



# Kinetic theory of gases

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

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

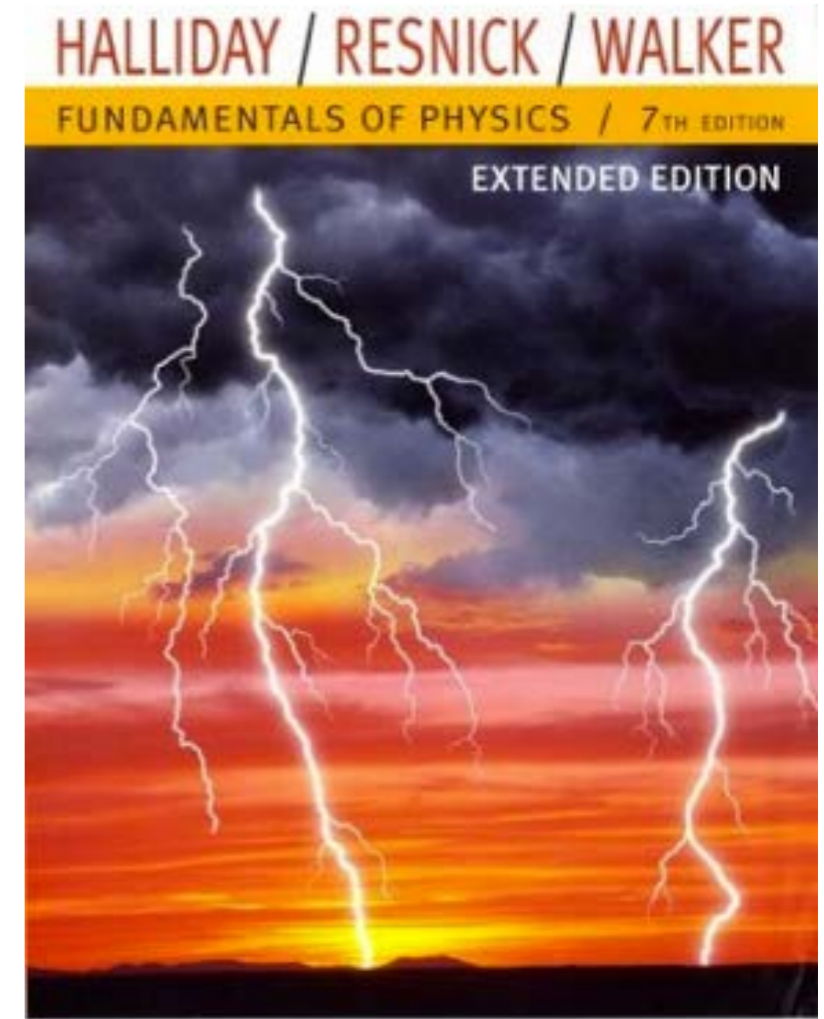
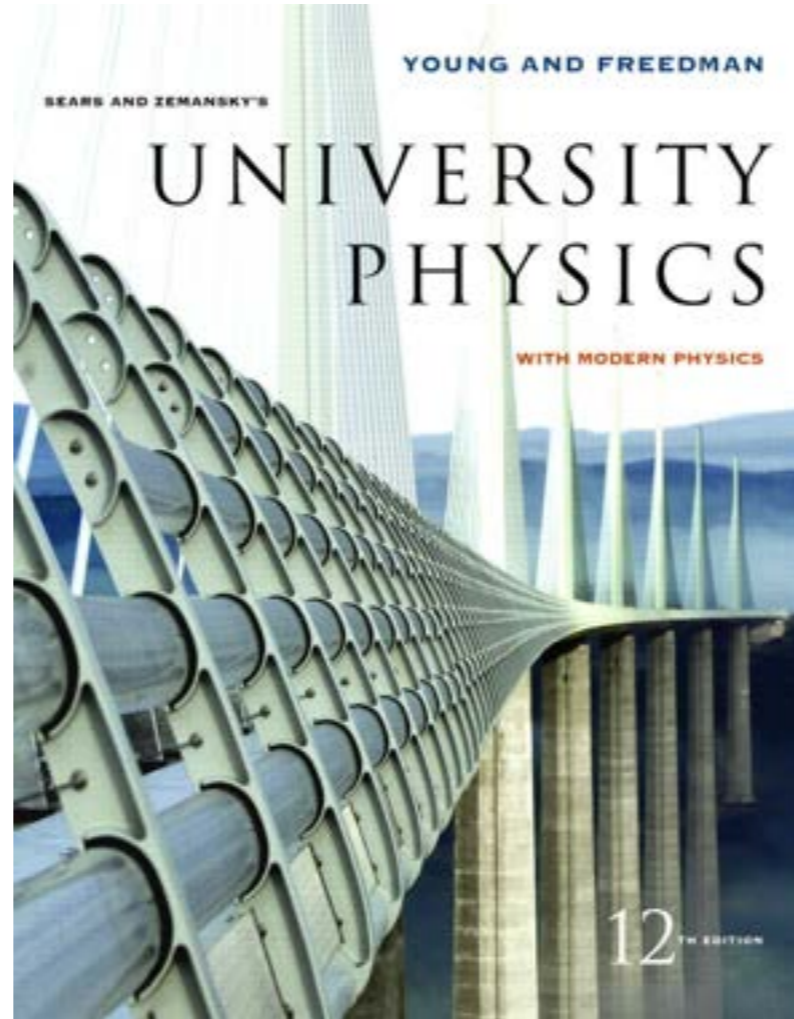
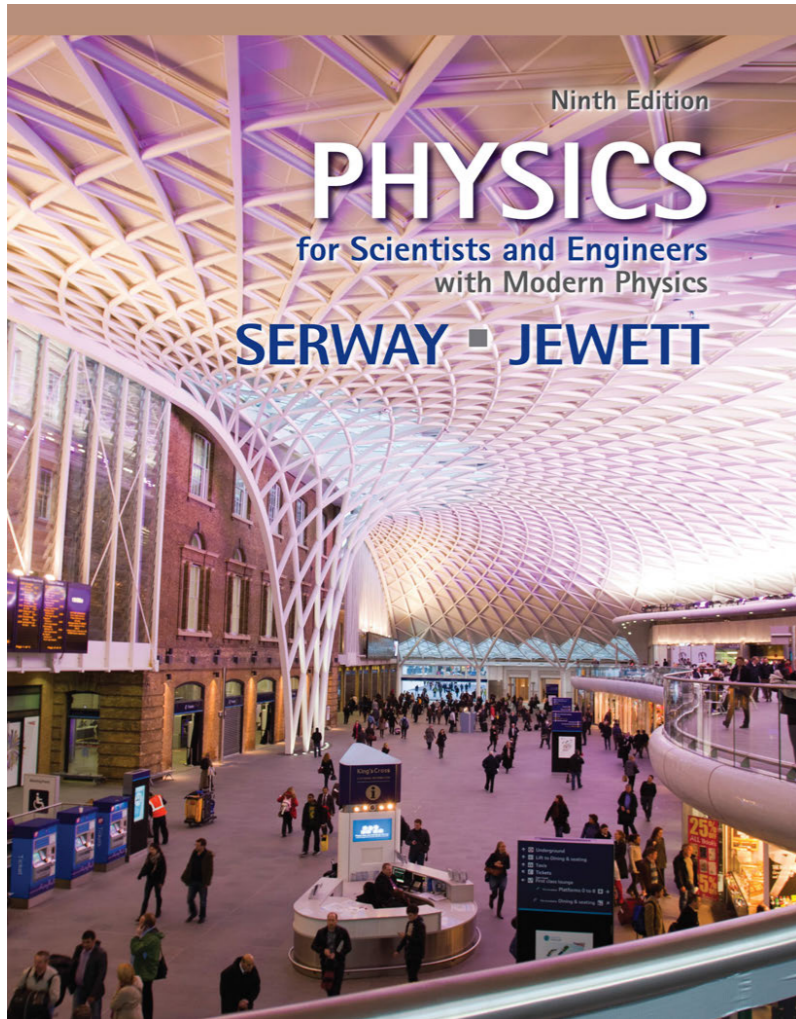




## ● Kinetic theory of gases

- ▶ Temperature
  - ➔ Zeroth law of thermodynamics
- ▶ Ideal gas
- ▶ Molecular model of an ideal gas
- ▶ Molar specific heat of an ideal gas
- ▶ The equipartition of energy
- ▶ Van der Waals forces
- ▶ Distribution of molecular speeds
- ▶ Mean free path

# References



# Temperature



**อุณหภูมิ**คือปริมาณที่บอกถึงความร้อนหรือเย็น อาจวัดได้โดยการถ่ายเทความร้อนของวัตถุ ความเร็วของวัตถุ หรือพลังงานจลน์ของวัตถุ

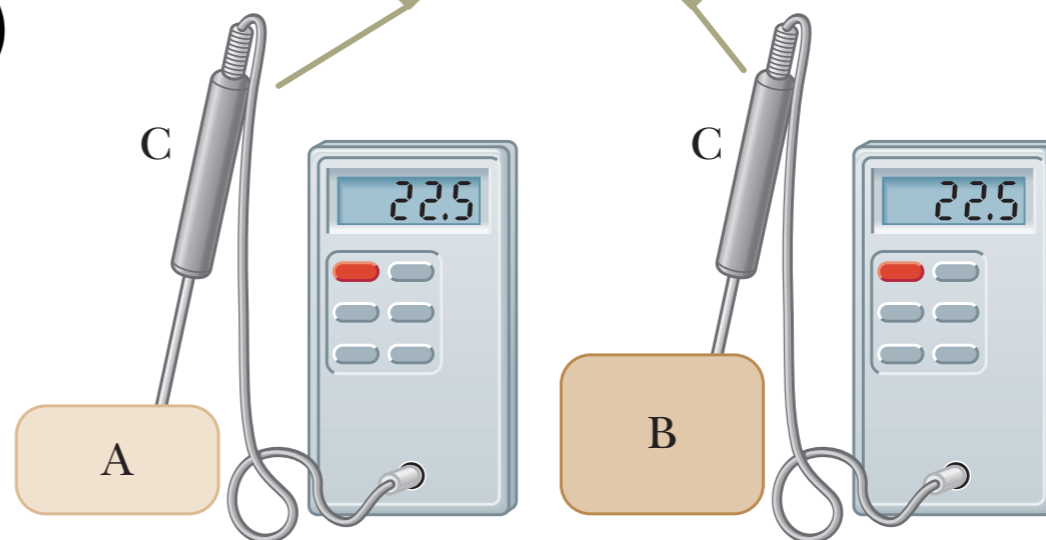
**กฎข้อที่ศูนย์ของอุณหพลศาสตร์** (Zeroth law of thermodynamics)

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

ด้วยเช่นกัน”

- ▶ ไม่เกิดการถ่ายเทความร้อนระหว่าง A กับ B (ตามรูป)

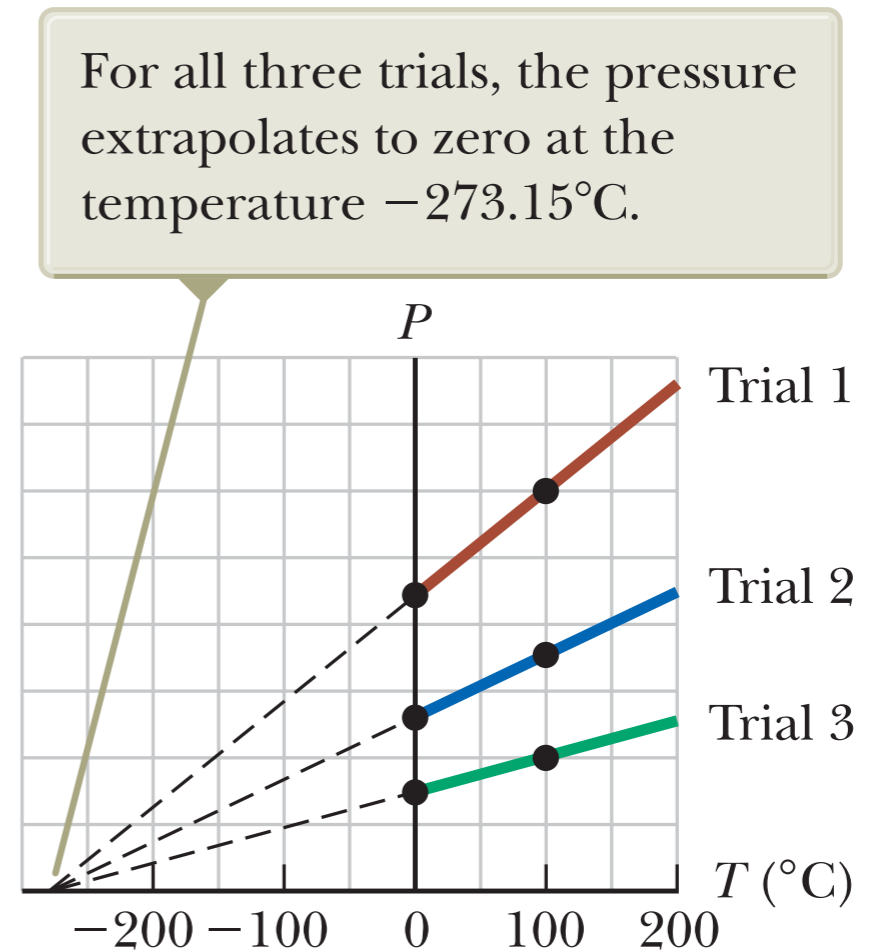
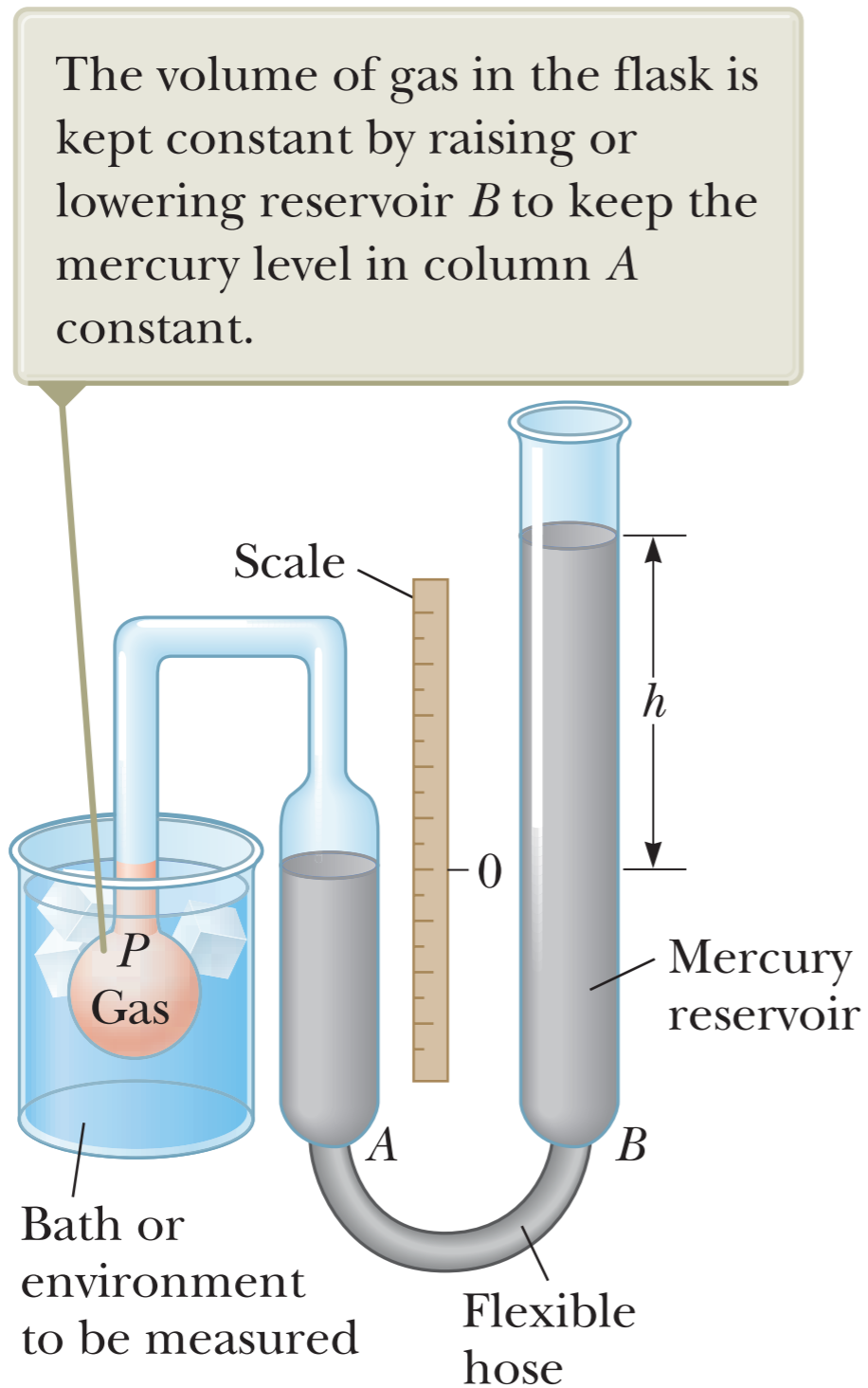
The temperatures of A and B are measured to be the same by placing them in thermal contact with a thermometer (object C).



