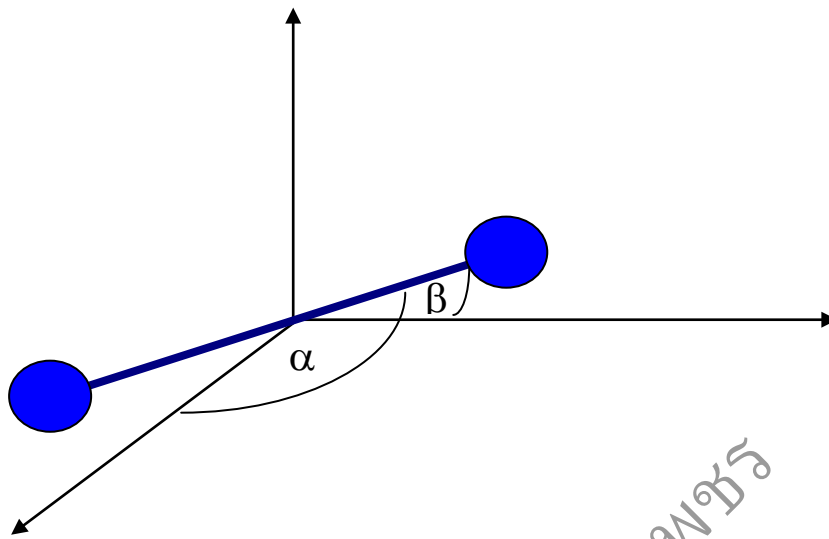
ในระบบพิกัดฉาก เราจะพบว่าการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของแก๊สมี 3 พิกัดคือ X, Y, Z โดยมีจุดกำเนิดอยู่ที่จุดศูนย์กลางของโมเลกุล สมมุติว่าปริภูมินี้มีสมมาตร พลังงานเฉลี่ยของแต่ละพิกัดจะต้องเท่ากัน คือ

$$\epsilon = \frac{1}{2}kT \quad \dots\dots\dots 61$$

ถ้าจำกัดให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้เพียง 1 ระนาบ จะมีระดับขั้นความเสรี (degrees of freedom) เท่ากับ 2 จะมีพลังงานเฉลี่ย

$$\bar{E}_{\text{trans}} = 2\epsilon = kT$$

พิจารณาการหมุนของโมเลกุลสองอะตอม จะพบว่า ภาวะการวางทิศของแกนโมเลกุลนี้ สามารถกำหนดด้วยเพียง 2 มุม คือ มุม α และ β ดังรูป 5.4



รูปที่ 5.4 มุม α และ β ที่กำหนดภาวะการวางทิศของแกนโมเลกุล

เพราะฉะนั้นการหมุนของแก๊สสองอะตอมจึงมีระดับขึ้นความเร็วเท่ากับ 2 จึงมีพลังงานเฉลี่ยของการหมุน

$$\bar{E}_{\text{rot}} = 2\epsilon = kT$$

พลังงานรวมของการหมุนแก๊สสองอะตอมจึงเป็น

$$\begin{aligned} E_{\text{rot}} &= N\bar{E}_{\text{rot}} = Nk \\ &= nRT \end{aligned}$$

เหมือนกับสมการ 47 ที่ผ่านมา และเมื่อพิจารณาการสั่นของโมเลกุลสองอะตอม จะพบว่า มีระดับขึ้นความเร็วเท่ากับ 1 คือ โมเลกุลสองอะตอมมีการสั่นของโมเลกุลได้เพียง 1 แบบ เพราะฉะนั้น

$$\epsilon_{\text{vib}} = \frac{1}{2}kT$$

แต่ว่า การสั่นของโมเลกุลมีทั้งพลังงานจลน์และพลังงานศักย์ซึ่งมีพลังงานเฉลี่ยเท่ากัน ดังนั้น พลังงานเฉลี่ยของโมเลกุลสองอะตอมโมเลกุลหนึ่งๆ จึงเป็น

$$\begin{aligned} \bar{E}_{\text{vib}} &= 2\epsilon \\ &= kT \end{aligned}$$

และพลังงานรวมของการสั่นของโมเลกุลสองอะตอมทั้งระบบ (N โมเลกุล) จะเป็น

$$\begin{aligned} E_{\text{vib}} &= NkT \\ &= nRT \end{aligned}$$

เช่นเดียวกับสมการ 57 ที่สมเหตุสมผลสำหรับกรณีที่มีอุณหภูมิสูง ๆ เมื่อเทียบกับอุณหภูมิลักษณะเฉพาะของการสั่น

