

บทที่ 6

แก๊ส

ในสภาวะปกติ น้ำเป็นสารชนิดหนึ่งที่สามารถดำรงอยู่ได้ทั้ง 3 สถานะคือ ของแข็ง (น้ำแข็ง) ของเหลว (น้ำ) และแก๊ส (ไอน้ำ) ซึ่งน้ำทั้ง 3 สถานะ จะมีสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกัน สารที่อยู่รอบตัวเราบางชนิดสามารถดำรงอยู่ได้ในสถานะใดสถานะหนึ่งเท่านั้น เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และ คาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งอยู่ในสถานะแก๊ส เป็นต้น ในบทนี้จะได้เรียนรู้เกี่ยวกับสมบัติของแก๊สในแง่มุมต่าง ๆ เช่น สมบัติทางกายภาพ สมบัติของแก๊สตามกฎของบอยล์ กฎของชาร์ล กฎของเกย์-ลูสแซก และกฎการรวมแก๊ส ตลอดจนทฤษฎีจลน์ของโมเลกุล การแพร่ของแก๊สตามกฎของเกรแฮม และพฤติกรรมของแก๊สจริง ซึ่งมีรายละเอียดต่อไปนี้

6.1 สมบัติทั่วไปของแก๊ส

สารที่อยู่ในสถานะแก๊ส จะเกิดมาจากของเหลว หรือของแข็งของสารนั้น ที่เปลี่ยนสถานะโดยไม่มีการสลายตัว ซึ่งอนุภาคของแก๊สจะอยู่ห่างกันมากกว่าของแข็งและของเหลว หรือมีความหนาแน่นต่ำกว่าโดยอนุภาคมีการเคลื่อนที่อยู่ตลอดเวลาอย่างไร้ระเบียบ แรงดึงดูดระหว่างอนุภาคมีค่าน้อยมาก ทำให้รูปร่างและปริมาตรของแก๊สเปลี่ยนแปลงไปตามภาชนะที่บรรจุ นอกจากนี้ ความดัน และอุณหภูมิ จะมีผลต่อสมบัติของแก๊สมากกว่าของแข็งและของเหลว

ความดัน (pressure, P) ของแก๊สเกิดจากแรงดันของแก๊สที่เกิดจากการชนกันระหว่างอนุภาคของแก๊ส กับ ผนังภาชนะ ซึ่งเป็นแรงกระทำต่อหน่วยพื้นที่ในทิศทางตั้งฉากกับแรงที่กระทำ เครื่องมือที่ใช้วัดความดัน ได้แก่ บารอมิเตอร์ (barometer) และหน่วยที่ใช้ได้แก่ นิวตันต่อตารางเมตร ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$) ไคน์ต่อตารางเซนติเมตร ($\text{dyne}\cdot\text{cm}^{-2}$) บรรยากาศ (atm) ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (psi) บาร์ (bar) ทอร์ (torr) และ มิลลิเมตรของปรอท (mmHg) เป็นต้น

$$\begin{aligned}
\text{เมื่อ } 1 \text{ atm} &= 1.013 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2} \text{ (Pa)} \\
&= 1.013 \times 10^6 \text{ dyne.cm}^{-2} \\
&= 14.7 \text{ psi} \\
&= 760 \text{ torr} \\
&= 760 \text{ mmHg}
\end{aligned}$$

ปริมาตร (volume, V) ของแก๊สใด ๆ จะมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของภาชนะที่บรรจุเสมอ โดยหน่วยที่ใช้วัดปริมาตรของแก๊ส ได้แก่ ลิตร (L) ลูกบาศก์เดซิเมตร (dm³) มิลลิลิตร (mL) หรือลูกบาศก์เซนติเมตร (cm³) เป็นต้น

ในการวัดอุณหภูมิ (temperature, T) ของแก๊ส อาจจะใช้เครื่องมือที่ใช้วัดอุณหภูมิ ได้แก่ เทอร์มอมิเตอร์ และไพโรมิเตอร์ หน่วยที่ใช้ได้แก่ องศาเซลเซียส (°C) องศาฟาเรนไฮต์ (°F) องศาโรเมอร์ (°R) และ เคลวิน (K)

$$\text{เมื่อ } \frac{C}{5} = \frac{R}{4} = \frac{F-32}{9} \quad \text{และ } K = 273.15 + ^\circ\text{C}$$