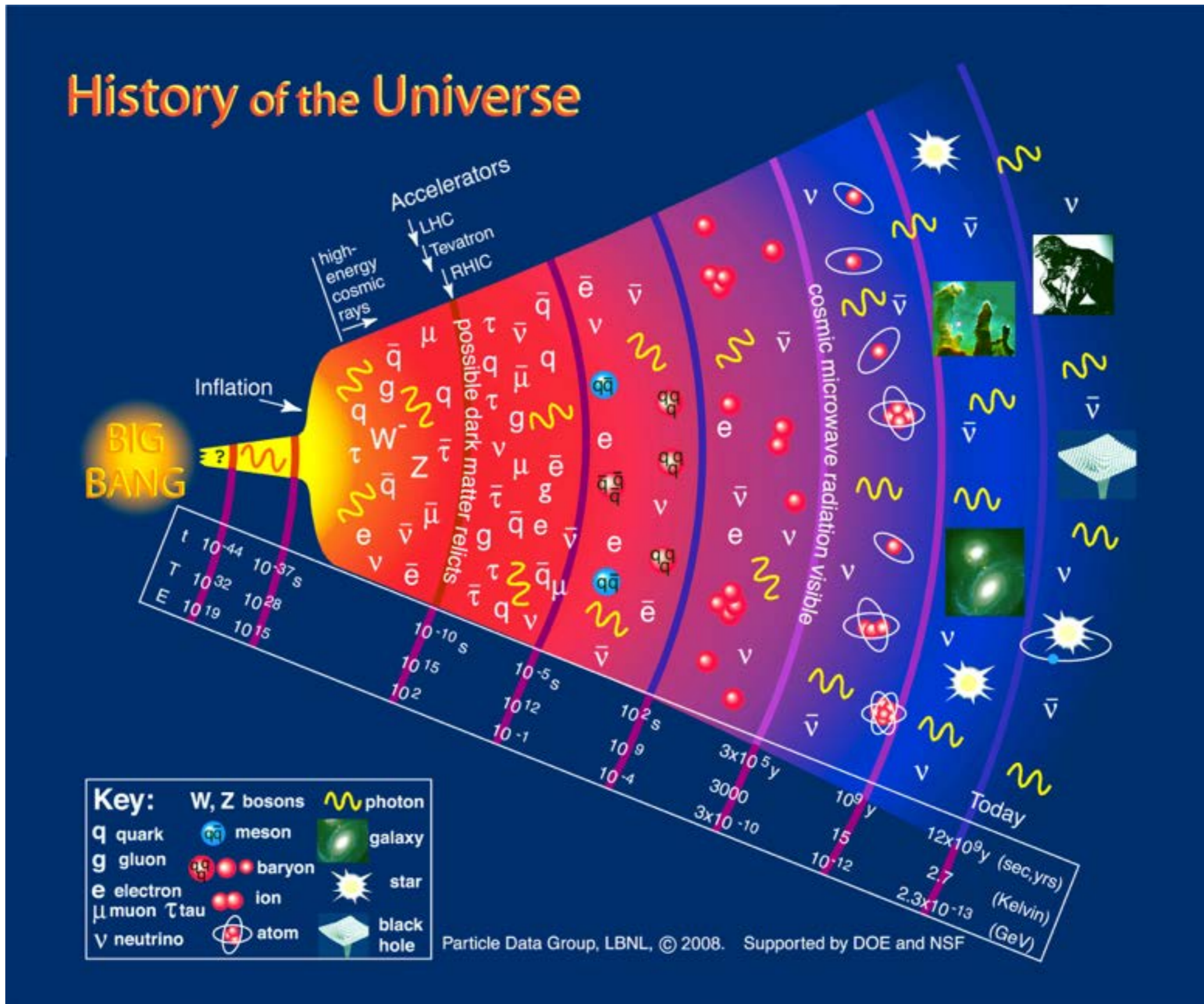
No energy will be exchanged between A and B when they are placed in thermal contact with each other.



# The absolute temperature scale



# History of the universe



# Avogadro's number



ในบางครั้ง เราจะบอกจำนวนอะตอมหรือโมเลกุลเป็นโมล (mole,  $n$ )  
ถ้าเราให้จำนวนโมเลกุลเป็น  $N$  จำนวนโมลก็จะสามารถหาได้โดย

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

$N_A$  (Avogadro's number) =  $6.023 \times 10^{23}$  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,  $1.013 \times 10^5$  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

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

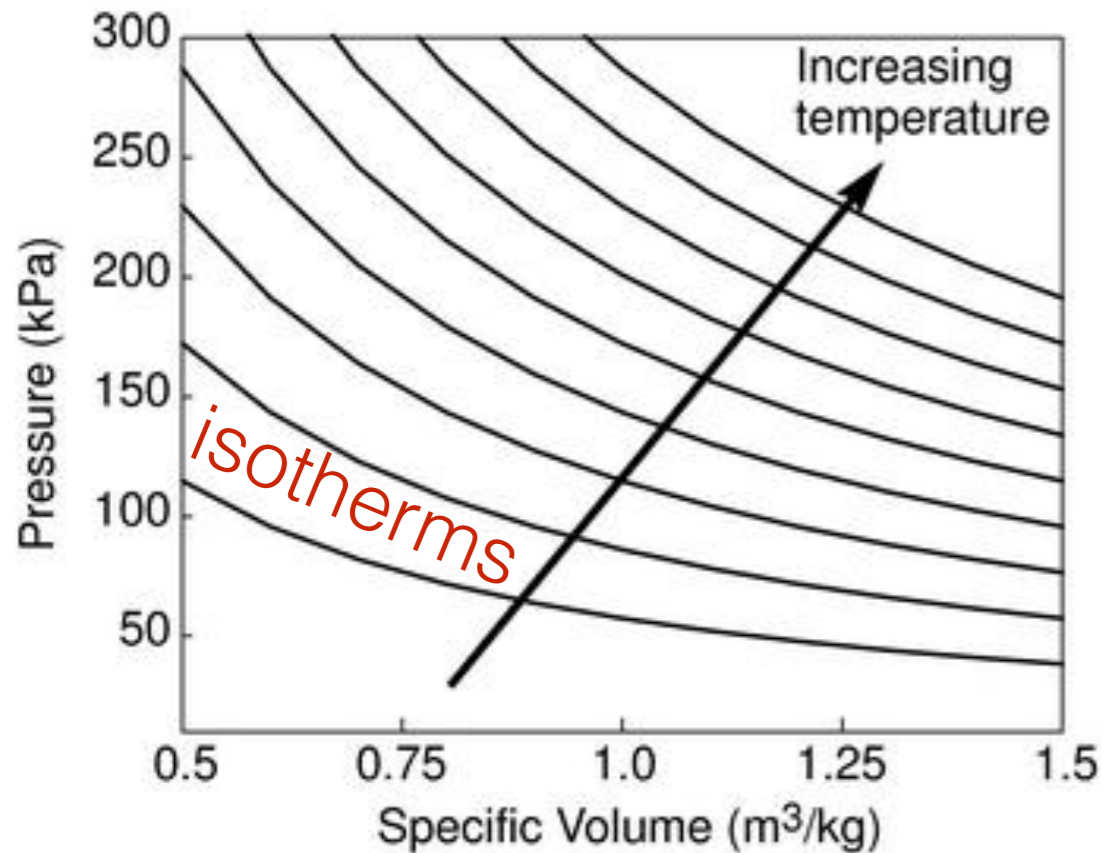
โดยที่  $k_B (= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})$  คือ Boltzmann's constant

# P-V-T diagram

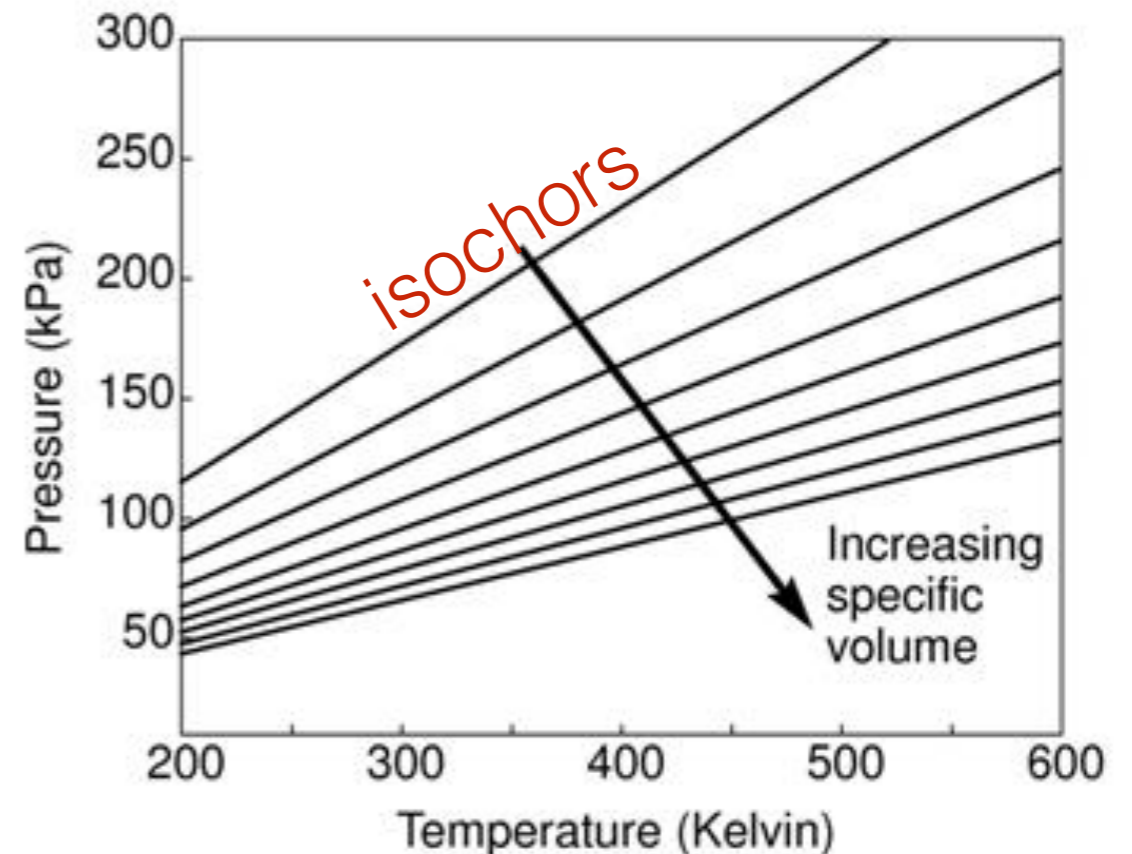


$$PV = nRT$$

ถ้าเราพิจารณาให้อุณหภูมิคงที่ เราเรียกการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิคงที่ว่า Isothermal



ถ้าเราพิจารณาระบบก๊าซที่ปริมาตรคงที่ กราฟระหว่าง P และ T จะเป็นเส้นตรง และจะเห็นว่าความดันจะเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิเข้าสู่ 0 K



