



Kinetic theory of gases

N. Srimanobhas
Norraphat.Srimanobhas@mail.cern.ch

<https://twiki.cern.ch/twiki/bin/view/Main/PhatSrimanobhasTeachingCU>

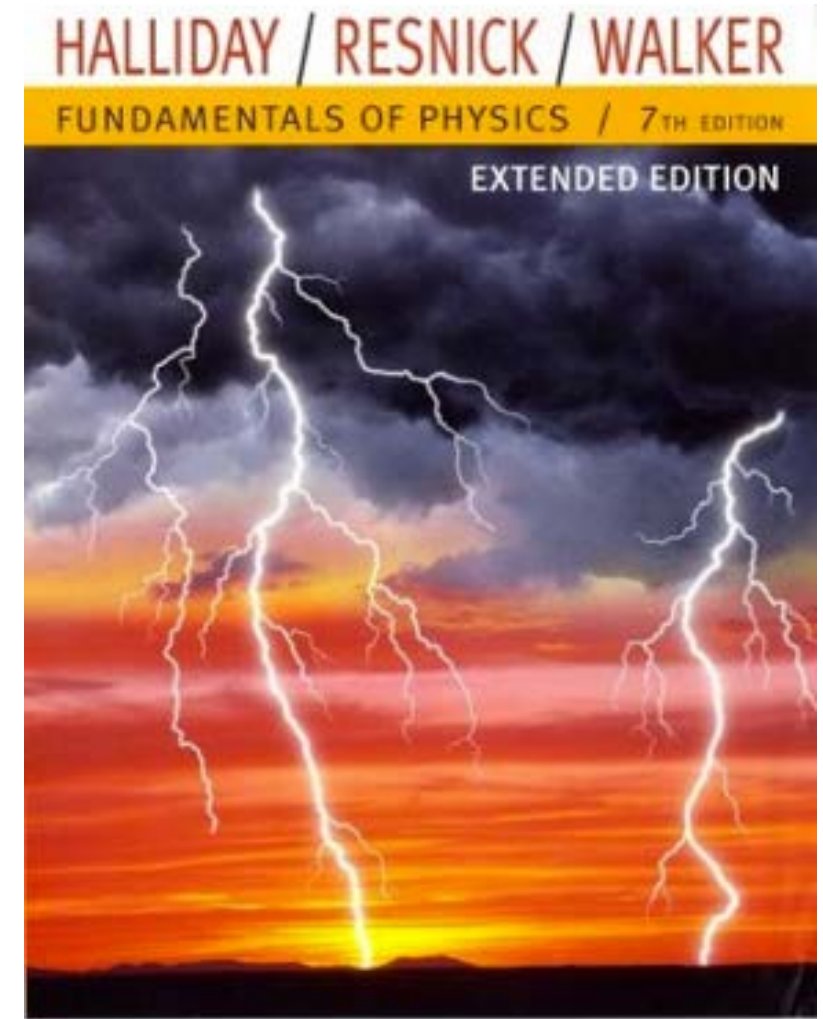
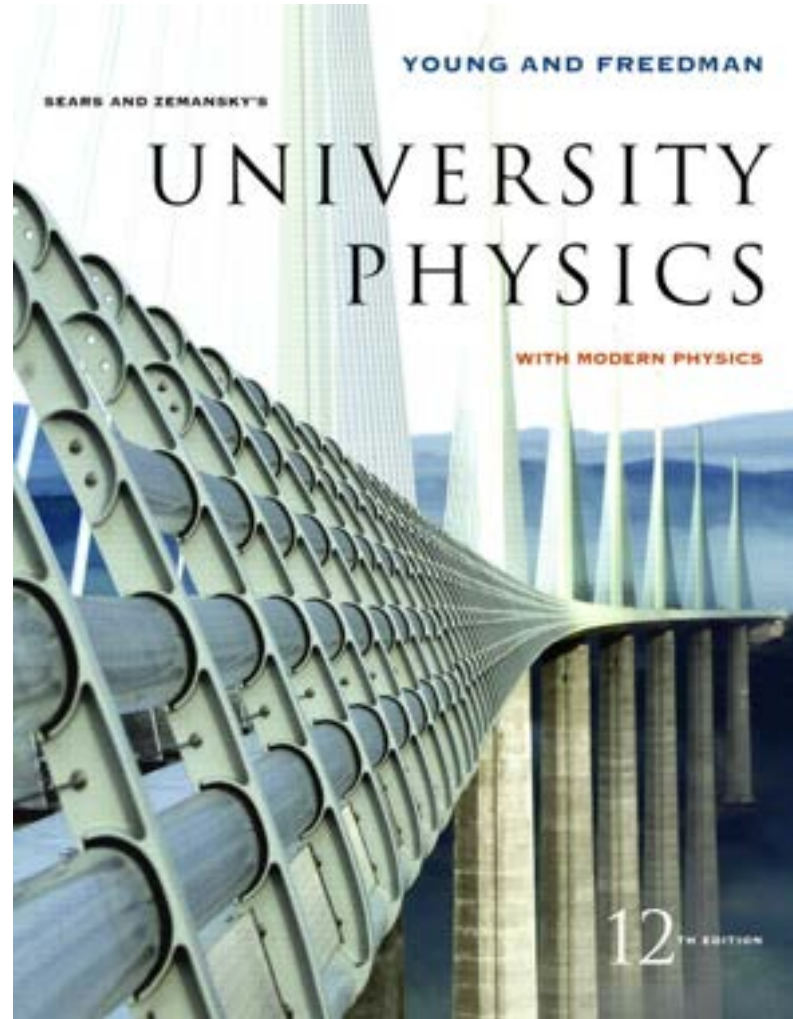
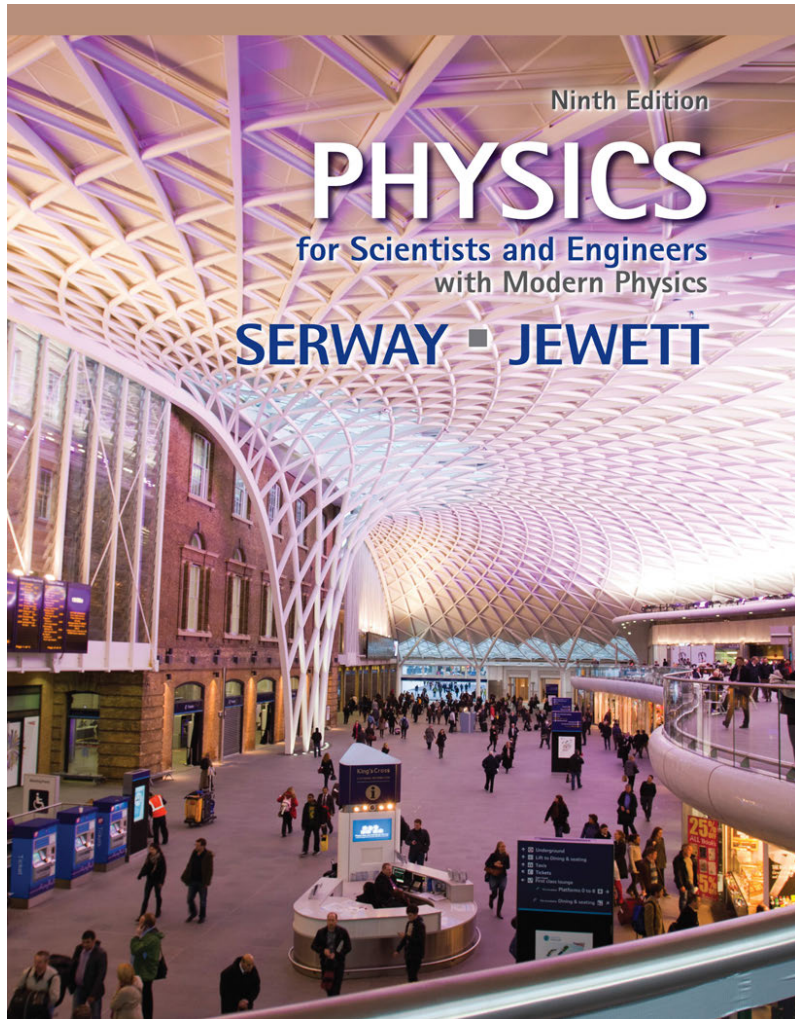