ข้อกำหนดของ อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (standard temperature and pressure หรือ STP) ของแก๊ส อุณหภูมิจะอยู่ที่ 0 °C หรือ 273.15 K สำหรับความดันมาตรฐาน จะเป็นความดันเฉลี่ยของบรรยากาศที่ระดับน้ำทะเล ที่ 0°C ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1 บรรยากาศ หรือ 760 mmHg

6.2 กฎของบอยล์

โรเบิร์ต บอยล์ (Robert Boyle) นักเคมีชาวอังกฤษ ได้ศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของแก๊ส ในปี ค.ศ.1662 บอยล์ ได้ตั้งเป็นกฎที่เรียกว่า กฎของบอยล์ (Boyle's law) ขึ้น ซึ่ง กล่าวว่า “ที่อุณหภูมิคงที่ แก๊สจำนวนหนึ่ง ปริมาตรของแก๊ส จะแปรผกผัน กับ ความดัน” ซึ่งกำหนดให้ n T V และ P แทน จำนวนโมล อุณหภูมิ ปริมาตร และความดัน ตามลำดับ สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ว่า

$$V \propto \frac{1}{P} \quad (\text{เมื่อ } T \text{ และ } n \text{ คงตัว})$$

เมื่อ k เป็นค่าคงตัว จะได้ว่า

$$V = \frac{k}{P}$$

เพราะฉะนั้น

$$PV = k$$

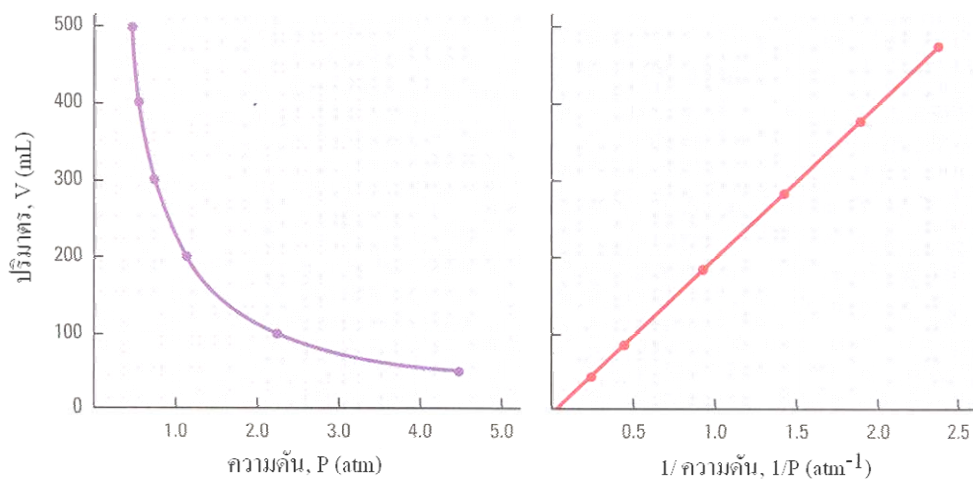
ดังนั้น ที่อุณหภูมิคงที่ แก๊สจำนวนหนึ่งถูกบรรจุอยู่ในกระบอกสูบ ซึ่งมีปริมาตร V_1 และความดัน P_1 เมื่อความดันเพิ่มขึ้นเป็น P_2 จะทำให้ปริมาตรลดลงเป็น V_2 จะเขียนได้ว่า

$$P_1V_1 = k \quad \text{และ} \quad P_2V_2 = k$$

เพราะฉะนั้น

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad \dots(6.1)$$

จากกฎของบอยล์นี้ เมื่อเรานำไปเขียนเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาตรและความดันจะได้ดังภาพที่ 6.1



ภาพที่ 6.1 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรกับความดัน
ที่ T คง (Chang, 1998, p. 162)

ณ อุณหภูมิและจำนวนโมลคงตัว แก๊สโดยทั่วไป ๆ หรือ แก๊สจริง (real gas) เช่น แก๊สไนโตรเจน แก๊สออกซิเจน ผลคูณระหว่าง P กับ V จะมีค่าไม่คงตัว ซึ่งจะไม่สอดคล้องกับกฎของบอยล์ โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำกับที่ความดันสูง ๆ แต่จะสอดคล้องกับกฎของบอยล์ ที่อุณหภูมิสูง ๆ และที่ความดันต่ำ ๆ ดังนั้นแก๊สที่มีพฤติกรรมตามกฎของบอยล์จึงเป็นพฤติกรรมในทางอุดมคติ เรียกแก๊สที่มีพฤติกรรมเป็นไปตามกฎของบอยล์ ว่า แก๊สอุดมคติ (ideal gas)