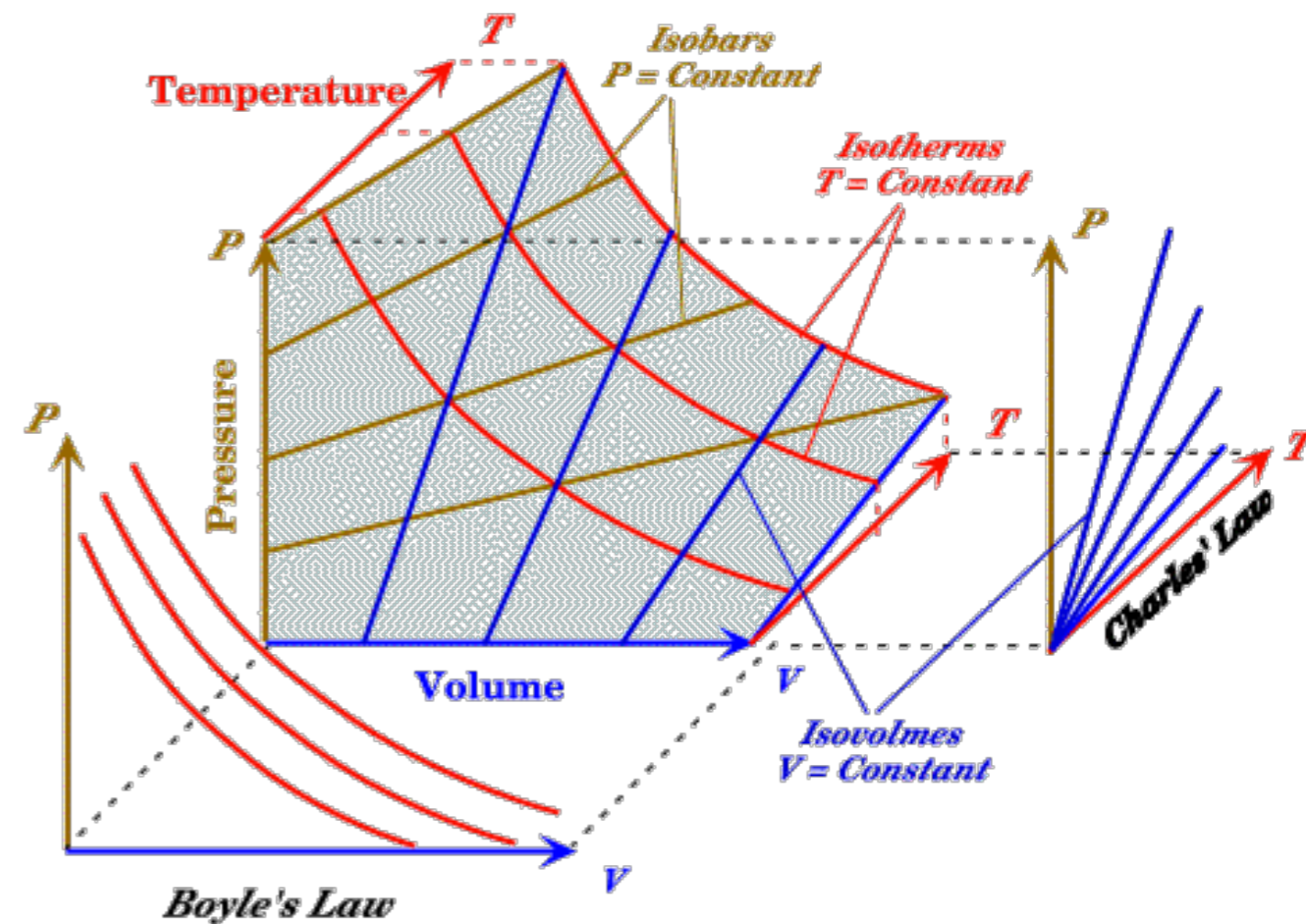
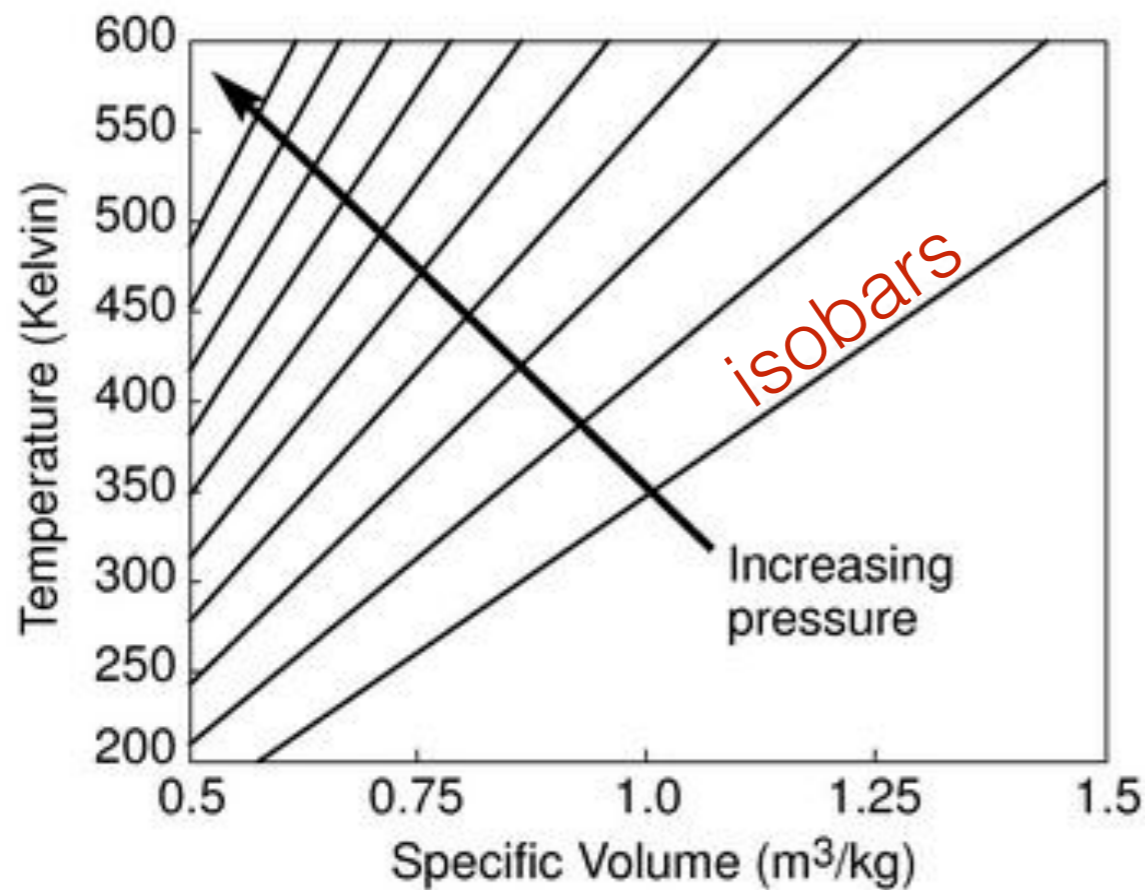
isochors/isovolumes

# 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

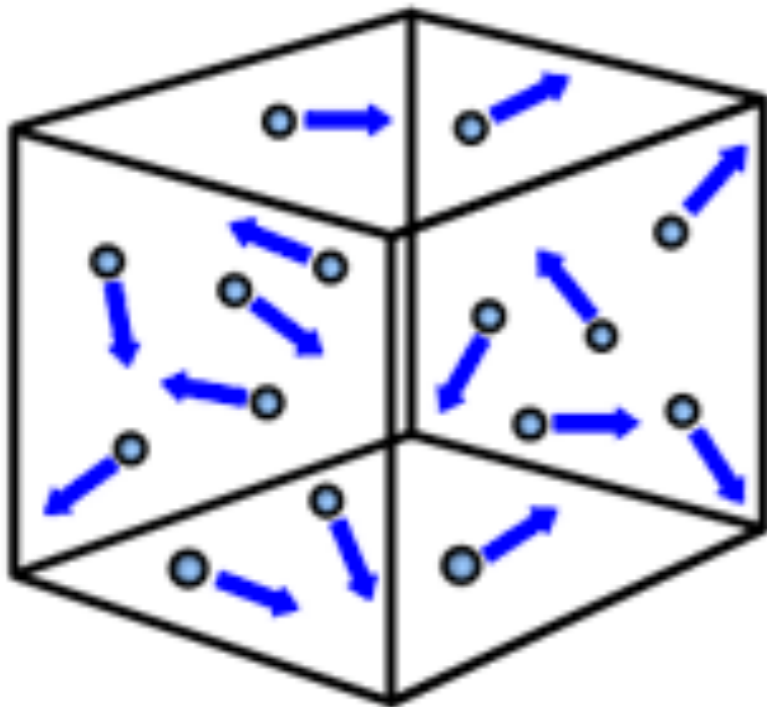


ในบทนี้เราจะศึกษาถึงโมเดลที่เราใช้ในการบรรยายก๊าซโดย  
วัตถุประสงค์คือการทำความสัมพันธ์ระหว่าง

อุณหภูมิและความดัน กับ การเคลื่อนที่ของโมเลกุล

Macroscopic

Microscopic



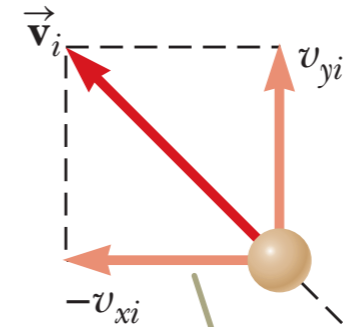
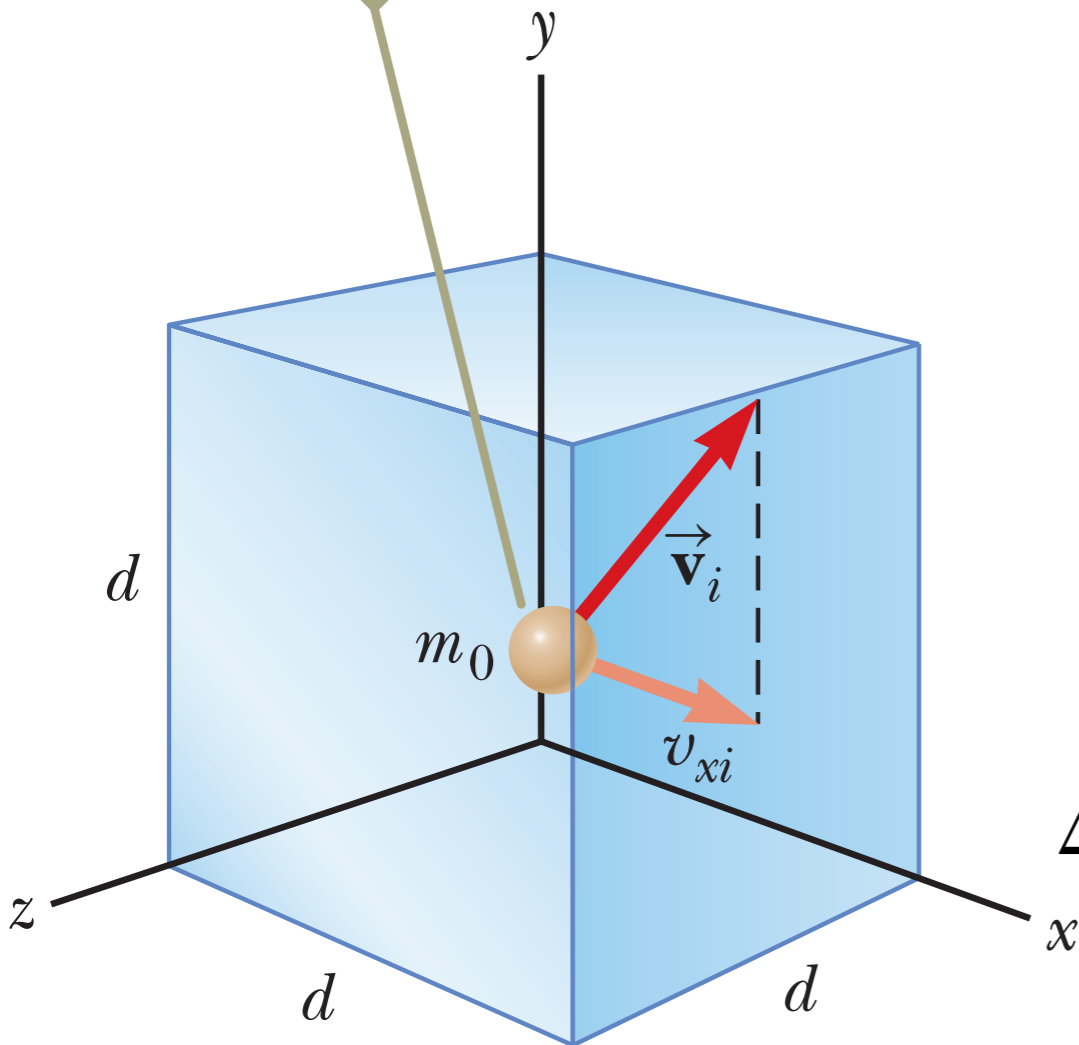
พิจารณาระบบของก๊าซ ให้ประกอบด้วยอนุภาค  
ขนาดเล็ก ๆ (เช่น โมเลกุลหรืออะตอม) โดย  
อนุภาคเหล่านี้

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

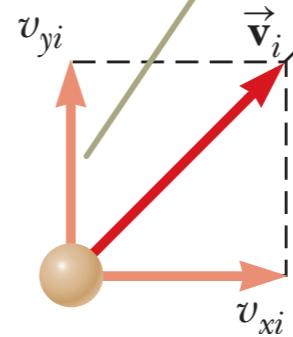
# Molecular model of an ideal gas



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

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

ค่าเฉลี่ยของแรงในแต่ละช่วงเวลามีค่าเท่า 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 และเราสามารถหาค่าเฉลี่ยของอัตราเร็ว (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

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

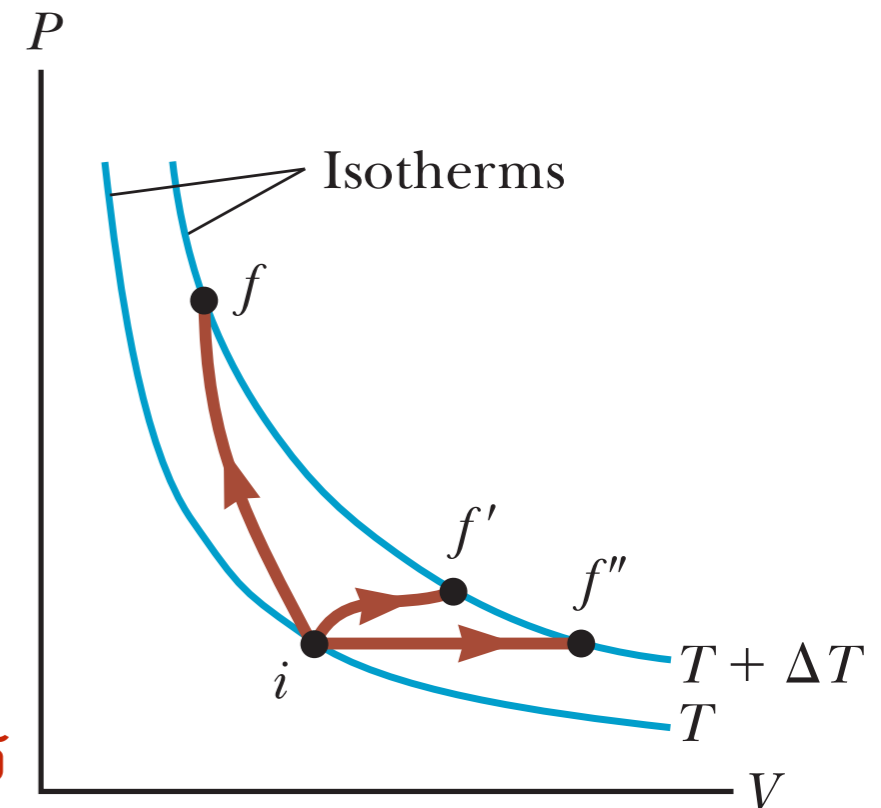
จากสมการด้านบน ต่อไปเราจะพิสูจน์เกี่ยวกับความจุความร้อนจำเพาะของก๊าซ ในอุดมคติ โดยแบ่งเป็น 2 กรณีคือ