● Kinetic theory of gases

- ▶ Temperature
 - ➔ Zeroth law of thermodynamics
- ▶ Ideal gas
- ▶ Molecular model of an ideal gas
- ▶ Molar specific heat of an ideal gas
- ▶ The equipartition of energy
- ▶ Adiabatic processes for an ideal gas
- ▶ Distribution of molecular speeds
- ▶
- ➔

References



Temperature



อุณหภูมิคือปริมาณที่บอกถึงความร้อนหรือเย็น อาจวัดได้โดยการถ่ายเทความร้อนของวัตถุ ความเร็วของวัตถุ หรือพลังงานจลน์ของวัตถุ

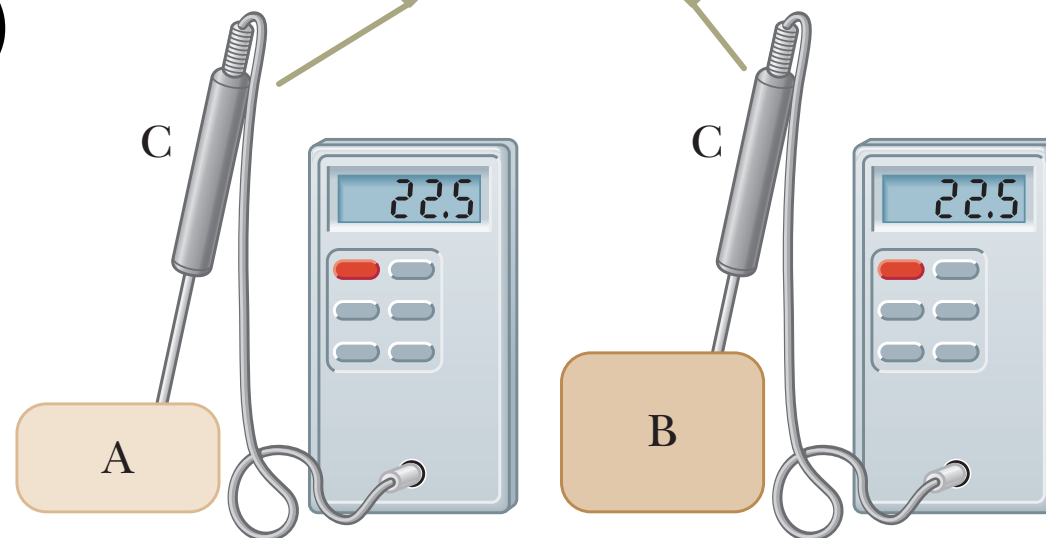
กฎข้อที่ศูนย์ของอุณหพลศาสตร์ (Zeroth law of thermodynamics)

“ถ้าระบบ A และ C อยู่ในภาวะสมดุลทางอุณหพลศาสตร์ และระบบ B และ C อยู่ในสภาวะสมดุลทางอุณหพลศาสตร์แล้ว ระบบ A และ B จะอยู่ในภาวะสมดุลทางอุณหพลศาสตร์

ด้วยเช่นกัน”

- ▶ ไม่เกิดการถ่ายเทความร้อนระหว่าง A กับ B (ตามรูป)