ตัวอย่างที่ 6.1 แก๊สชนิดหนึ่งปริมาตร 350 cm^3 ในความกดดัน 0.92 atm อุณหภูมิ 21°C

จงหาปริมาตรของ แก๊สนี้ที่ความดัน 1.4 atm อุณหภูมิคงตัว

วิธีทำ จากกฎของบอยล์

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

แทนค่า

$$(0.92 \text{ atm}) (350 \text{ cm}^3) = (1.4 \text{ atm}) V_2$$

$$V_2 = \frac{(0.92 \text{ atm}) (350 \text{ cm}^3)}{(1.4 \text{ atm})}$$

$$\therefore \text{แก๊สนี้มีปริมาตร} = 230 \text{ cm}^3$$

6.3 กฎของชาร์ล

ชาร์ล (J. A. Charles) นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส ได้พบความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของแก๊ส กับ อุณหภูมิ โดยในปี ค.ศ.1787 ได้ตั้งเป็นกฎของชาร์ล (Charles, s law) โดยกล่าวไว้ว่า “เมื่อความดัน และจำนวนโมลของแก๊สคงตัว ปริมาตรของแก๊สจะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)” โดยถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น จาก 0 เป็น 1°C ปริมาตรของแก๊สจะเพิ่มขึ้น $\frac{1}{273}$ เท่าของปริมาตรเดิม สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ว่า

$$V \propto T \quad (\text{เมื่อ } P \text{ และ } n \text{ คงตัว})$$

เมื่อ k เป็นค่าคงตัว จะได้ว่า

$$V = k \cdot T$$

จะได้ว่า

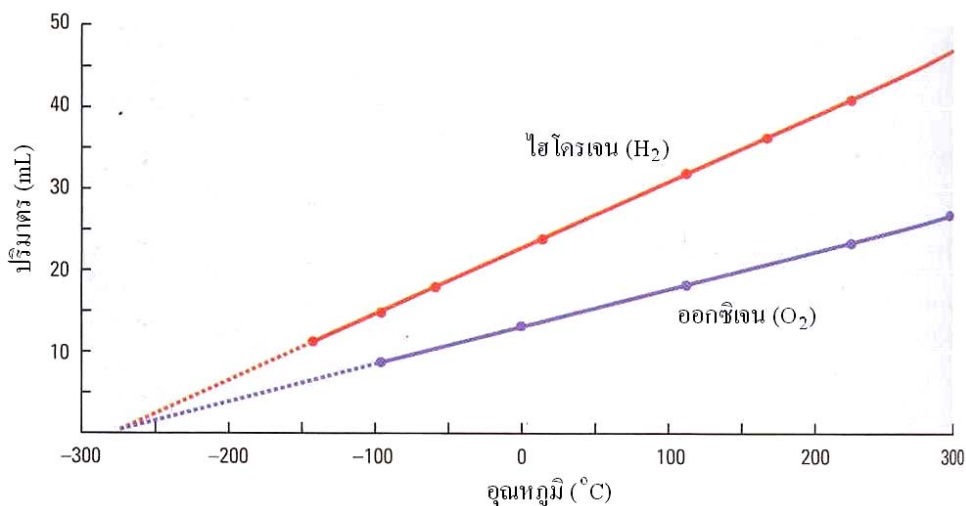
$$\frac{V}{T} = k$$

ดังนั้น เมื่อแก๊สใด ที่มีปริมาตร V_1 อุณหภูมิ T_1 เมื่อปริมาตรลดลงเป็น V_2 อุณหภูมิจะลดลงเป็น T_2 ที่ความดัน ดังภาพที่ 6.2 และจำนวนโมลของแก๊สคงตัว สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ว่า

$$\frac{V_1}{T_1} = k \quad \text{และ} \quad \frac{V_2}{T_2} = k$$

จะได้ว่า

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \dots(6.2)$$



ภาพที่ 6.2 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรกับอุณหภูมิ
ที่மா (Kotz, Treichel & Harman, 2003, p. 478)

จากกราฟจะเห็นว่า ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตร กับ อุณหภูมิของแก๊ส เป็นสัดส่วนโดยตรง ซึ่งเมื่อลากเส้นตรงมาตัดกับเส้นแกนอุณหภูมิ จะพบว่าทุกเส้นจะตัดตรงจุดเดียวกันที่อุณหภูมิ $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงว่าที่จุดนี้ แก๊สทุกชนิดจะมีปริมาตรเป็นศูนย์ (ถ้าไม่ควบแน่น) เรียกอุณหภูมิต่ำสุดนี้ว่า เรียกว่า ศูนย์สัมบูรณ์ (absolute zero) และเรียกหน่วยอุณหภูมิใหม่นี้ว่า อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature) หรือ เคลวิน (Kelvin, K) โดยที่อุณหภูมิ $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ หรือ 0 K ปริมาตรของแก๊สทุกชนิดจะเป็นศูนย์ ซึ่งสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิเคลวิน และเซลเซียส ได้ $K = t(^{\circ}\text{C}) + 273$