- ▶ ปริมาตรคงที่
- ▶ ความดันคงที่

$\Delta T$  เท่ากัน ในทุกกระบวนการ



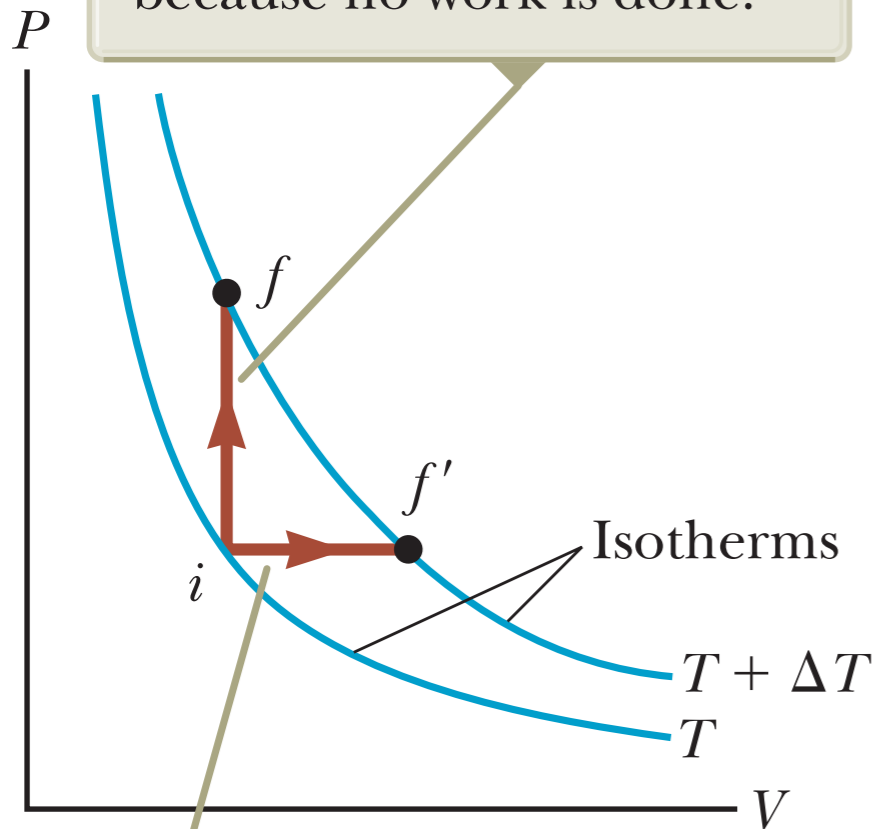
$\Delta E_{int}$  เท่ากัน ในทุกกระบวนการ



# 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)  
↓

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

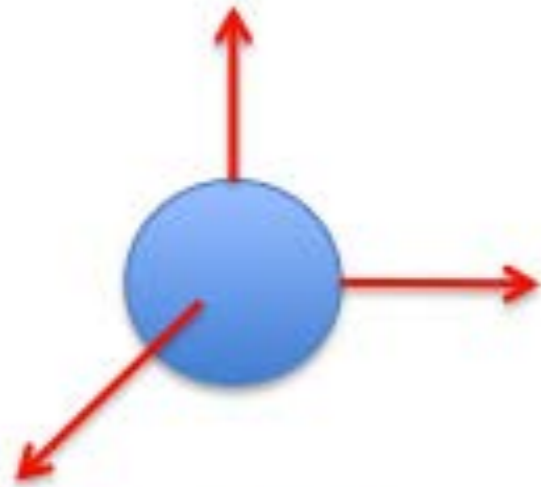
เราขยายสมมติฐานของเราโดยถือว่าทุก ๆ องศาอิสระของการเคลื่อนที่จะมีพลังงานเท่ากัน ซึ่งหลักการนี้เรียกว่า Classical equipartition of energy โดย

ทุก ๆ องศาอิสระของการเคลื่อนที่จะมีพลังงาน  $\frac{1}{2}k_B T$

และเราจะคำนึงถึง

- ▶ การเคลื่อนที่ (Translation)
- ▶ การหมุน (Rotation)
- ▶ การสั่น (Vibration)

# The equipartition of energy (translation)



3 degrees of translational freedom

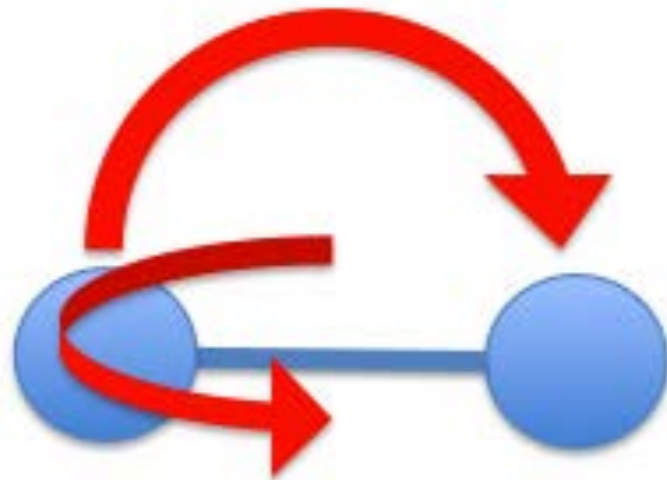
ก๊าซต่าง ๆ ทั้งโมเลกุลเดี่ยว โมเลกุลคู่ หรือโมเลกุลที่ซับซ้อนขึ้นก็มี D.O.F. = 3 สำหรับการเคลื่อนที่ (เคลื่อนไปในทิศ x, y, และ z) เพราะฉะนั้นพลังงานภายในของก๊าซเหล่านี้คือ  $\frac{3}{2}k_B T$

# The equipartition of energy (rotation)

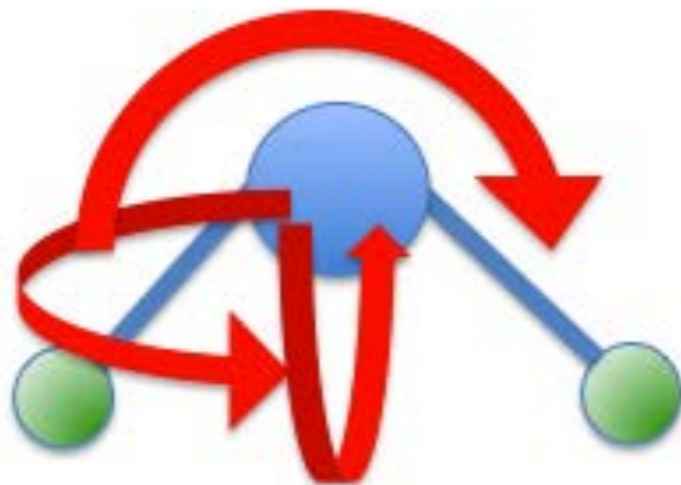


การหมุนของโมเลกุลนั้น แยกเป็นกรณี ๆ กล่าวคือ

- ▶ ก๊าซ โมเลกุลเดี่ยว ไม่นับการหมุน
- ▶ ก๊าซ โมเลกุลคู่ พิจารณาเฉพาะ ในแนวแกนที่ตั้งฉากกับแกน โมเลกุล
- ▶ ในโมเลกุล ไต ๆ ซึ่งต้องพิจารณารูปร่างของโมเลกุล



3 degrees of translational freedom  
2 rotational degrees of freedom

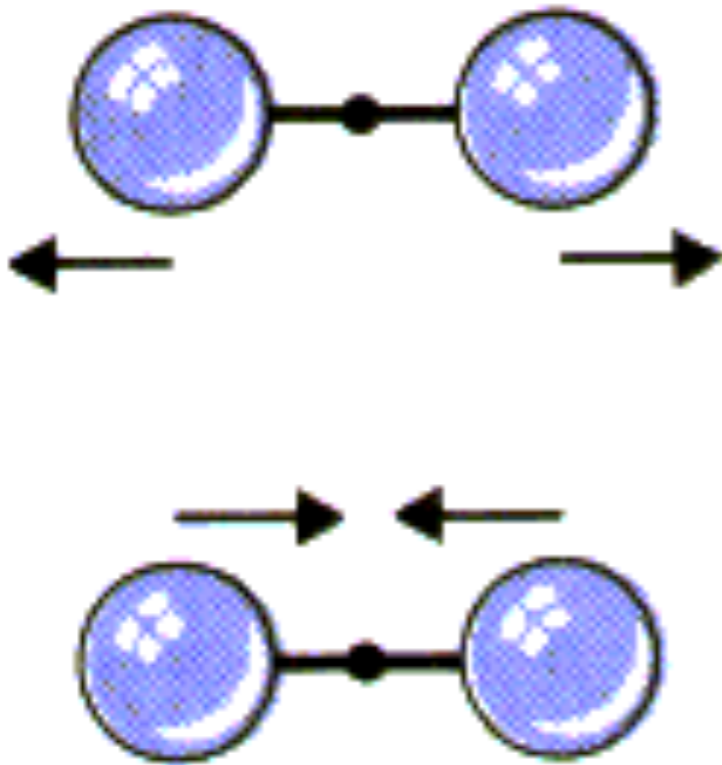


3 degrees of translational freedom  
3 rotational degrees of freedom

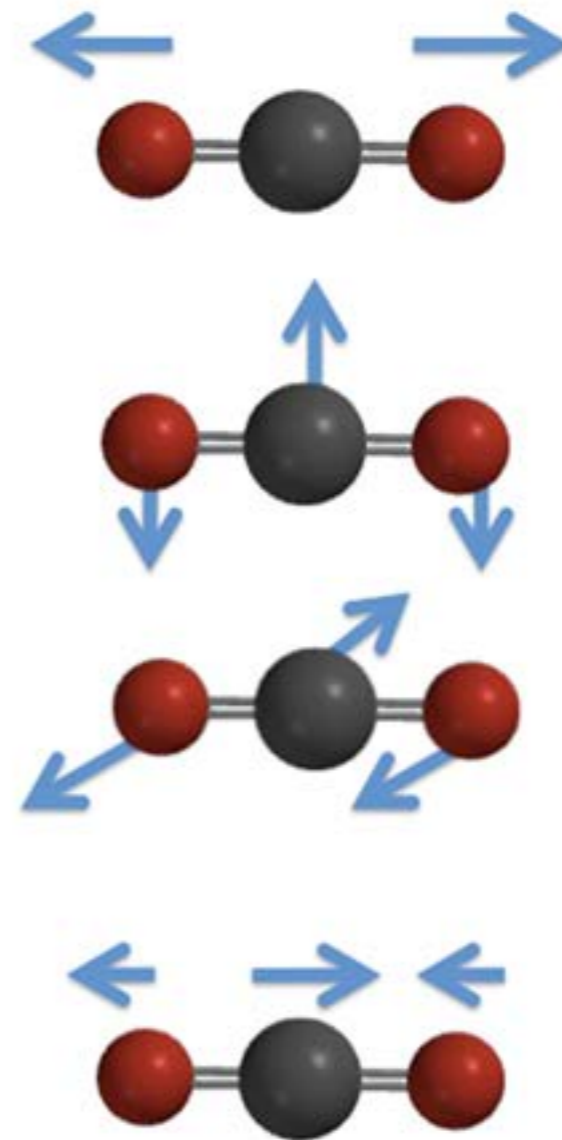
# The equipartition of energy (vibration)



พลังงานรวมของการสั่นเกิดจากพลังงานศักย์ กับพลังงานจลน์ ซึ่งถ้าเป็นโมเลกุลอะตอมคู่จะเกิดการสั่นได้ในทิศทางขนานกับแกนของโมเลกุล



โมเลกุลอะตอมคู่



โมเลกุลอะตอมสามแบบเรียงตัว

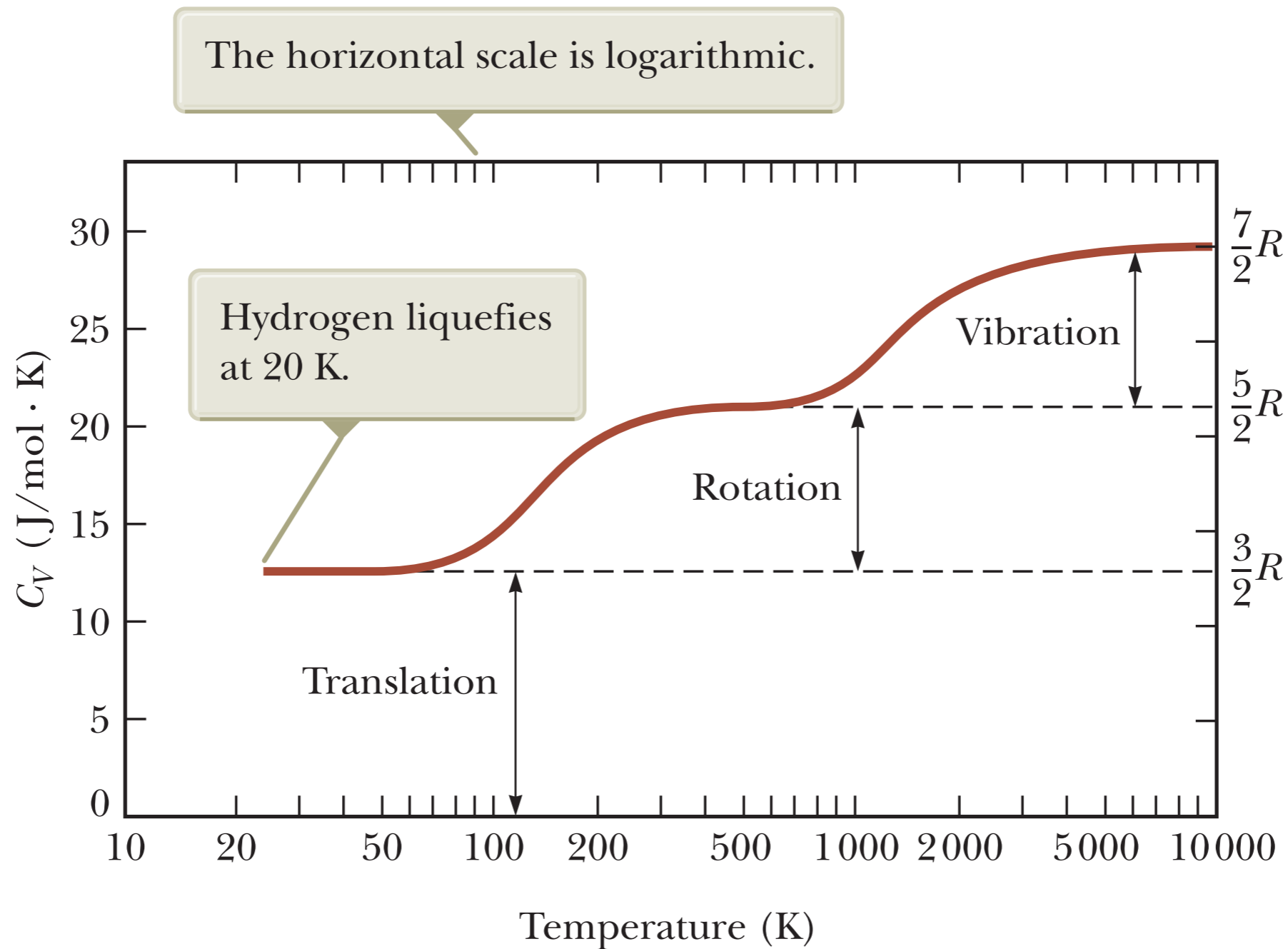
# The equipartition of energy



	Monatomic	Linear molecules	Non-linear molecules	Energy multiplication
การเลื่อนตำแหน่ง	3	3	3	$\frac{1}{2}k_B T$
การหมุน	0	2	3	$\frac{1}{2}k_B T$
การสั่น	0	$3N-5$	$3N-6$	$k_B T$