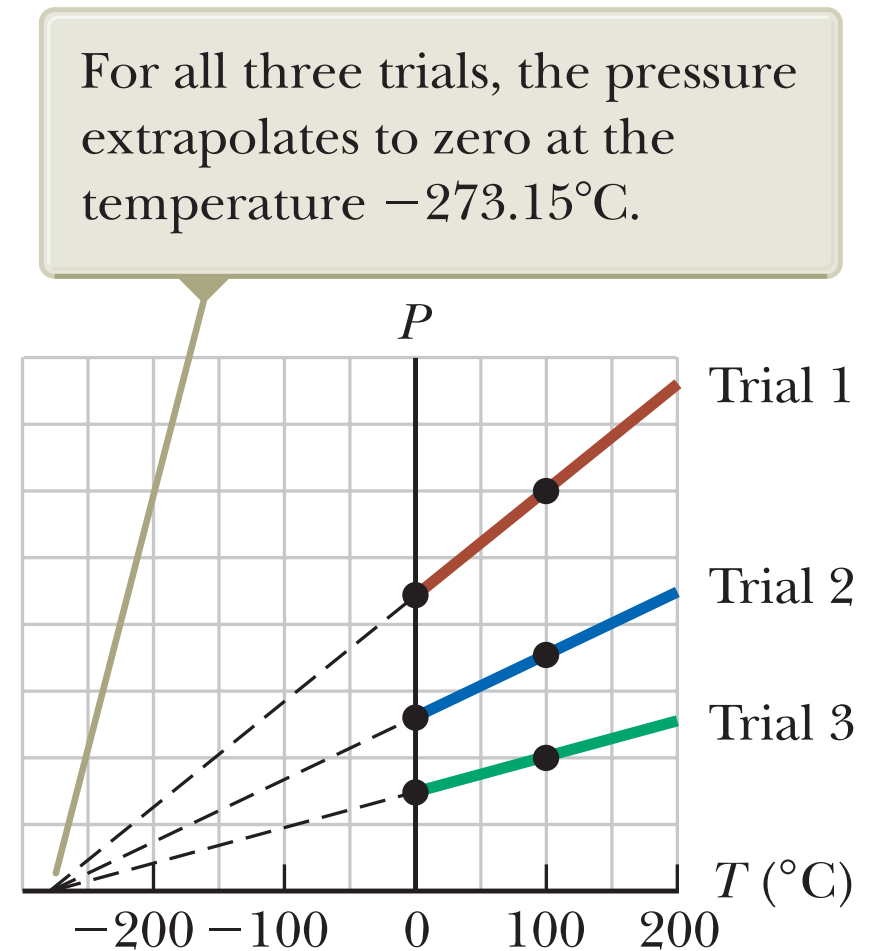
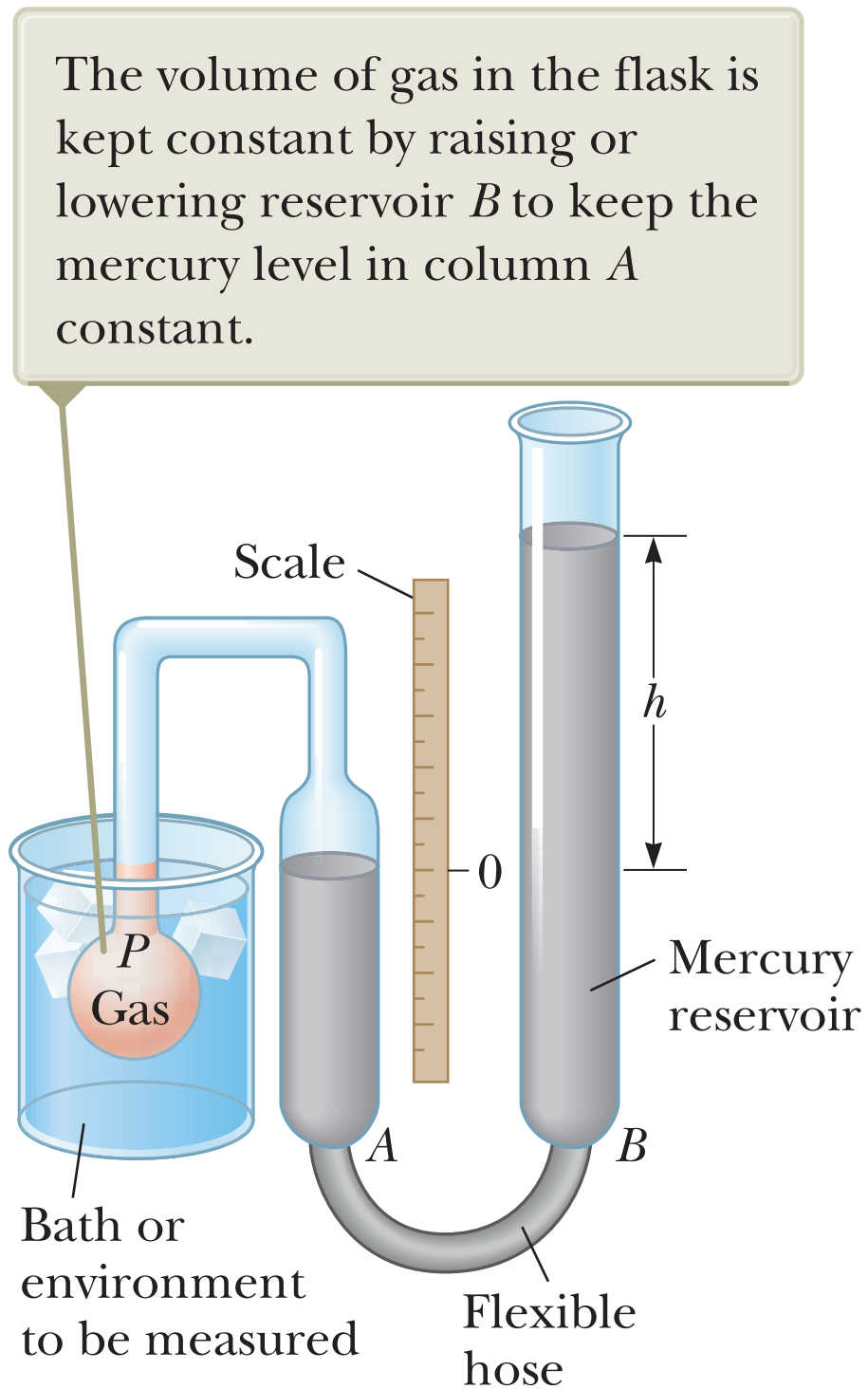
The temperatures of A and B are measured to be the same by placing them in thermal contact with a thermometer (object C).



No energy will be exchanged between A and B when they are placed in thermal contact with each other.



The absolute temperature scale



Avogadro's number



ในบางครั้ง เราจะบอกจำนวนอะตอมหรือโมเลกุลเป็นโมล (mole, n)
ถ้าเราให้จำนวนโมเลกุลเป็น N จำนวนโมลก็จะสามารถหาได้โดย

$$n = \frac{N}{N_A}$$

N_A (Avogadro's number) = 6.023×10^{23} molecules/mole

หรือถ้าเราบอกเป็นมวลของธาตุต่าง ๆ

$$n = \frac{m}{M}$$

โดยที่ M คือ molar mass ของธาตุชนิดต่าง ๆ (หรือ atomic mass) ใน
หน่วย g/mole เช่นมวลของ He หนึ่งอะตอมคือ 4.00 u molar mass ของ
He คือ 4.00 g/mole

Ideal gas



พิจารณาก๊าซที่ความดันต่ำ ๆ ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของก๊าซ

(Boyle's law)

เมื่อให้อุณหภูมิของก๊าซคงที่ ความดันจะแปรผกผันกับปริมาตร

(Charles's law)

เมื่อให้ความดันของก๊าซคงที่ ปริมาตรจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิ

(Gay-Lussac's law)

เมื่อให้ปริมาตรของก๊าซคงที่ ความดันจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิ

(Avogadro's law)

ที่อุณหภูมิและความดันเท่ากัน ถ้าปริมาตรของก๊าซชนิดใด ๆ เท่ากัน ก๊าซเหล่านั้น ๆ ก็จะมีจำนวนโมเลกุลเท่ากัน

Ideal gas



$$PV = nRT$$

← เป็น Empirical law

R (universal gas constant) = 8.314 J/mol K

ลองคำนวณปริมาตรของก๊าซใด ๆ 1 โมลที่อุณหภูมิห้อง (25 C) ที่ความดันหนึ่งบรรยากาศ (1 atm, 1.013×10^5 Pa) เราจะได้ว่าปริมาตรจะมีค่า

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(1)(8.314)(298.15)}{1.013 \times 10^5} \end{aligned}$$

ซึ่งมีค่าประมาณ 24.5 ลิตร โดยไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของก๊าซ