ตัวอย่างที่ 6.2 แก๊สปริมาตร 79.5 cm^3 ที่ $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ แก๊สนี้จะมีปริมาตรเท่าใดที่ $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

วิธีทำ จากกฎของชาร์ล

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

แทนค่า $\frac{(79.5\text{ cm}^3)}{318\text{ K}} = \frac{V_2}{273\text{ K}}$

$$V_2 = \frac{(79.5\text{ cm}^3)(273\text{ K})}{318\text{ K}}$$

\therefore แก๊สนี้มีปริมาตร $= 68.3\text{ cm}^3$

6.4 กฎของเกย์-ลูสแซก

เกย์ ลูสแซก (Gay Lussac) ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของแก๊ส พบว่า เมื่อปริมาตร และจำนวน โมลของแก๊สคงตัว ความดันของแก๊สใด ๆ จะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ ซึ่งสามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$P \propto T \quad (\text{เมื่อ } V \text{ และ } n \text{ คงตัว})$$

เมื่อ k เป็นค่าคงตัว จะได้ว่า

$$P = k \cdot T$$

เพราะฉะนั้น

$$\frac{P}{T} = k$$

ดังนั้น เมื่อแก๊สใด ที่มีความดัน P_1 อุณหภูมิ T_1 เมื่อความดันเพิ่มเป็น P_2 อุณหภูมิจะลดลงเป็น T_2 ที่ปริมาตร และจำนวนโมลของแก๊สคงที่ สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ว่า

$$\frac{P_1}{T_1} = k \quad \text{และ} \quad \frac{P_2}{T_2} = k$$

เพราะฉะนั้น

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \dots(6.3)$$

ตัวอย่างที่ 6.3 ถ้ายรรจุแก๊สออกซิเจน 10 ลิตร ความดัน 50 atm ที่อุณหภูมิ 25°C ลงใน
ถังที่ทนความดันได้ 70 atm แล้วเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 38°C ถังจะระเบิดหรือไม่

วิธีทำ จากกฎของเกย์-ลุสแซก

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\text{แทนค่า} \quad \frac{50 \text{ atm}}{298 \text{ K}} = \frac{P_2}{311 \text{ K}}$$

$$P_2 = \frac{(50 \text{ atm}) (311 \text{ K})}{298 \text{ K}}$$

$$\therefore \text{แก๊สนี้จะมีความดัน} = 52 \text{ atm}$$

เนื่องจากความดันของถังที่ทนได้ 70 atm สูงกว่าความดันของแก๊ส ดังนั้น ถังจึง
ไม่ระเบิด

6.5 กฎการรวมแก๊ส

จาก กฎของบอยล์ ชาร์ล และ เกย์-ลูสแซก ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาตร ความดัน และอุณหภูมิของแก๊ส ไว้ตามลำดับดังนี้

$$V \propto \frac{1}{P} \quad (\text{เมื่อ } T \text{ และ } n \text{ คงตัว})$$

$$V \propto T \quad (\text{เมื่อ } P \text{ และ } n \text{ คงตัว})$$

$$P \propto T \quad (\text{เมื่อ } V \text{ และ } n \text{ คงตัว})$$

ซึ่งเมื่อรวมความสัมพันธ์ของกฎทั้งสาม เข้าด้วยกันจะได้ว่า

$$V \propto \frac{T}{P} \quad (\text{เมื่อ } n \text{ คงตัว})$$

เมื่อ k เป็นค่าคงตัว จะได้ว่า

$$\frac{PV}{T} = k \quad (\text{เมื่อ } n \text{ คงตัว})$$

ดังนั้น ก่อนการเปลี่ยนแปลง ถ้าแก๊สใด ๆ มีความดัน (P_1) ปริมาตร (V_1) และอุณหภูมิ (T_1) แล้วเกิดการเปลี่ยนแปลง มีความดัน (P_2) ปริมาตร (V_2) และอุณหภูมิ (T_2) โดยกฎการรวมแก๊ส (combined gas law) สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \dots(6.4)$$