ลองพิจารณาน้ำ (H<sub>2</sub>O)

# The equipartition of energy



ในระบบที่มีอุณหภูมิต่ำ พลังงานภายในของก๊าซจะขึ้นอยู่กับเคลื่อนตำแหน่งเสียเป็นส่วนใหญ่ พลังงานภายในจากการหมุนและการสั่นจะมีผลเมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงขึ้น



กฎของก๊าซ ในอุดมคติไม่สามารถที่จะนำมา ใช้กับก๊าซจริงได้ในทุกกรณี โดยเฉพาะในกรณีที่อุณหภูมิลดลงต่ำ ใกล้จุดกลั่นตัว หรือความหนาแน่นของก๊าซมีค่ามาก ๆ คุณสมบัติของก๊าซจริงจะต่างกับก๊าซ ในอุดมคติมาก

เหตุผลที่กฎของก๊าซอุดมคติไม่สามารถ ใช้ได้กับก๊าซจริงมีเหตุผลหลัก ๆ อยู่สองข้อคือ

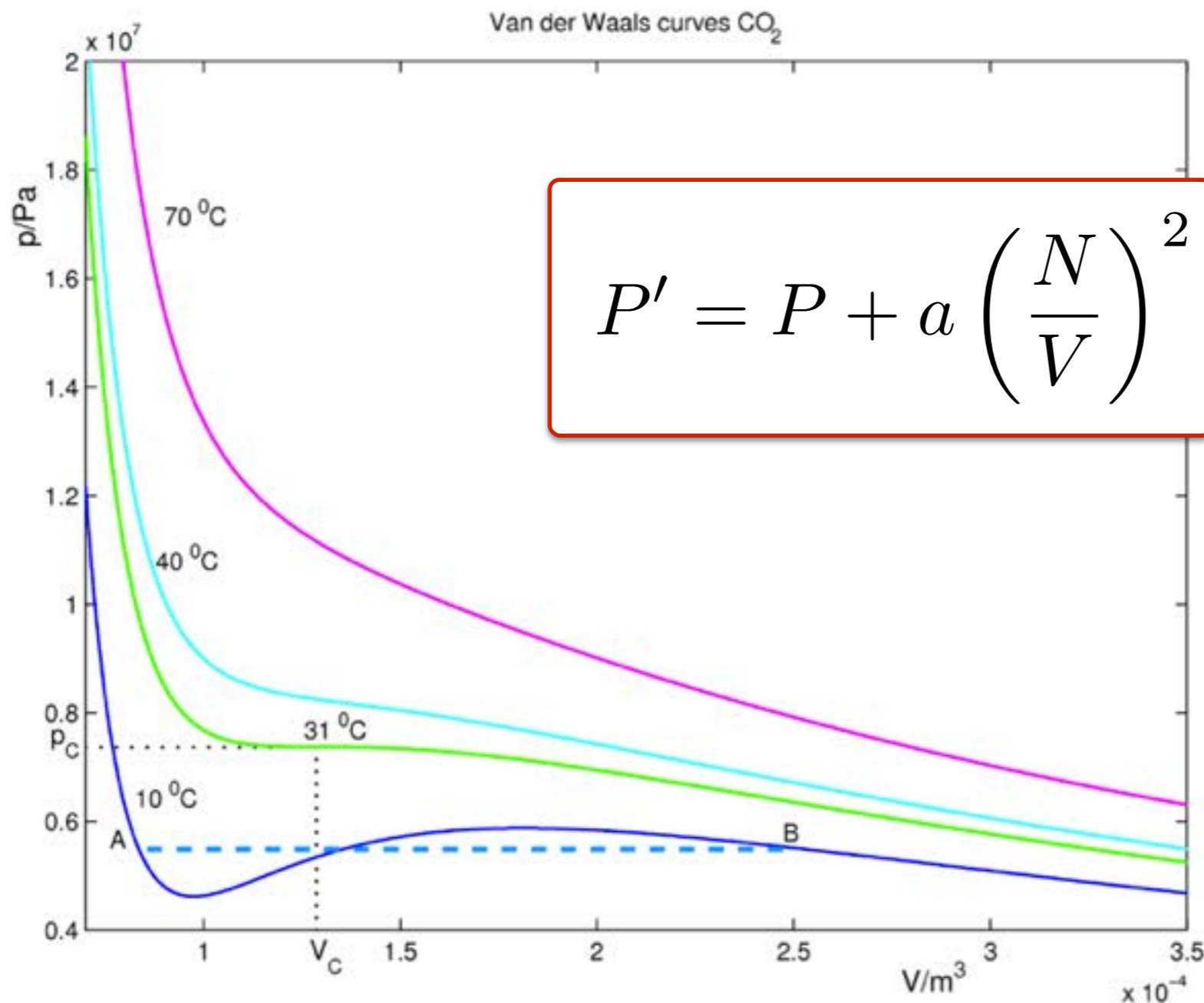
- (1) ก๊าซอุดมคติไม่มีแรงกระทำระหว่างกัน แต่ก๊าซจริงมีแรงทางไฟฟ้ากระทำระหว่างกัน
- (2) โมเลกุลของก๊าซมีขนาด ทำให้ปริมาตรที่อยู่ในสูตรของกฎของก๊าซ ไม่ใช่ปริมาตรจริง ๆ แต่รวมเอาปริมาตรของโมเลกุลของก๊าซเข้าไปด้วย



# Van der Waals equation



พิจารณาก๊าซ (หรือของไหล)  $n$  โมล ที่ความดัน  $P$  ปริมาตรภาชนะที่บรรจุ  
 ก๊าซ  $V$  ที่อุณหภูมิ  $T$  (เคลวิน)



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

$$V' = V - Nb$$

$$P'V' = Nk_B T$$

$$N = N_A n$$

Van der Waals equation

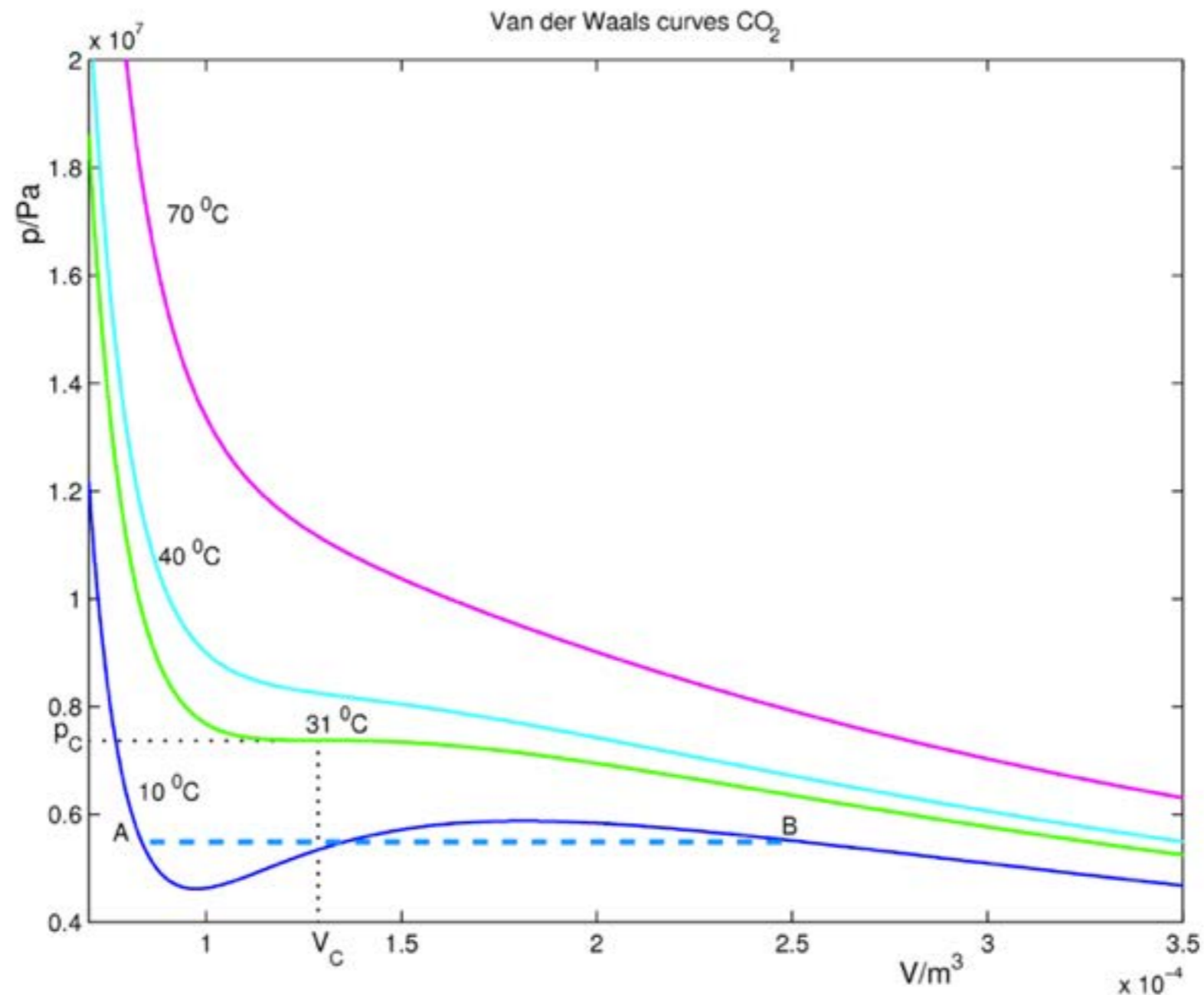
ถ้า  $N \ll V$  เราจะได้สมการ  
 ของก๊าซอุดมคติ

# Van der Waals equation



จัดรูปของสมการใหม่

$$PV^3 - N(k_B T + Pb)V^2 + N^2 aV - N^3 ab = 0$$





# Van der Waals equation

$$V' = V - Nb$$

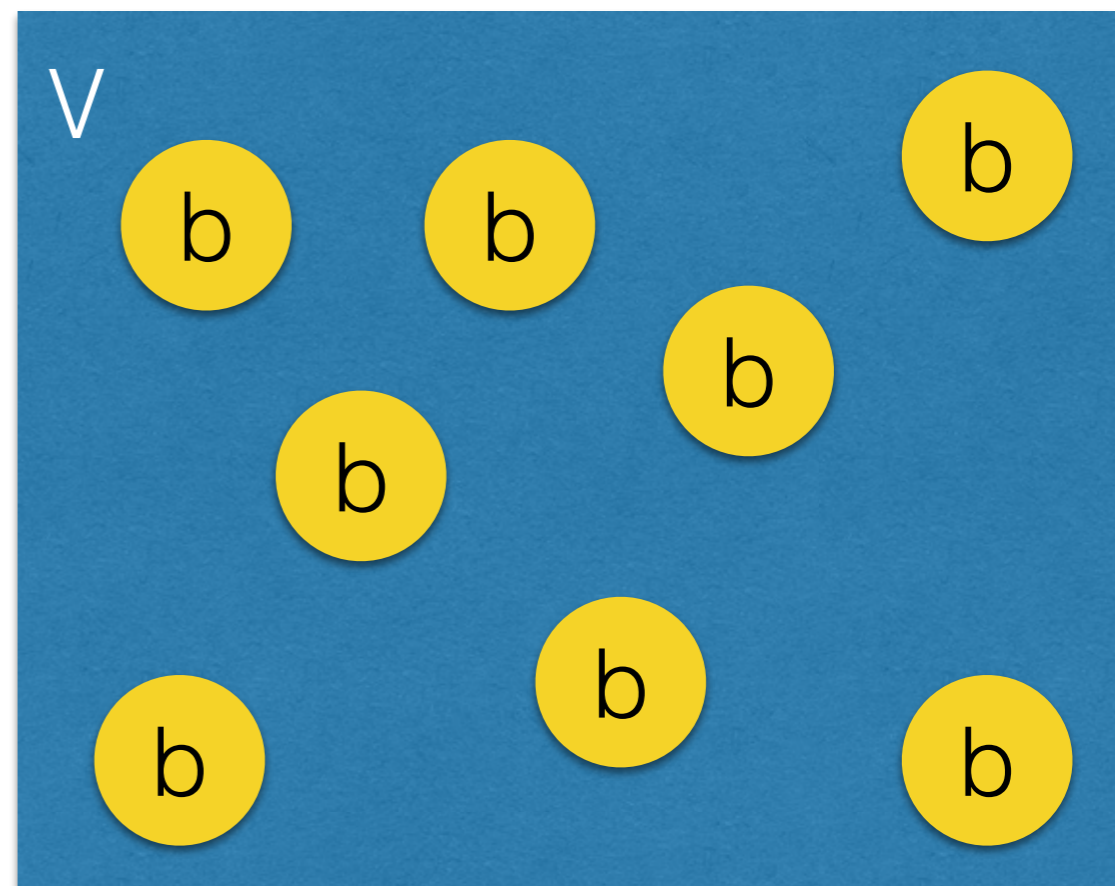
$a$  กับ  $b$  เป็น Empirical constants ขึ้นอยู่กับชนิดของก๊าซ