Ideal gas



ในบางครั้งเราจัดรูปสมการของก๊าซ ในอุดมคติได้โดย

$$\begin{aligned}PV &= nRT \\ &= \frac{N}{N_A}RT \\ &= Nk_B T\end{aligned}$$

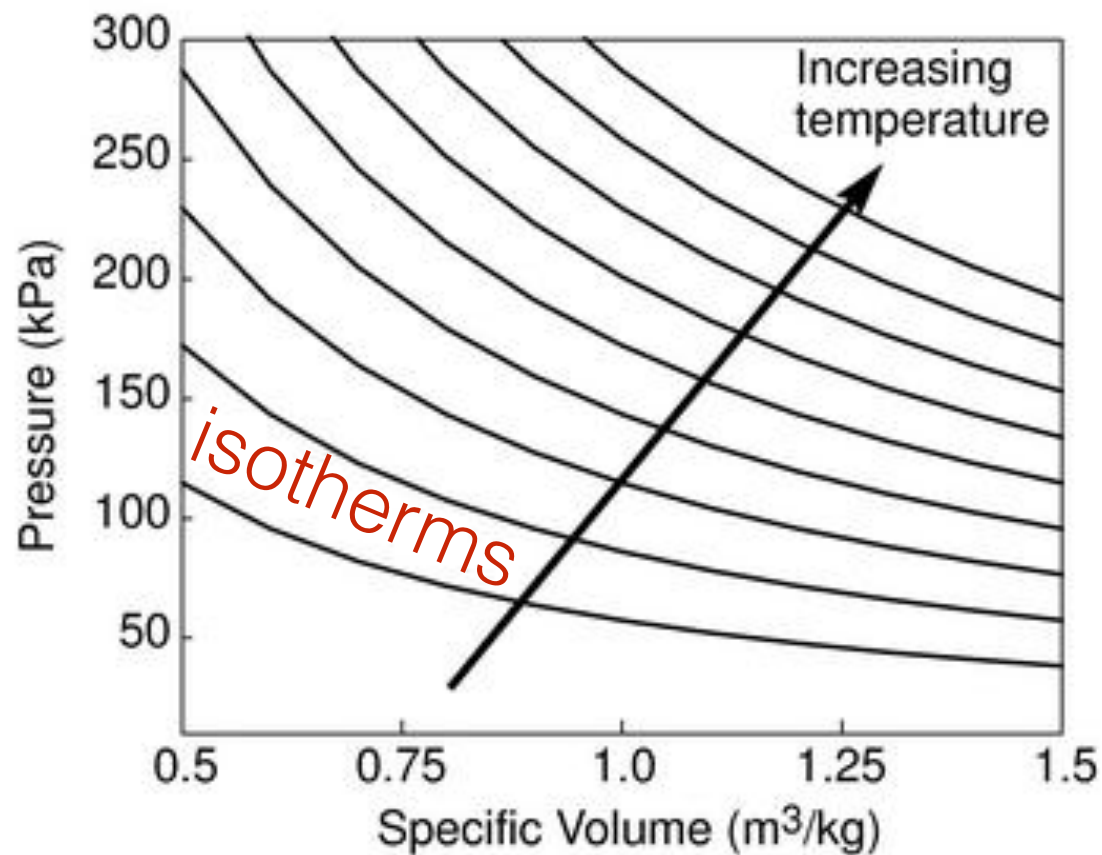
โดยที่ $k_B (= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})$ คือ Boltzmann's constant

P-V-T diagram

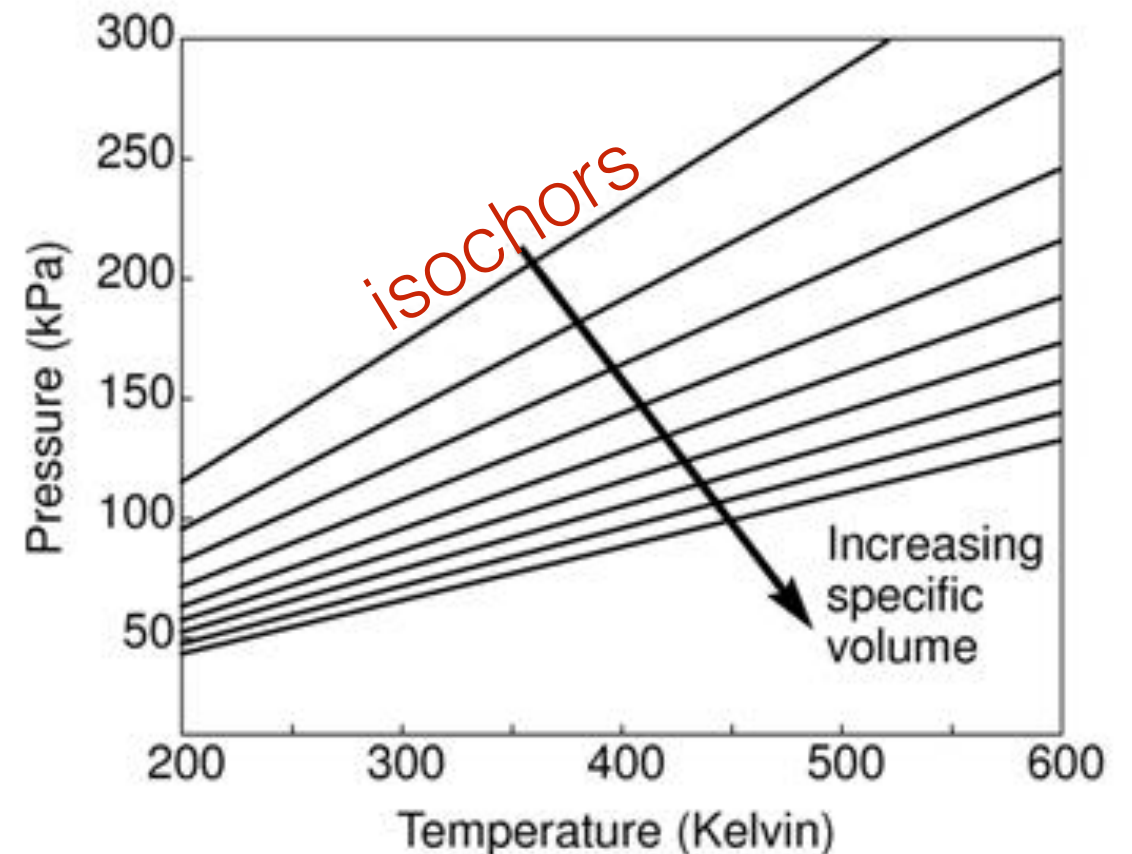


$$PV = nRT$$

ถ้าเราพิจารณาให้อุณหภูมิคงที่ เราเรียกการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิคงที่ว่า Isothermal



ถ้าเราพิจารณาระบบก๊าซที่ปริมาตรคงที่ กราฟระหว่าง P และ T จะเป็นเส้นตรง และจะเห็นว่าความดันจะเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิเข้าสู่ 0 K