จากการพิจารณาดังกล่าว จึงเกิดกฎที่เรียกว่า หลักการแบ่งส่วนเท่ากันของพลังงานมีใจความว่า

“ที่อุณหภูมิพอที่จะทำให้ kT มากเมื่อเทียบกับระยะห่างระหว่างระดับพลังงาน จะมีพลังงานโมเลกุลเฉลี่ยต่อระดับขึ้นความเสรีเป็น $\frac{1}{2}kT$ แต่สำหรับพลังงานจากการสั่นจะมีพลังงานเฉลี่ยต่อระดับขึ้นความเสรีเป็น kT เพราะมีพลังงานศักย์ของการสั่นอยู่ด้วย”

จากหลักนี้เอง เราสามารถขยายไปอธิบายโมเลกุลหลายอะตอมอื่นๆ โดยให้การเคลื่อนที่ของโมเลกุลหลายอะตอมหนึ่งๆ ประกอบด้วย

- การเคลื่อนที่มี 3 ระดับขึ้นความเสรี
- การเคลื่อนที่ภายใน (คือ การหมุนและการสั่น) มี f ระดับขึ้นความเสรี

แต่ละระดับขึ้นความเสรีมีพลังงานเฉลี่ย $= \epsilon = \frac{1}{2}kT$ เพราะฉะนั้น โมเลกุลหนึ่งๆ จะมีพลังงานเฉลี่ย (\bar{E})

$$\begin{aligned} \bar{E} &= (3+f)\epsilon \\ &= \left(\frac{3+f}{2}\right)kT \end{aligned} \dots\dots\dots 62$$

พลังงานรวมของระบบที่มี N โมเลกุล จะเป็น

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= N\bar{E} = \left(\frac{3+f}{2}\right)NkT \\ &= \left(\frac{3+f}{2}\right)nRT \quad \dots\dots\dots 63 \end{aligned}$$

ความจุความร้อนที่อุณหภูมิสูง จะเป็น

$$C_v = \left(\frac{3+f}{2}\right)R \quad \dots\dots\dots 64$$

$$\begin{aligned} C_p &= C_v + R \\ &= \left(\frac{3+f}{2}\right)R + R \\ &= \left(\frac{5+f}{2}\right)R \quad \dots\dots\dots 65 \end{aligned}$$

จากความหมายของ γ

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{C_p}{C_v} \\ &= \frac{5+f}{3+f} \quad \dots\dots\dots 66 \end{aligned}$$

ค่าของ f นี้เรานิยามไว้ว่า เป็นระดับขั้นความเสรีของการเคลื่อนที่ภายใน แต่ทั้งนี้ก็ต้องดูว่า ขณะนั้นระบบอยู่ในสถานะที่มีอุณหภูมิเป็นอย่างไร

- ถ้าเป็นอุณหภูมิที่อยู่ระหว่าง θ_{rot} กับ θ_{vib} คือ $\theta_{\text{rot}} < T < \theta_{\text{vib}}$ ค่า f จะคิดเฉพาะระดับขั้นความเสรีของการหมุนเท่านั้น

- ถ้าเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่า θ_{vib} คือ

$$T \gg \theta_{\text{vib}}$$

ค่า f จะคิดรวมทั้งระดับขั้นความเสรีของการหมุนและการสั่น เพราะถ้าเป็นที่อุณหภูมิห้อง (คือ $\theta_{\text{rot}} < T < \theta_{\text{vib}}$) จะพบว่า การเคลื่อนที่ภายในมีแต่การหมุนเท่านั้น จะได้ว่า

- โมเลกุลอะตอมเดี่ยว ไม่มีการเคลื่อนที่ภายใน ($f = 0$) มีแต่การเคลื่อนที่ 3 ทาง

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1.667$$

- โมเลกุลสองอะตอมและพวกโมเลกุลหลายอะตอมที่เป็นเส้นตรง เช่น CO_2 , C_2H_2 ก็จะมีแต่การหมุนเท่านั้นที่เป็นการเคลื่อนที่ภายใน ดังนั้น $f = 2$

$$\gamma = \frac{5+2}{3+2} = \frac{7}{5} = 1.40$$

- โมเลกุลที่ไม่เป็นเส้นตรง เช่น H_2O , NH_3 พวกนี้จะต้องใช้มุม 3 มุมเป็นตัวกำหนดภาวะการวางทิศจึงมีระดับขึ้นความเสรีของการหมุนเท่ากับ 3 ($f = 3$)

$$\gamma = \frac{5+3}{3+3} = \frac{8}{6} = 1.333$$

นั่นแสดงว่า ค่า γ จะเป็นข้อมูลสำคัญประการหนึ่งในการบอกโครงสร้างภายในโมเลกุล โดยที่สรุปได้เป็นตาราง ดังนี้