$$P'V' = Nk_B T$$

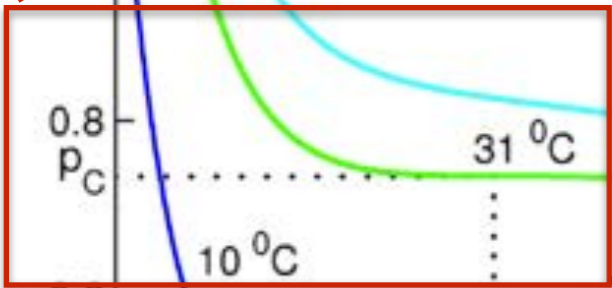
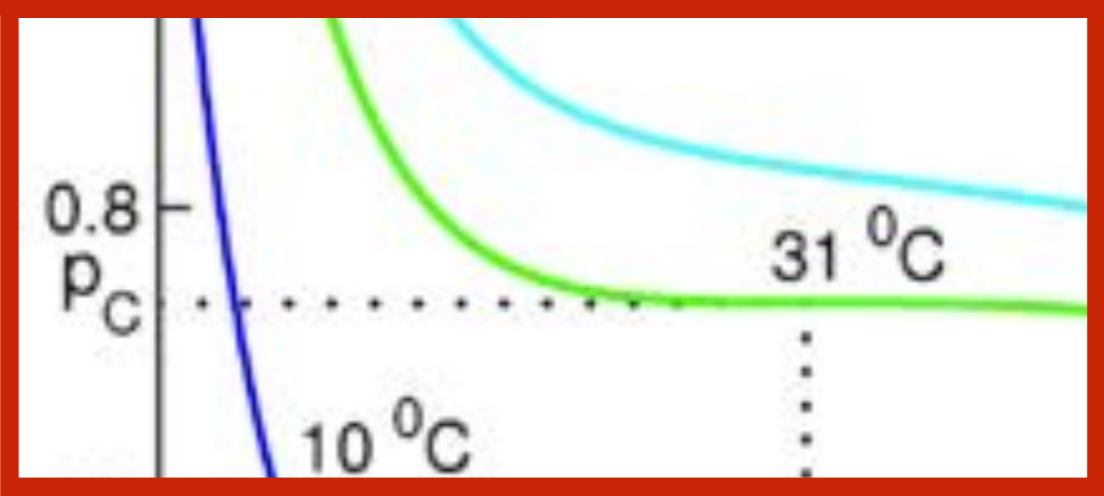
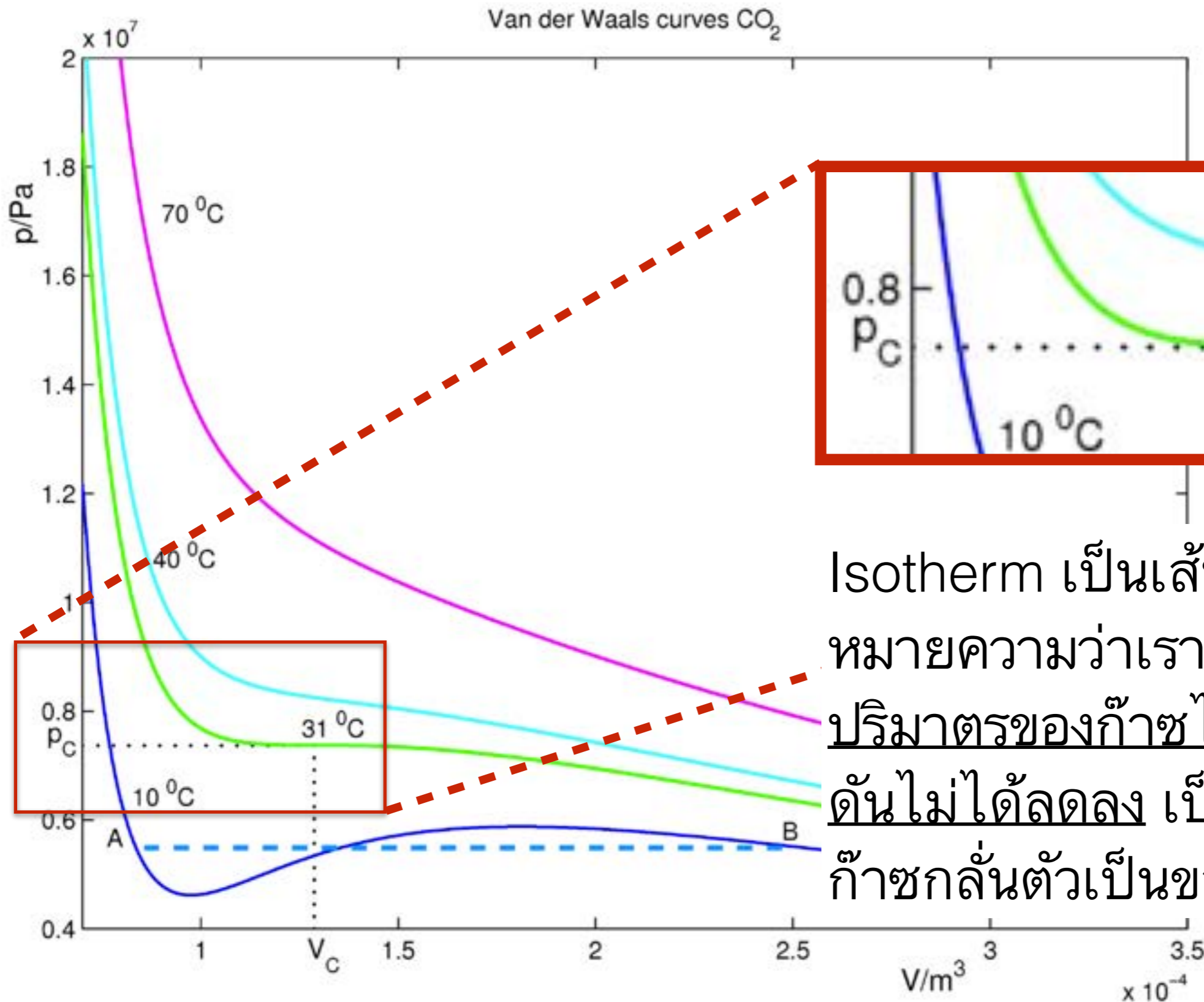
$b$  เป็นปริมาณที่แสดงถึงปริมาตรของก๊าซหนึ่งโมล

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

$a$  เป็นปริมาณที่ขึ้นอยู่กับแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ซึ่งจะลดความดันของระบบลงได้ โดยการ “ดึง” เอาโมเลกุลเข้าไว้ด้วยกัน ในขณะที่โมเลกุลเหล่านั้นกำลัง “ผลัก” ผนังของภาชนะบรรจุก๊าซ



# Van der Waals equation



Isotherm เป็นเส้นตรง  
หมายความว่าเราสามารถลด  
ปริมาตรของก๊าซได้ โดยที่ความ  
ดันไม่ได้ลดลง เป็นบริเวณที่  
ก๊าซกลั่นตัวเป็นของเหลว

# Van der Waals equation



จัดรูปของสมการ 
$$P = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$

“ลดปริมาตรของก๊าซได้ โดยที่ความดันไม่ได้ลดลง”

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_C} = -\frac{Nk_B T_C}{(V_C - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V_C^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_C} = -\frac{2Nk_B T_C}{(V_C - Nb)^3} + \frac{6aN^2}{V_C^4} = 0$$

จับสมการทั้งสองหารกันจะได้ว่า

$$b = \frac{V_C}{3N}, \quad a = \frac{9V_C k_B T}{8N}$$
$$T_C = \frac{8a}{27bk_B}, \quad P_C = \frac{a}{27b^2}$$

ซึ่งเราสามารถวัดได้จากการทดลอง

# Distribution of molecular speeds



จากที่ได้เรียนมาก่อนหน้านี้

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

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

ตารางแสดง  $v_{rms}$  ของก๊าซบางชนิดที่อุณหภูมิห้อง

**Table 21.1** Some Root-Mean-Square (rms) Speeds

Gas	Molar Mass (g/mol)	$v_{rms}$ at 20°C (m/s)	Gas	Molar Mass (g/mol)	$v_{rms}$ at 20°C (m/s)
H <sub>2</sub>	2.02	1902	NO	30.0	494
He	4.00	1352	O <sub>2</sub>	32.0	478
H <sub>2</sub> O	18.0	637	CO <sub>2</sub>	44.0	408
Ne	20.2	602	SO <sub>2</sub>	64.1	338
N <sub>2</sub> or CO	28.0	511			



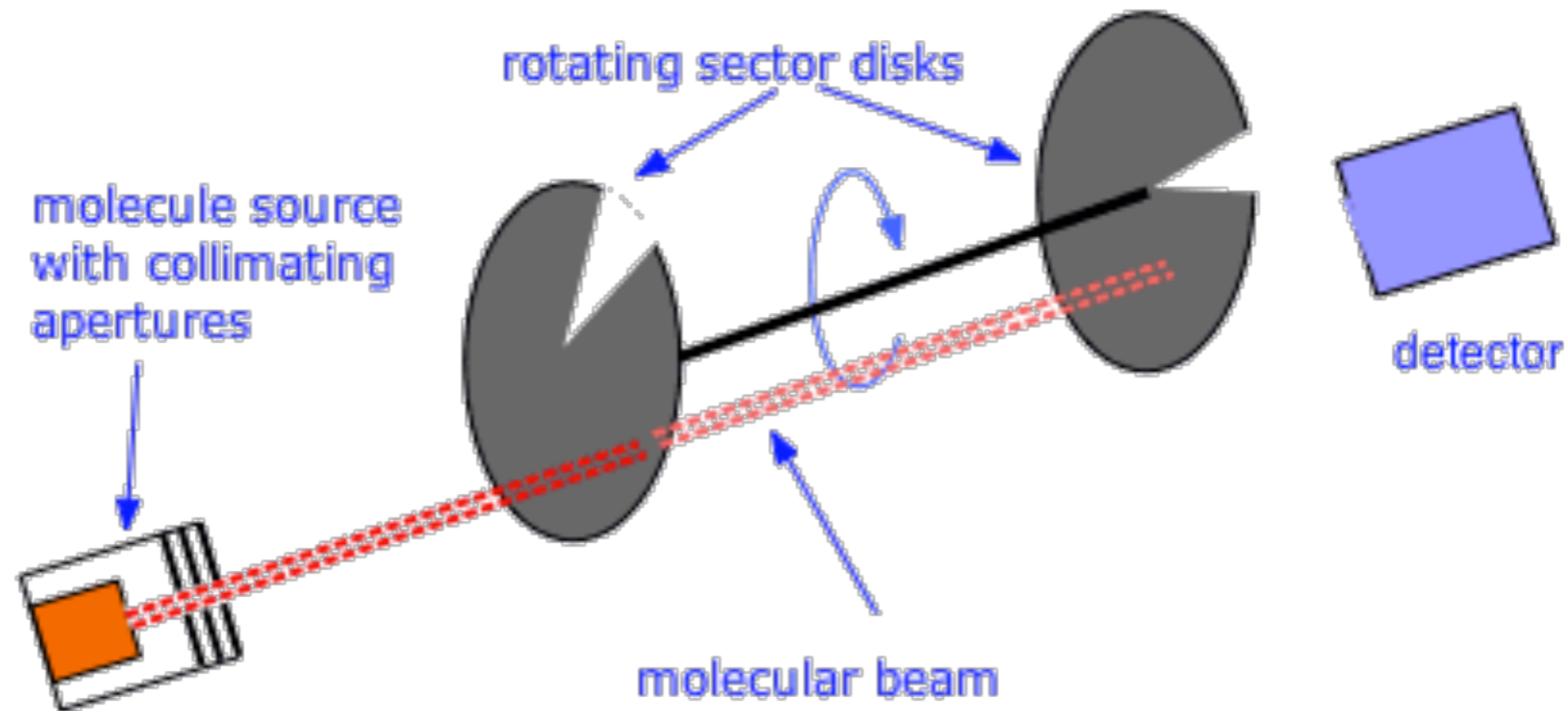
จงคำนวณหา

- (1) พลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่ของ โมเลกุลของก๊าซ ในอุดมคติที่ 27 องศาเซลเซียส
- (2) พลังงานรวมจากการเคลื่อนที่ของก๊าซ ในอุดมคติ 1 โมล
- (3)  $v_{rms}$  ของ โมเลกุลของก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิเดียวกัน

# Distribution of molecular speeds



ในความเป็นจริงแล้ว โมเลกุลของก๊าซไม่ได้มีความเร็วเหมือนกันหมด







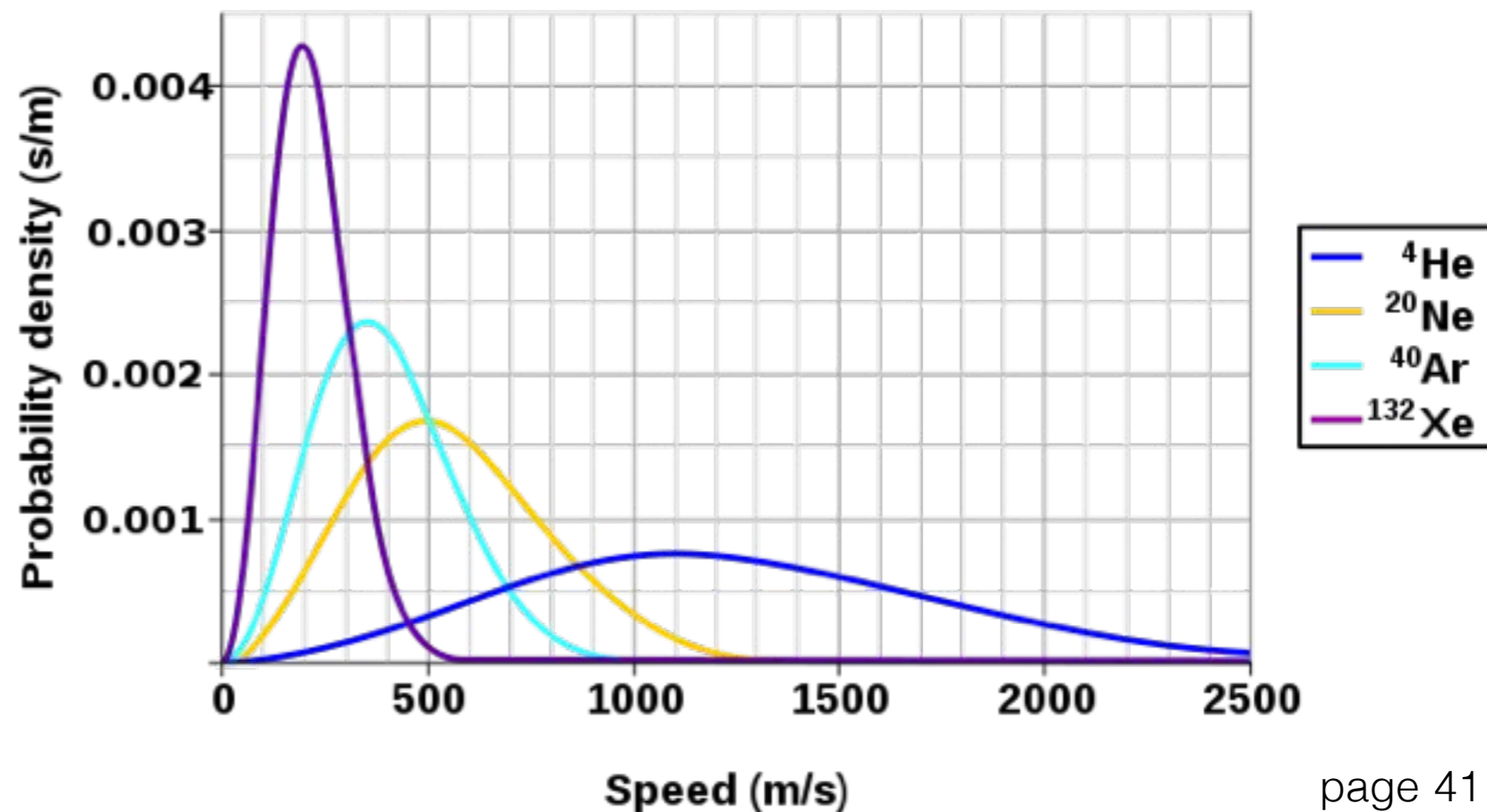
# Distribution of molecular speeds

ในปี ค.ศ. 1852 James Clerk Maxwell ได้เสนอวิธีการหาการแจกแจงความเร็วของโมเลกุลของก๊าซไว้ว่า

$$P(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

โดยที่  $M$  เป็นมวลต่อหนึ่งโมล (molar mass) ของก๊าซ

Maxwell-Boltzmann Molecular Speed Distribution for Noble Gases



# ตัวอย่าง

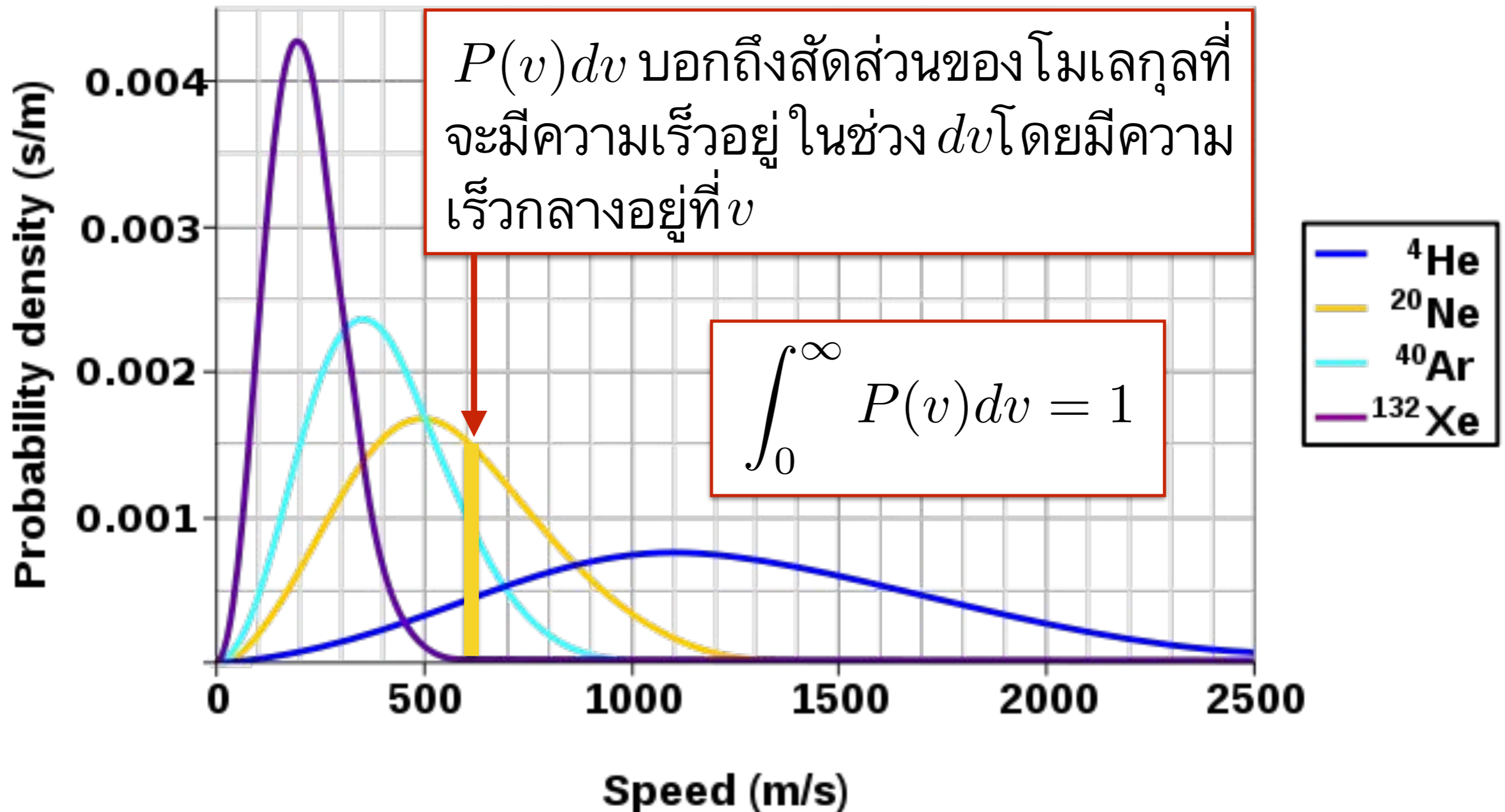


สำหรับก๊าซฮีเลียม จงหาเปอร์เซ็นต์ของโมเลกุลที่มีอัตราเร็ว ในช่วง 400 เมตรต่อวินาที ถึง 401 เมตรต่อวินาที ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส

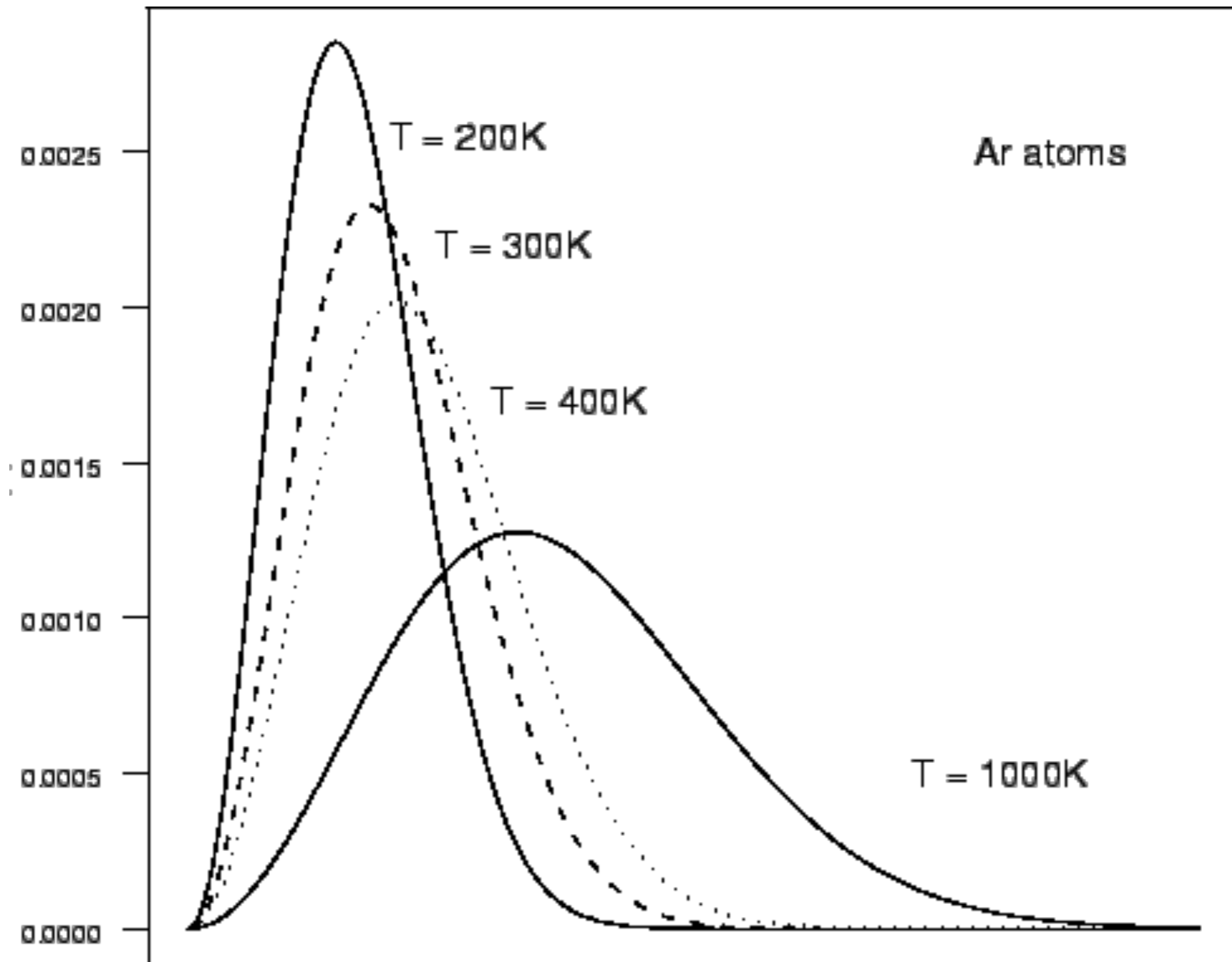
# Distribution of molecular speeds



## Maxwell-Boltzmann Molecular Speed Distribution for Noble Gases



# Distribution of molecular speeds



กราฟแสดงการแจกแจงอัตราเร็วของก๊าซอาร์กอนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

# Distribution of molecular speeds



**Table B.6** Gauss's Probability Integral and Other Definite Integrals

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$I_0 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\text{Gauss's probability integral})$$

$$I_1 = \int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

$$I_2 = \int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = -\frac{dI_0}{da} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

$$I_3 = \int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = -\frac{dI_1}{da} = \frac{1}{2a^2}$$

$$I_4 = \int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{d^2 I_0}{da^2} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$$

$$I_5 = \int_0^{\infty} x^5 e^{-ax^2} dx = \frac{d^2 I_1}{da^2} = \frac{1}{a^3}$$

⋮

$$I_{2n} = (-1)^n \frac{d^n}{da^n} I_0$$

$$I_{2n+1} = (-1)^n \frac{d^n}{da^n} I_1$$

# Distribution of molecular speeds



อัตราเร็วเฉลี่ยของก๊าซหาได้จาก

$$v_{avg} = \int_0^{\infty} vP(v)dv$$

$$\text{แทนค่า } P(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

$$\text{จะได้ว่า } v_{avg} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}}$$

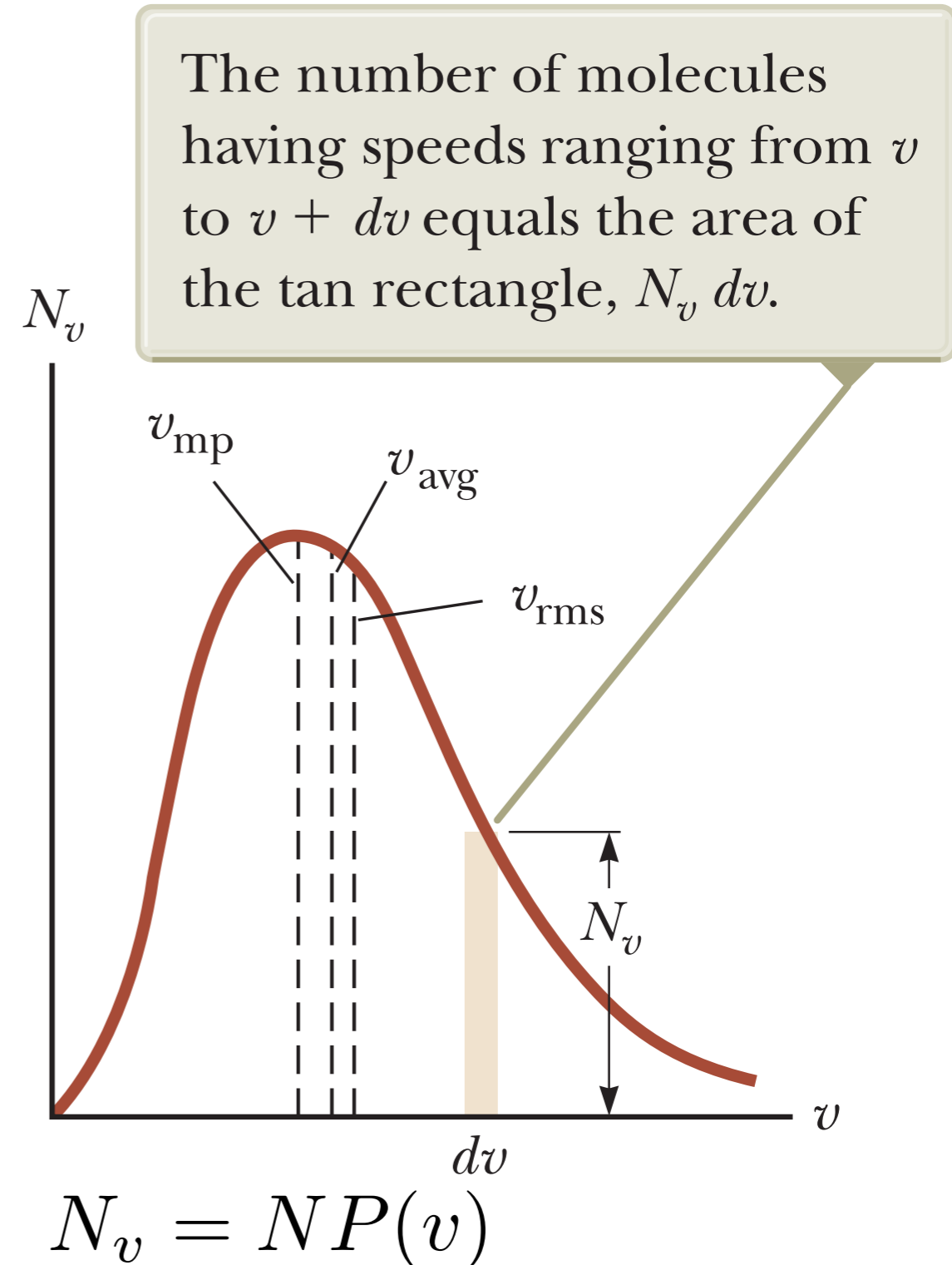
นิสิตสามารถหาอัตราเร็วเฉลี่ยกำลังสองของก๊าซได้หรือไม่