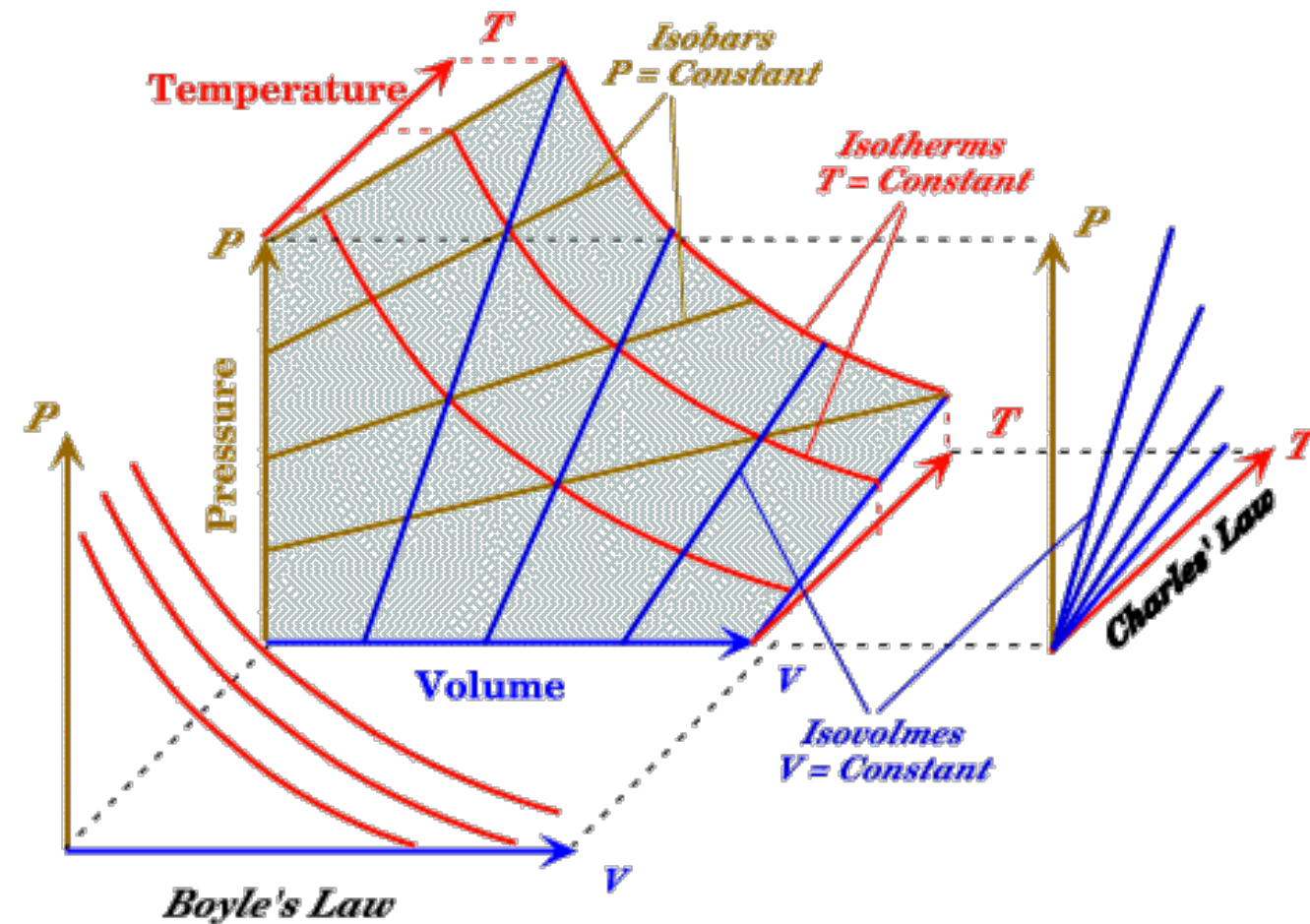
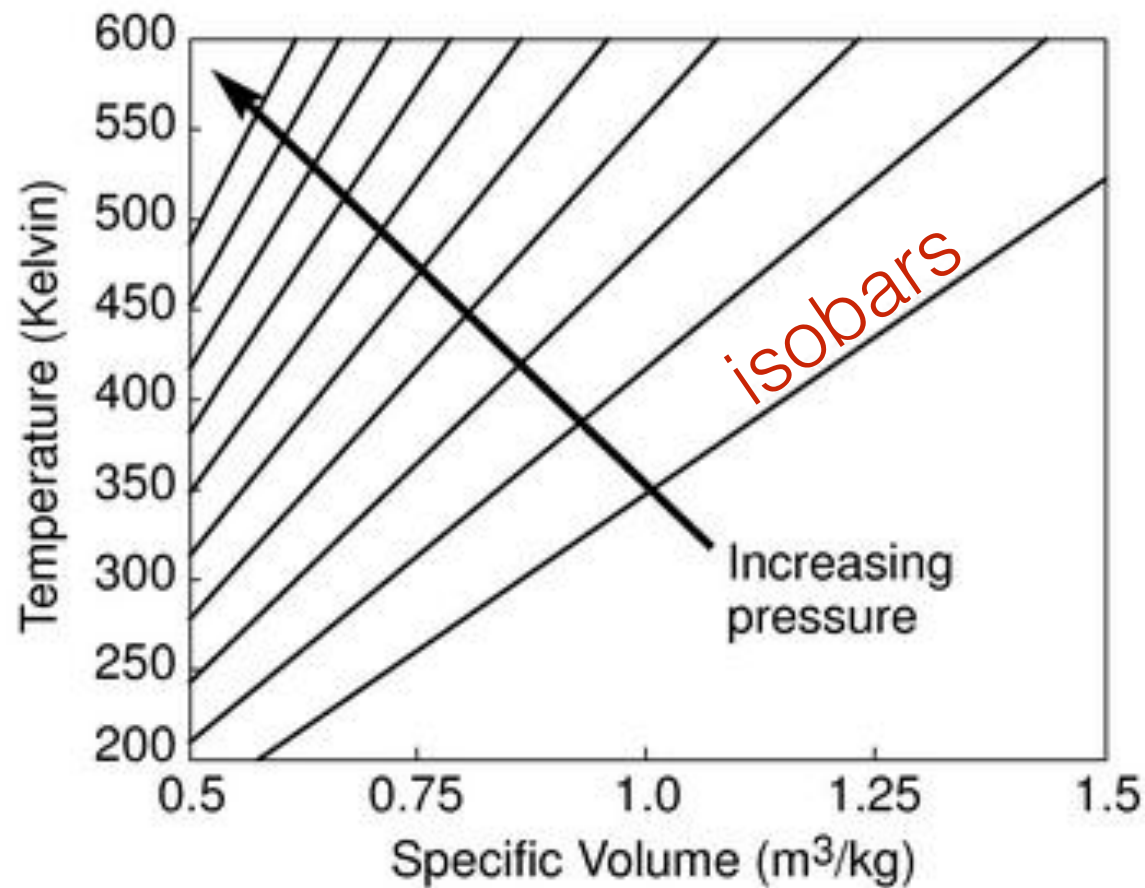
isochors/isovolumes

P-V-T diagram



$$PV = nRT$$

ถ้าเราพิจารณาระบบก๊าซที่ความดันคงที่ กราฟระหว่าง T และ V จะเป็นเส้นตรง





กระป๋องสเปรย์บรรจุก๊าซชนิดหนึ่งไว้ที่ความดันสองเท่าของความดันบรรยากาศ และมีปริมาตร 125.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 22 องศาเซลเซียส กระป๋องสเปรย์นี้ถูก โยนเข้ากองไฟทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 195 องศาเซลเซียส จงหาความดันที่เกิดขึ้นข้างในกระป๋อง (โดยสมมติให้การเปลี่ยนแปลงของปริมาตรของกระป๋องมีค่าน้อยมาก)