ตัวอย่างที่ 6.4 ลูกโป่งใบหนึ่งอยู่ใต้น้ำที่มีความดัน 6.4 atm อุณหภูมิ 8°C บรรจุแก๊สชนิดหนึ่งมีปริมาตร 2.1 mL จะมีปริมาตรเท่าใด เมื่อลูกโป่งใบนี้ลอยขึ้นมาบนอากาศเหนือ น้ำที่มีความดัน 1 atm อุณหภูมิ 25°C

วิธีทำ จากกฎรวมแก๊ส

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

แทนค่า $\frac{6.4 \text{ atm} \times 2.1 \text{ mL}}{281 \text{ K}} = \frac{1 \text{ atm} \times V_2}{298 \text{ K}}$

$$V_2 = \frac{6.4 \text{ atm} \times 2.1 \text{ mL} \times 298 \text{ K}}{281 \text{ K} \times 1 \text{ atm}}$$

∴ ลูกโป่งใบนี้จะมีปริมาตร = 14 mL

6.6 กฎของแก๊สอุดมคติ

จากกฎการรวมแก๊ส

$$\frac{P V}{T} = k \quad (\text{เมื่อ } n \text{ คงตัว})$$

เมื่อ k เป็นค่าคงตัว ในกรณีที่แก๊สที่มีจำนวนโมลใด ๆ (n) ตามที่กำหนดให้ จึงเขียนความสัมพันธ์ใหม่ได้ว่า

$$\frac{P V}{T} = nR$$

หรือ $P V = nRT \quad \dots(6.5)$

เมื่อ n เป็นจำนวนโมลของแก๊ส และให้ R เป็นค่าคงตัวของแก๊สใด ๆ ซึ่งแก๊สใด ๆ ที่มีจำนวน 1 โมล อุณหภูมิ 0°C และที่ความดัน 1 บรรยากาศ จะมีปริมาตร 22.4 ลิตร ทำให้สามารถคำนวณหาค่า R ได้ดังนี้

$$R = \frac{(1 \text{ atm})(22.4 \text{ L})}{(273 \text{ K})(1 \text{ mol})} = 0.08206 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

แก๊สอุดมคติ จะเป็นแก๊ส ซึ่งจะมีสมบัติเป็นไปตามกฎของแก๊สทุกประการ ทุกอุณหภูมิและความดัน ส่วนแก๊สจริงจะไม่สอดคล้องกับกฎของแก๊ส และจะเบี่ยงเบนอย่างชัดเจน ที่ความดันสูง ๆ และที่อุณหภูมิต่ำ ๆ

ตัวอย่างที่ 6.5 แก๊สชนิดหนึ่งมีจำนวนโมล 1.82 โมล ในภาชนะปริมาตร 5.43 ลิตร อุณหภูมิ

69.5°C จะมีความดันเท่าใด

วิธีทำ จากกฎแก๊สอุดมคติ

$$P V = nRT$$

แทนค่า $P \times 5.43L = 1.82 \text{ mol} \times 0.82 \text{ L.atm/K.mol} \times 342.5 \text{ K}$

$$P = \frac{1.82 \text{ mol} \times 0.82 \text{ L.atm/K.mol} \times 342.5 \text{ K}}{5.43L}$$

\therefore แก๊สนี้มีความดัน = 9.42 atm

6.7 ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส

ลูควิก โบลต์ซมานน์ (Eudwig Eduard Boltzmann) และเจมส์ เคลอร์ก แมกซ์เวลล์ (James Clerk Maxwell) นักฟิสิกส์ได้พยายามหาเหตุผลมาอธิบายว่าเหตุใดปริมาตรของแก๊สจึงเพิ่มขึ้นเมื่อได้รับความร้อน ซึ่งพบว่า การเคลื่อนที่ของโมเลกุลของแก๊สเกิดเป็นพลังงานชนิดหนึ่ง ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของวัตถุ ซึ่งเรียกว่า พลังงานจลน์ (kinetic energy, K.E.) ซึ่งทฤษฎีที่ใช้อธิบายพฤติกรรมของแก๊สได้ เรียกว่า ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส (the kinetic molecular theory of gas) หรือเรียกสั้น ๆ ว่า ทฤษฎีจลน์ของแก๊ส โดยมีสมมติฐานสำคัญดังนี้

6.7.1 แก๊สประกอบด้วยโมเลกุลที่มีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับช่องว่างระหว่างโมเลกุล

6.7.2 โมเลกุลของแก๊สมีการเคลื่อนที่ตลอดเวลาอย่างไม่เป็นระเบียบด้วยความเร็วแบบสุ่ม และทุกทิศทางที่จะเป็นไปได้