และ อัตราเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุด ของก๊าซหาได้จาก  $\frac{dP(v)}{dv} = 0$

# Distribution of molecular speeds



$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}} = 1.73 \sqrt{\frac{k_B T}{m_0}}$$
$$v_{avg} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}} = 1.60 \sqrt{\frac{k_B T}{m_0}}$$
$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}} = 1.41 \sqrt{\frac{k_B T}{m_0}}$$



# ตัวอย่าง



โมเลกุลของก๊าซ 9 โมเลกุลมีความเร็วเป็น 5.0, 8.0, 12.0, 12.0, 12.0, 14.0, 17.0, และ 20.0 m/s จงหา  $v_{avg}$ ,  $v_{rms}$ ,  $v_{mp}$



# ตัวอย่าง

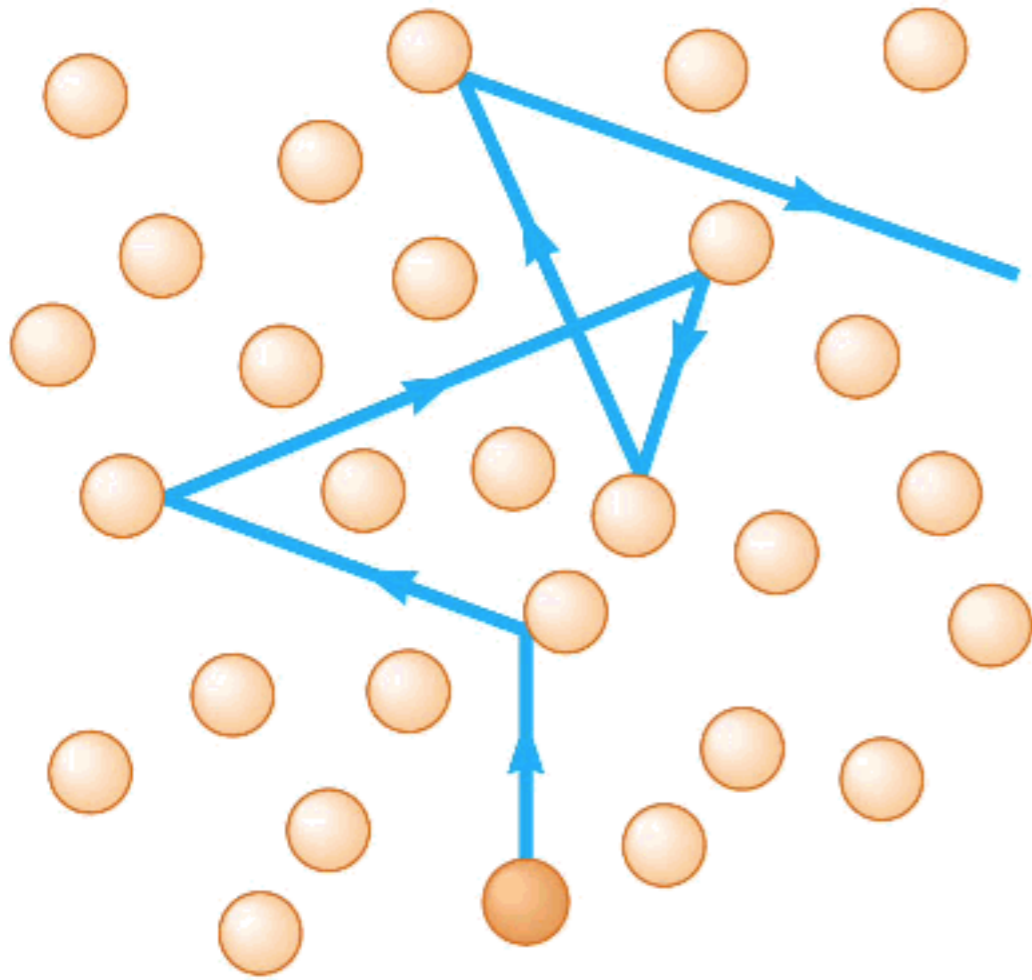


สำหรับก๊าซฮีเลียม 0.5 โมล ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส จงหา

(1)  $v_{avg}$ ,  $v_{rms}$ ,  $v_{mp}$

(2) จำนวนโมเลกุลที่มีความเร็วระหว่าง 400 เมตรต่อวินาที ถึง 401 เมตรต่อวินาที

# Mean free path



Mean free path (เส้นทางอิสระในการเคลื่อนที่) คือระยะทางเฉลี่ยที่โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้ก่อนที่จะชนกับโมเลกุลอื่น เราใช้สัญลักษณ์ว่า  $\lambda$

โดย 
$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 (N/V)}$$

เราจะเห็นได้ว่า Mean free path นั้นแปรผกผันกับ (1) ความหนาแน่นของโมเลกุล และ (2) เส้นผ่านศูนย์กลางกลางของโมเลกุล ยกกำลังสอง

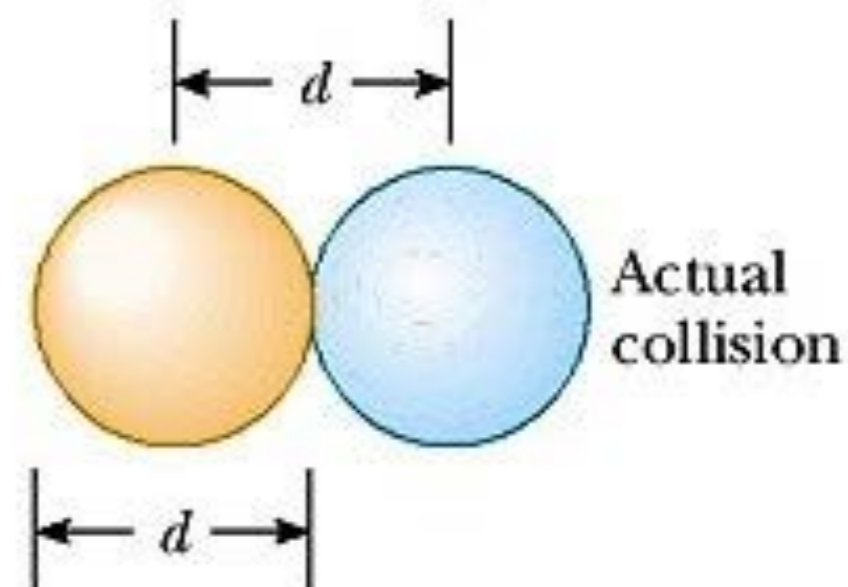


# Mean free path

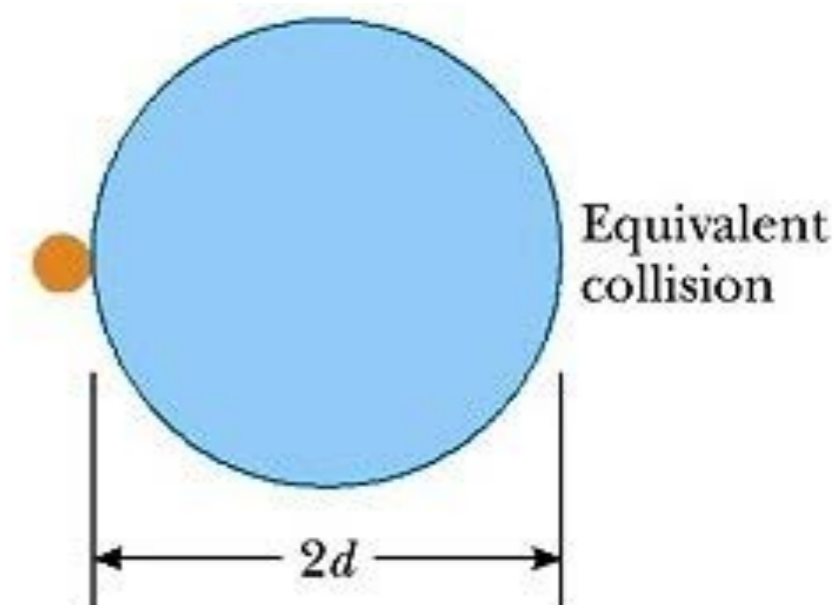
ในการพิสูจน์ความสัมพันธ์นี้ เราอาจจะพิจารณาการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของก๊าซเพียงโมเลกุลเดียว โดยสมมติว่าโมเลกุลอื่นหยุดนิ่ง และแต่ละโมเลกุลแทนด้วยทรงกลมรัศมี  $d/2$

(a) การชนกันของโมเลกุลคู่หนึ่ง ๆ จะเกิดขึ้นเมื่อศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสองอยู่ห่างกัน  $d$

(b) เราสามารถมองได้ว่าเป็นการชนของโมเลกุลทรงกลมรัศมี  $d$  กับโมเลกุลซึ่งมีลักษณะเป็นจุด จุดศูนย์กลางของทั้งคู่ก็อยู่ห่างเป็นระยะ  $d$

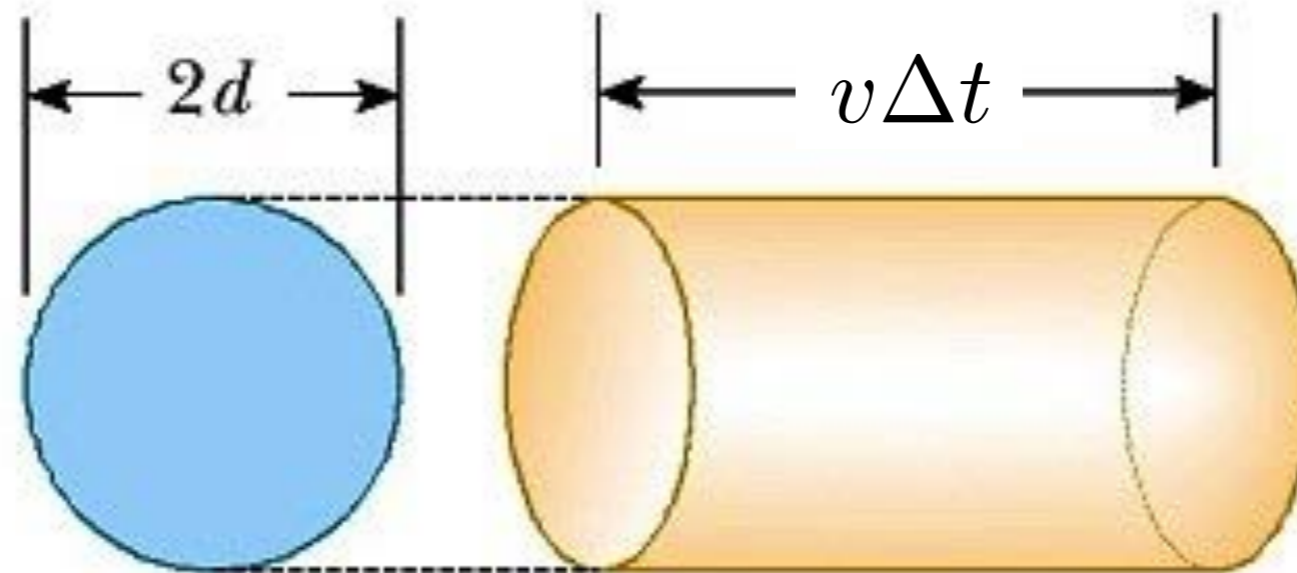


(a)



(b)

# Mean free path



ในช่วงเวลา  $\Delta t$  โมเลกุลทรงกลมของเราที่วิ่งด้วยความเร็วเฉลี่ย  $v$  ก็จะวิ่งกวาดไปเป็นทรงกระบอกที่มีปริมาตรเท่ากับ

$$\Delta V = (\pi d^2)(v\Delta t)$$

โมเลกุลอื่นใด ๆ (ที่เรามองเป็นจุดนี้) อยู่ในทรงกระบอกนี้ก็จะถูกชนทั้งหมด

# Mean free path



จำนวนครั้งของการชนระหว่างโมเลกุลของก๊าซจึมีค่าขึ้นอยู่กับจำนวนโมเลกุลที่อยู่ในปริมาตร  $\Delta V$  โดยถ้าเราให้  $N/V$  เป็นจำนวนโมเลกุลต่อปริมาตร จะได้ว่าจำนวนโมเลกุลทั้งหมดในปริมาตร  $\Delta V$  คือ

$$\frac{N}{V} (\pi d^2) (v \Delta t)$$

ซึ่งค่า mean free path สามารถคำนวณได้จากระยะทางที่โมเลกุลวิ่งไปได้ในช่วงเวลา  $\Delta t$ หารด้วยจำนวนครั้งที่เกิดการชนในช่วงเวลา  $\Delta t$

$$\lambda = \frac{v \Delta t}{\frac{N}{V} (\pi d^2) (v \Delta t)} = \frac{1}{\pi d^2 \frac{N}{V}}$$

แต่ในการพิจารณาเราสมมติให้โมเลกุลอื่น ๆ หยุดนิ่ง ซึ่งในความเป็นจริงแล้วทุก ๆ โมเลกุลมีการเคลื่อนที่ เมื่อคำนึงถึงส่วนนี้ด้วยเราจะได้ mean free path ตามสูตรที่กล่าวมาตอนแรก

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 (N/V)}$$



- จงหา
- (1) Mean free path ของโมเลกุลก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 K และมีความดันหนึ่งบรรยากาศ โดยสมมติว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลเท่ากับ 290 pm
  - (2) จากข้อ (1) สมมติว่าอัตราเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลออกซิเจนมีค่าเท่ากับ 450 เมตรต่อวินาที จงคำนวณหาระยะเวลาโดยเฉลี่ยระหว่างการชนกันแต่ละครั้งของโมเลกุลก๊าซ
  - (3) จงหาอัตราการชนกัน(หรือความถี่การชนกัน)ของโมเลกุล