มวลของบอลลูกหนึ่งกับตะกร้ามีค่าเท่ากับ 200 กิโลกรัม (ไม่รวมอากาศภายใน) อากาศภายนอกมีอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสและความดันหนึ่งบรรยากาศ ถ้าปริมาตรของบอลลูกคือ 400 ลูกบาศก์เมตรระดับอุณหภูมิเท่าไรที่อากาศภายในบอลลูกควรถูกทำให้ร้อนขึ้นก่อนปล่อยขึ้นฟ้า (ให้ความหนาแน่นของอากาศที่ 10 องศาเซลเซียสมีค่าเท่ากับ 1.244 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)

Molecular model of an ideal gas

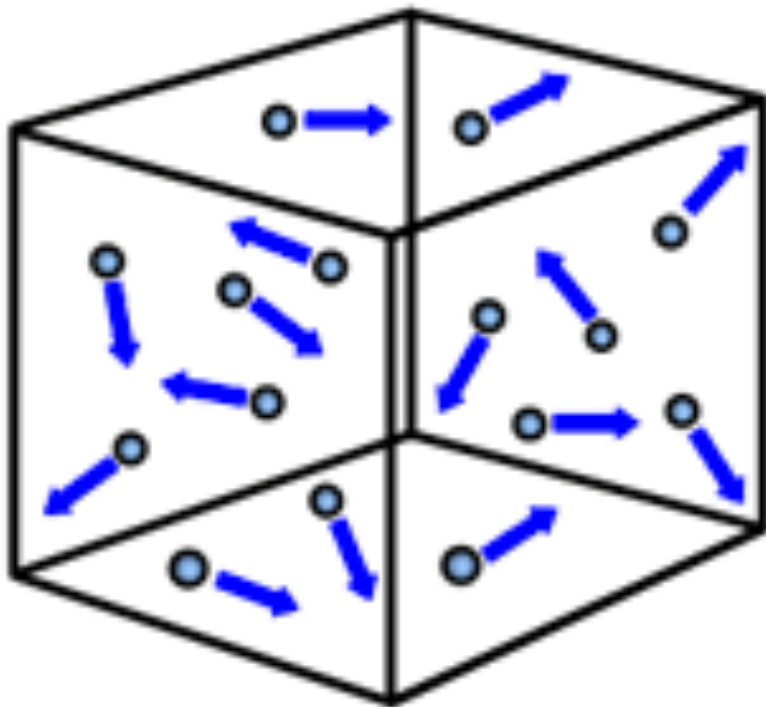


ในบทนี้เราจะศึกษาถึงโมเดลที่เราใช้ในการบรรยายก๊าซโดย
วัตถุประสงค์คือการทำความสัมพันธ์ระหว่าง

อุณหภูมิและความดัน กับ การเคลื่อนที่ของโมเลกุล

Macroscopic

Microscopic



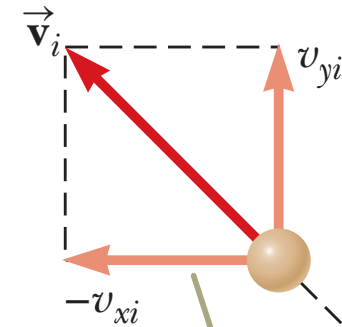
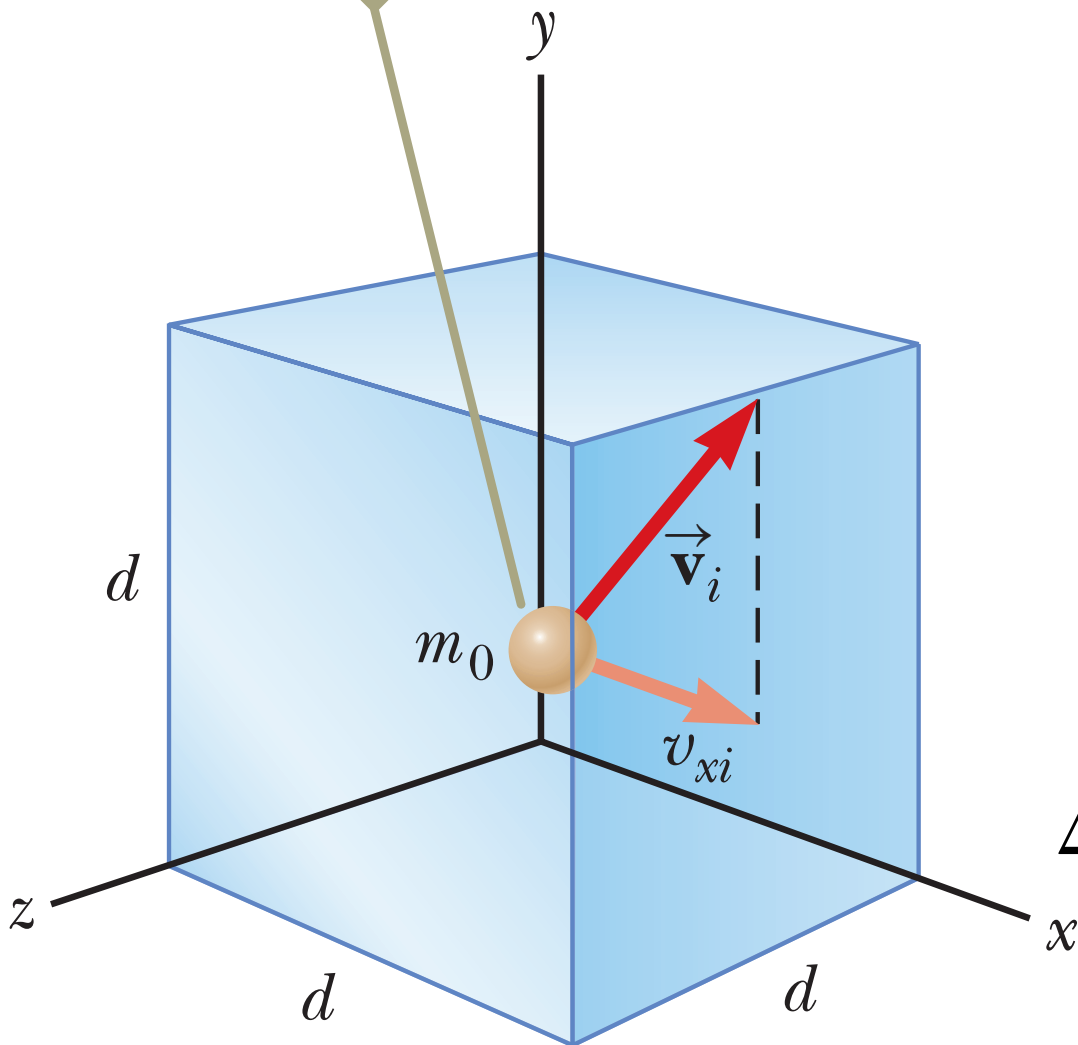
พิจารณาระบบของก๊าซ ให้ประกอบด้วยอนุภาค
ขนาดเล็ก ๆ (เช่น โมเลกุลหรืออะตอม) โดย
อนุภาคเหล่านี้

- ▶ ประพฤติตนตามกฎการเคลื่อนที่ของนิวตัน
- ▶ ไม่สนใจอันตรกิริยาระหว่างอนุภาค
- ▶ เหมือนกัน ในทุกทิศทาง (Isotropic)
- ▶ ชนแบบยืดหยุ่นกับกำแพง

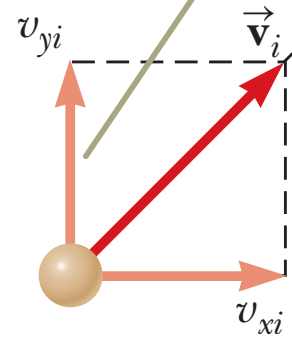
Molecular model of an ideal gas



One molecule of the gas moves with velocity \vec{v} on its way toward a collision with the wall.