6.7.3 ระหว่างโมเลกุลของแก๊สจะไม่มีแรงดึงดูดและแรงผลักต่อกัน

6.7.4 การชนกันของโมเลกุลจะเป็นแบบยืดหยุ่น ไม่มีการสูญเสียพลังงานจลน์ก่อนชนและหลังชน

6.7.5 พลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลของแก๊สจะเป็นสัดส่วนตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ของแก๊ส และเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ว่า

$$\text{K.E.} = \frac{1}{2} m \overline{u^2}$$

เมื่อ m เป็นมวลของแก๊ส และ u เป็นอัตราเร็วของโมเลกุล เรียก $\overline{u^2}$ ว่าค่าเฉลี่ยของกำลังสองของอัตราเร็วของทุกโมเลกุล ดังนี้

$$\overline{u^2} = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_N^2}{N}$$

เมื่อ N เป็นจำนวนโมเลกุลทั้งหมด

ในการแจกแจงความเร็วของโมเลกุลของแก๊ส สมมติให้โมเลกุลของแก๊ส 1 โมเลกุลเคลื่อนที่ในภาชนะปิด ซึ่งเป็นการเคลื่อนที่แบบไร้ระเบียบ ซึ่งเมื่ออุณหภูมียังคงตัว พลังงานจลน์เฉลี่ยและอัตราเร็วกำลังสองเฉลี่ยจะมีค่าคงตัวเสมอตลอดเวลา ได้ใช้สมการของแมกซ์เวลล์ในการวิเคราะห์พฤติกรรมของโมเลกุลในเชิงสถิติ เพื่อหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สที่เคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วที่กำหนดค่าหนึ่ง โดยสามารถแสดงเป็นกราฟแจกแจงอัตราเร็วโมเลกุลของแก๊สสมบูรณ์ใด ๆ ที่อุณหภูมิต่างกัน 2 ค่า จากภาพที่ 6.3 แสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิต่ำ โมเลกุลของแก๊สส่วนใหญ่ จะมีอัตราเร็วของโมเลกุลต่ำ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะเห็นว่าโมเลกุลที่มีอัตราเร็วของโมเลกุลสูงขึ้นมีจำนวนเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดัน (P) ปริมาตร (V) มวลต่อโมล (M) และ ค่าเฉลี่ยของกำลังสองของอัตราเร็วของโมเลกุล ($\overline{u^2}$) ได้ดังนี้