ตารางที่ 5.3 ค่า γ และลักษณะโมเลกุล

โมเลกุล	γ
อะตอมเดี่ยว	1.667
หลายอะตอมเป็นเส้นตรง	1.400
หลายอะตอมไม่เป็นเส้นตรง	1.333

จากการทดลองวัดค่า C_v และ C_p ของแก๊สต่างๆ แล้วหา γ ออกมาได้ค่า ดังตารางที่ 5.4

ตารางที่ 5.4 ค่า γ ของแก๊สบางชนิดจากการทดลอง

แก๊ส	γ	แก๊ส	γ
He	1.659	H_2S	1.320
Ne	1.640	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	1.324
Ar	1.668	NH_3	1.310
H_2	1.410	CO_2	1.304
O_2	1.401	C_2H_2	1.255
Cl_2	1.355		
N_2	1.404		
CO	1.404		

จากค่า γ ของแก๊สในตารางบอกให้ทราบว่า

He, Ne, Ar เป็นโมเลกุลอะตอมเดี่ยว

H₂, O₂, N₂, Cl₂, CO เป็นโมเลกุลเส้นตรง

H₂S, H₂O, NH₃ เป็นโมเลกุลไม่ใช่เส้นตรง

แต่ว่า CO₂ กับ C₂H₂ นั้น ที่เป็นจริงเป็นโมเลกุลเส้นตรงแต่ค่า γ ที่ได้ออกมาบอกว่า CO₂ กับ C₂H₂ ไม่ใช่โมเลกุลเส้นตรง (ค้านกับความเป็นจริง) ทั้งนี้เพราะว่าการสั่นของโมเลกุลทั้งสองนี้มีรูปร่างแบบหนึ่งที่สั่นแบบการโก่ง (bending mode of vibration) ข้อมูลค่า γ ที่ได้ออกมาจึงไปสอดคล้องกับโมเลกุลที่ไม่ใช่เส้นตรง

บทสรุป

จากกฎการแจกแจงของแมกซ์เวลล์ - โบลต์ซมันน์ ซึ่งสามารถใช้อธิบายการแจกแจงสถานะของแก๊สได้ เมื่อนำมาใช้กับสมการสถานะแก๊สทั้งแก๊สอุดมคติและแก๊สจริง ก็สามารถใช้ได้เป็นอย่างดี สำหรับแก๊สจริงต้องใช้ฟังก์ชันแบ่งส่วนสำคัญ ซึ่งมีความสัมพันธ์ คือ

$$Z = \frac{Q^N}{N!}$$

นอกจากนี้ยังสามารถใช้อธิบายความจุความร้อนของแก๊สได้ด้วย

แบบฝึกหัด

1. ในกระบวนการแอเดียแบติกสมการสถานะของแก๊สจะเป็นเช่นไร จงแสดงการอนุพัทธ์จากสมการ 39
2. สัมประสิทธิ์การขยายตัวสารหนึ่งหาได้จาก

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

จงหา β ของแก๊สอุดมคติ

3. จงเปรียบเทียบจำนวนโมเลกุลในสถานะกระตุ้นที่สองของการหมุน ($J=2$) ของโมเลกุลแก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สคลอรีนที่อุณหภูมิ 300 K
4. จงเปรียบเทียบจำนวนโมเลกุลในสถานะกระตุ้นที่สองของการสั่น ($V=2$) ของโมเลกุลแก๊สไฮโดรเจนกับแก๊สคลอรีนที่อุณหภูมิ 300 K
5. จงคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊ส CO จำนวน 1 โมล ที่อยู่ใน 3 สถานะแรกของการสั่นที่อุณหภูมิ 300 K
6. จงแสดงให้เห็นว่า เอนโทรปีของแก๊สสองอะตอมที่เกิดจากการหมุนของโมเลกุลหาได้จาก

$$S_{\text{rot}} = kN \left[1 + \ln \frac{T}{\theta_{\text{rot}}} \right]$$