The molecule's x component of momentum is reversed, whereas its y component remains unchanged.



$$\Delta p_{xi} = \underbrace{-m_0 v_{xi}}_{\text{โมเมนตัมหลังชน}} - \underbrace{(m_0 v_{xi})}_{\text{โมเมนตัมก่อนชน}} = -2m_0 v_{xi}$$

โมเมนตัมหลังชน โมเมนตัมก่อนชน

Molecular model of an ideal gas



เราสามารถเขียนแรงเฉลี่ยที่กำแพงกระทำต่อโมเลกุลได้ว่า

$$\bar{F}_{i,\text{on molecule}} = -\frac{2m_0v_{xi}}{\Delta t} = -\frac{m_0v_{xi}^2}{d}$$

$$\Delta t = \frac{2d}{v_{xi}}$$

ระยะเวลาระหว่างการชนสองครั้งบนด้านเดียวกันของกำแพง

แรงเฉลี่ยที่โมเลกุลแต่ละตัวกระทำต่อกำแพง ตามกฎข้อที่สามของนิวตัน

$$\bar{F}_{i,\text{on wall}} = \frac{m_0v_{xi}^2}{d}$$

แรงเฉลี่ยที่โมเลกุลทั้งหมดกระทำต่อกำแพง

$$F = \frac{m_0}{d} \sum_{i=1}^n v_{xi}^2$$

ค่าเฉลี่ยของแรงในแต่ละช่วงเวลา มีค่าเท่า ๆ กัน

Molecular model of an ideal gas



เรามาพิจารณาค่าเฉลี่ยของ (ค่าความเร็วตามแนวแกน x ยกกำลังสอง)
สำหรับ N โมเลกุล

$$\sum_{i=1}^n v_{xi}^2 = N \overline{v_x^2}$$

แทนค่ากลับไปที่แรงเฉลี่ยของโมเลกุลทั้งหมดที่กระทำต่อกำแพง

$$F = \frac{m_0}{d} N \overline{v_x^2}$$

พิจารณาความเร็วทั้งสามแกน (x, y, z)

$$v_i^2 = v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2$$

ค่าเฉลี่ยของทุก ๆ โมเลกุล $\rightarrow \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2} \leftarrow \text{Isotropic}$$

Molecular model of an ideal gas



พิจารณาความดัน

$$P = \frac{F}{A} = \frac{F}{d^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{N}{V} \right) m_0 \overline{v^2}$$
$$= \frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{1}{2} m_0 \overline{v^2} \right)$$

↑
พลังงานจลน์เฉลี่ย

เหมือนว่าความดันกับปริมาตรจะขึ้นอยู่กับจำนวนของโมเลกุล และชนิดของก๊าซ (m_0) แต่สำหรับก๊าซ ในอุดมคติที่จะเรียนมาแล้วเราพบว่า PV นั้นไม่ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของก๊าซ สำหรับก๊าซ ในอุดมคติ

Molecular model of an ideal gas



จากกฎของก๊าซ ในอุดมคติที่ได้เรียนมาแล้ว จะได้ว่า

$$\frac{1}{2}m_0\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T$$

สูตรนี้บอกอะไรเราได้บ้าง

- ▶ พลังงานจลน์เฉลี่ยในแต่ละทิศทาง (x, y, หรือ z)
- ▶ ความสัมพันธ์ระหว่างการเคลื่อนที่ของก๊าซกับอุณหภูมิ

Molecular model of an ideal gas



เมื่อพิจารณาพลังงานจลน์รวมของทั้งระบบ N โมเลกุล

$$\begin{aligned}K_{tot,trans} &= N\left(\frac{1}{2}m_0\overline{v^2}\right) \\ &= \frac{3}{2}Nk_B T \\ &= \frac{3}{2}nRT\end{aligned}$$

เราจะเห็นว่าพลังงานภายในของก๊าซ ในอุดมคติขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแต่เพียงอย่างเดียว และเราสามารถหาความเร็วเฉลี่ย (แบบ root-mean-square) ได้โดย

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_b T}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

ตัวอย่าง



จงหาพลังงานจลน์ของโมเลกุลของก๊าซนีออนมวล 1 กรัมที่ 30 องศาเซลเซียส

Molar specific heat of an ideal gas



พิจารณาพลังงานภายในของก๊าซอุดมคติ โมเลกุลเดี่ยวเช่นฮีเลียม นีออน อาร์กอน พลังงานรวมภายในของก๊าซเหล่านี้ E_{int} สามารถหาได้จากผลรวมของพลังงานจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของก๊าซ

$$E_{int} = K_{tot,trans} = \frac{3}{2}nRT$$

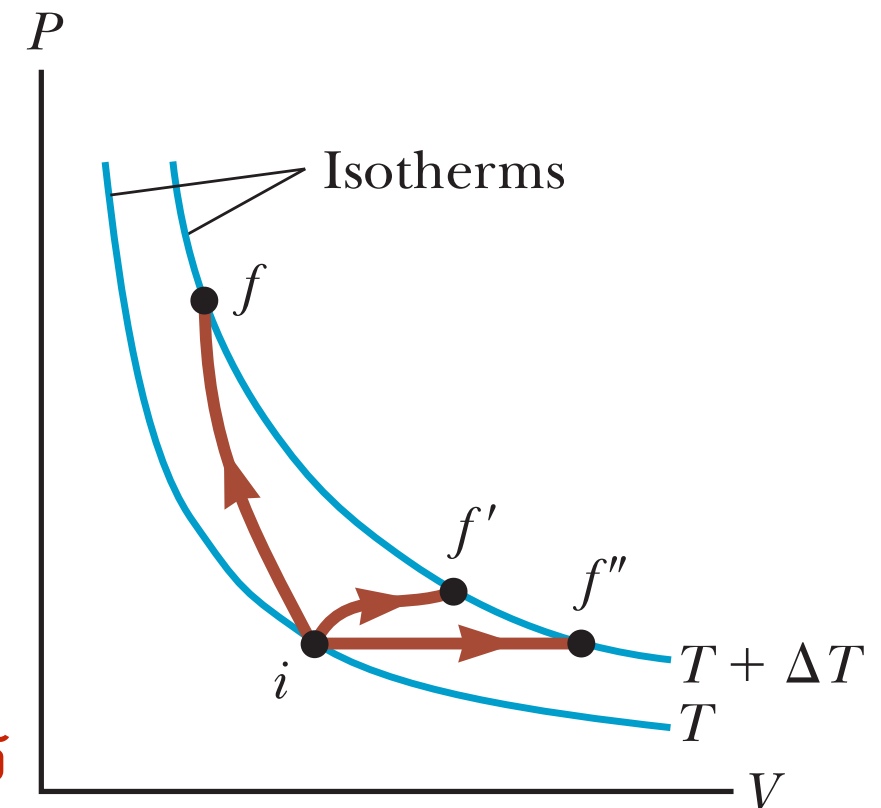
จากสมการด้านบน ต่อไปเราจะพิสูจน์เกี่ยวกับความจุความร้อนจำเพาะของก๊าซ ในอุดมคติ โดยแบ่งเป็น 2 กรณีคือ