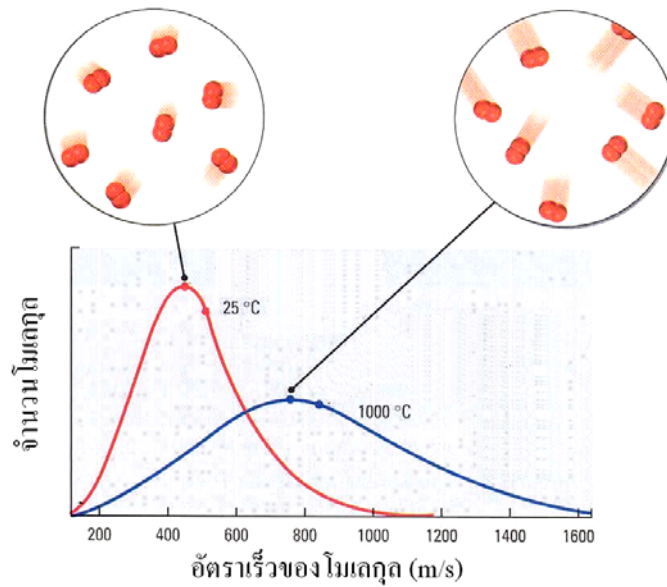
$$PV = \frac{1}{3} n M \overline{u^2}$$

ซึ่งเมื่อรวมเข้ากับสมการของแก๊สสมบูรณ์แบบ ($PV = nRT$) จะได้ว่า

$$\frac{1}{3} n M \overline{u^2} = nRT$$

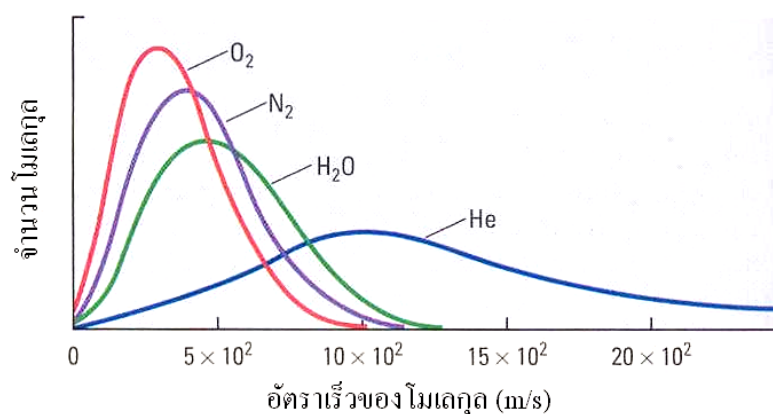
หรือ
$$\overline{u^2} = \frac{3RT}{M}$$

หรือ
$$\sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \dots(6.6)$$



ภาพที่ 6.3 อัตราเร็วของโมเลกุลของแก๊สตามวิธีของแมกซ์เวลล์
ที่มา (Kask & Rawn, 1993, p. 391)

เมื่อ $\sqrt{u^2}$ เป็นอัตราเร็วรากเฉลี่ยกำลังสอง (root mean square หรือ u_{rms}) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า u_{rms} ของแก๊สจะเพิ่มขึ้นตามรากที่สองของอุณหภูมิสัมบูรณ์ แต่จะลดลงเมื่อแก๊สมีมวลโมเลกุลมากขึ้น จากภาพที่ 6.4 แสดงให้เห็นว่า โมเลกุลส่วนใหญ่ของแก๊สออกซิเจนจะมีอัตราเร็วของโมเลกุล ต่ำกว่าของแก๊สฮีเลียม ซึ่งมีมวลโมเลกุลน้อยกว่า



ภาพที่ 6.4 ผลของมวลโมเลกุลของแก๊สบางชนิดต่ออัตราเร็วของโมเลกุลของแก๊ส
ที่มา (Petrucci, Harwood & Herring, 2002, p.202)

ตัวอย่างที่ 6.6 จงหาอัตราเร็วรากเฉลี่ยกำลังสอง (root mean square หรือ u_{rms}) ของ
แก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 25°C

วิธีทำ

$$\begin{aligned}
 \text{จาก } u_{\text{rms}} &= \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\
 &= \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol} \times 298 \text{ K}}{4.003 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}} \\
 &= \sqrt{1.8 \times 10^6 \text{ J/kg}} \\
 \text{เมื่อ } 1 \text{ J} &= 1 \text{ Kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2 \text{ จะได้ว่า} \\
 &= \sqrt{1.8 \times 10^6 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{kg}\cdot\text{s}^2} \\
 &= 1.36 \times 10^3 \text{ m/s}
 \end{aligned}$$

6.8 กฎของเกรแฮม

การแพร่ (diffusion) ของแก๊ส หมายถึง การที่โมเลกุลของแก๊สชนิดหนึ่ง เคลื่อนที่เข้าไปปะปนกับโมเลกุลของแก๊สอื่นอย่างช้า ๆ เช่น เปิดฝาขวดแอมโมเนียเข้มข้นไว้ที่มุมห้อง ถึงแม้ว่าจะไม่มีอากาศหมุนเวียนอยู่ในห้องก็ตาม ก็จะได้กลิ่นแอมโมเนียไปทั่วห้อง เนื่องจากโมเลกุลของแก๊สจะเคลื่อนที่แบบไร้ระเบียบและมีการชนกันนับครั้งไม่ถ้วน ดังนั้น จึงต้องใช้เวลานานระยะหนึ่ง การแพร่จึงจะสมบูรณ์ และเมื่อให้โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่ออกจากภาชนะที่โดยผ่านรูเล็ก ๆ จะเกิดกระบวนการที่เรียกว่า **การแพร่ผ่าน (effusion)** ซึ่งพบว่าอัตราเร็วในการแพร่ผ่านจะอยู่กับมวลโมเลกุลของแก๊ส

ในปี ค.ศ.1832 โทมัส เกรแฮม (Thomas Graham) นักเคมีชาวสก็อต ได้ตั้งกฎการแพร่ของเกรแฮม (Graham's law of diffusion) กล่าวว่า อัตราการแพร่ของแก๊สจะแปรผกผันกับรากที่สองของมวลต่อโมล เมื่ออุณหภูมิและความดันเดียวกัน ซึ่งเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad \dots(6.7)$$

จากสมการ (6.7) r_1 r_2 และ M_1 M_2 เป็นอัตราการแพร่และมวลต่อโมลของแก๊สชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าแก๊สที่มีมวลโมเลกุลต่ำ จะมีอัตราการแพร่ที่เร็วกว่า