- ▶ ปริมาตรคงที่
- ▶ ความดันคงที่

ΔT เท่ากันในทุกกระบวนการ



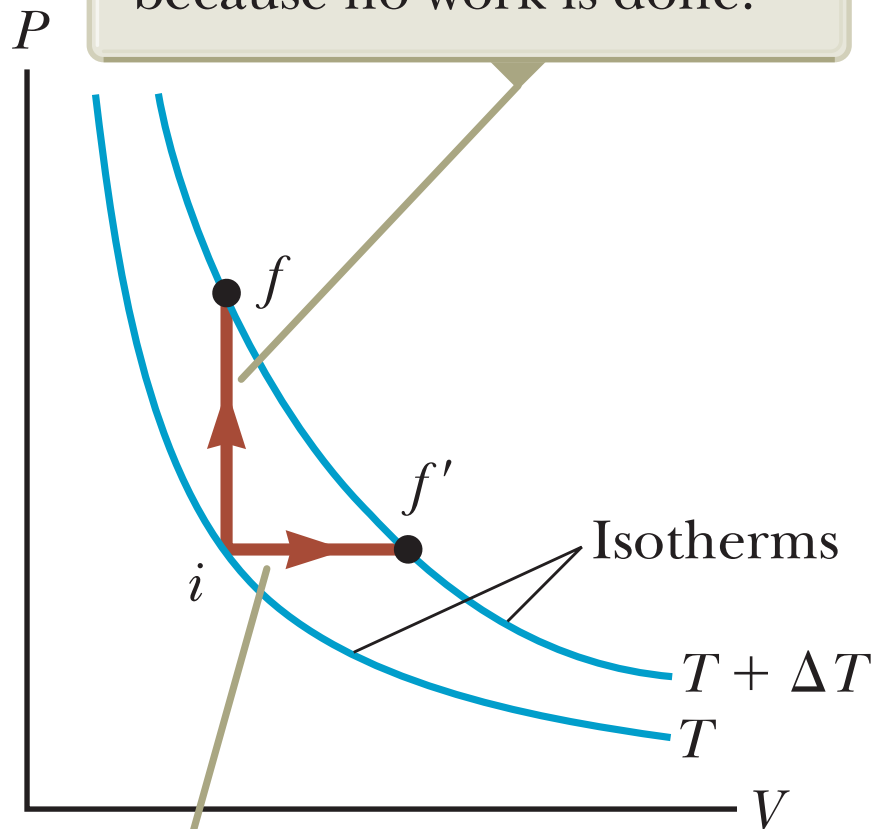
ΔE_{int} เท่ากันในทุกกระบวนการ



Molar specific heat of an ideal gas



For the constant-volume path, all the energy input goes into increasing the internal energy of the gas because no work is done.



Along the constant-pressure path, part of the energy transferred in by heat is transferred out by work.

พลังงานที่เราใส่เข้าไปในระบบเพื่อทำให้ระบบมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น จึงไปเพิ่มพลังงานภายใน (E_{int}) ของระบบ เราสามารถนิยามความร้อนจำเพาะของก๊าซเมื่อมีปริมาตรคงที่ได้เป็น

$$C_V = \frac{1}{M} \frac{\partial E_{int}}{\partial T}$$

↑มวลทั้งหมดของก๊าซ

และสามารถหาค่าความร้อนจำเพาะของก๊าซเมื่อมีความดันคงที่ได้เป็น

$$C_P = C_V + R$$

[จะเข้าใจมากยิ่งขึ้นเมื่อได้เรียนกฎข้อที่ 1 ของอุณหพลศาสตร์]

Molar specific heat of an ideal gas



เราสามารถหา C_V ของก๊าซ โมเลกุลเดี่ยวได้จาก

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} N k_B T \right) \\ &= \frac{3}{2} \frac{N k_B}{M} \\ &= \frac{3}{2} \frac{k_B}{m} \end{aligned}$$

แต่สำหรับก๊าซ โดยทั่วไปที่หนึ่ง โมเลกุลไม่ได้มีเพียงอะตอม พลังงานภายในของระบบไม่ได้มาจากพลังงานจลน์ที่เกิดจากการเลื่อนตำแหน่ง แต่เพียงเท่านั้น แต่อาจจะมาจากการหมุน หรือการสั่นของ โมเลกุลอีกด้วย

เราจะมาพิจารณาพลังงานภายในของระบบก๊าซต่าง ๆ โดยอาศัยทฤษฎีที่เรียกว่า Equipartition theorem

The equipartition of energy



เราเคยคำนวณและตั้งสมมติฐานว่าพลังงานจลน์เฉลี่ย ในทุกทิศทุกทางมีค่าเท่ากัน

พิจารณา 3 ทิศ (x,y,z)
↓

$$\frac{1}{2}m_0\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T$$

เราขยายสมมติฐานของเราโดยถือว่าทุก ๆ องศาอิสระของการเคลื่อนที่ จะมีพลังงานเท่ากัน ซึ่งหลักการนี้เรียกว่า Classical equipartition of energy โดยทุก ๆ องศาอิสระของการเคลื่อนที่ จะมีพลังงาน $\frac{1}{2}k_B T$



กฎของก๊าซ ในอุดมคติไม่สามารถที่จะนำมา ใช้กับก๊าซจริงได้ในทุกกรณี โดยเฉพาะในกรณีที่อุณหภูมิลดลงต่ำ ใกล้จุดกลั่นตัว หรือความหนาแน่นของก๊าซมีค่ามาก ๆ คุณสมบัติของก๊าซจริงจะต่างกับก๊าซ ในอุดมคติมาก

เหตุผลที่กฎของก๊าซอุดมคติไม่สามารถ ใช้ได้กับก๊าซจริงมีเหตุผลหลัก ๆ อยู่สองข้อคือ

- (1) ก๊าซอุดมคติไม่มีแรงกระทำระหว่างกัน แต่ก๊าซจริงมีแรงทางไฟฟ้ากระทำระหว่างกัน
- (2) โมเลกุลของก๊าซมีขนาด ทำให้ปริมาตรที่อยู่ในสูตรของกฎของก๊าซ ไม่ใช่ปริมาตรจริง ๆ แต่รวมเอาปริมาตรของโมเลกุลของก๊าซเข้าไปด้วย