จาก สมการ $PV = nRT$

จะได้ว่า $M = \frac{\rho RT}{P}$ หรือ $M = d \frac{RT}{P}$

เนื่องจากอัตราเร็วแพร่ผ่านของแก๊สจะเป็นสัดส่วนผกผันกับเวลาที่ใช้ในการแพร่ ทำให้สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ว่า

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \quad \dots(6.8)$$

จากสมการ (6.8) d_1 d_2 และ t_1 t_2 คือ ความหนาแน่นของแก๊สและเวลาที่ใช้ในการแพร่ของแก๊สชนิดที่ 1 และแก๊สชนิดที่ 2 ตามลำดับ

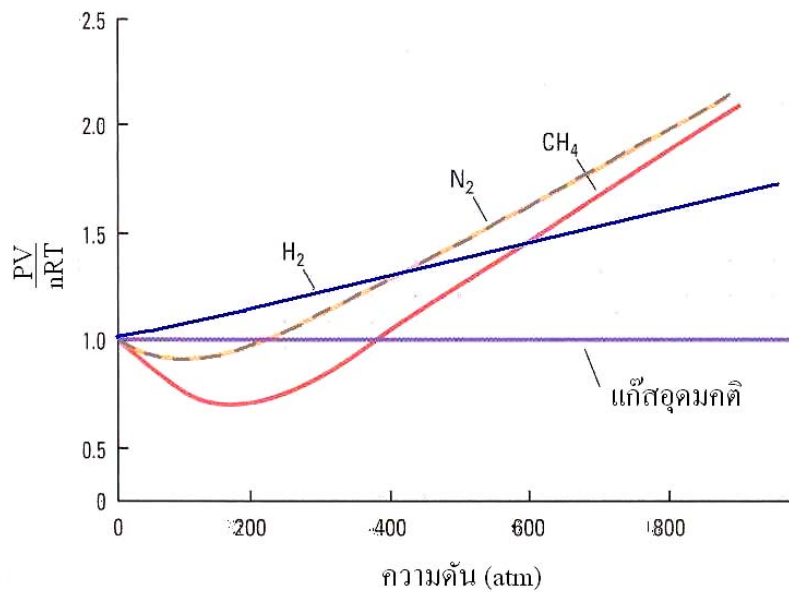
6.9 แก๊สจริง

จากสมมุติฐานของทฤษฎีจลน์ของแก๊สที่ว่า โมเลกุลของแก๊สที่มีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับช่องว่างระหว่างโมเลกุล และระหว่างโมเลกุลของแก๊สจะไม่มีแรงดึงดูดและแรงผลักรบกวนกัน เป็นต้น ซึ่งถือว่าเป็นพฤติกรรมของแก๊สอุดมคติ (ideal gas)

สมมุติฐานตามทฤษฎีจลน์ของแก๊สนั้นพิจารณาว่า ไม่มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล และละเลยปริมาตรอันหนึ่งเนื่องจากปริมาตรโมเลกุลของแก๊ส ซึ่งสมมุติฐานอันนี้ใช้กับแก๊สอุดมคติ หรือ กับแก๊สจริง (real gas) ที่มีอุณหภูมิสูงหรือความดันต่ำ ๆ เราพบโดยทั่ว ๆ ไป นั้น แก๊สจริงจะมีพฤติกรรมเบี่ยงเบนไปจากแก๊สอุดมคติ

จากสมการ $PV = nRT$ เมื่อกำหนดให้ $z = \frac{PV}{nRT}$ เมื่อ z เรียกว่า คอมเพรสซิบิลิตี

จากการทดลองพบว่า ในกรณีของแก๊สอุดมคติ จะมีค่าเท่ากับ 1 ไม่ว่าความดันจะเป็นเท่าใดก็ตาม แต่ในขณะที่แก๊สจริง เช่น H_2 N_2 และ CH_4 ที่ความดันต่างๆ กัน พบว่า z จะมีค่าเท่ากับ 1 ที่ความดันต่ำมาก ๆ เท่านั้น เมื่อความดันสูงขึ้นจะเกิดการเบี่ยงเบนอย่างชัดเจน ดังภาพที่ 6.5 แสดงให้เห็นว่าที่ความดันสูง โมเลกุลของแก๊สจะเข้ามาชิดกันและมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ซึ่งจะส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุล ทำให้มีพฤติกรรมเบี่ยงเบนไปจากแก๊สอุดมคติ



ภาพที่ 6.5 พฤติกรรมการเบี่ยงเบนของแก๊สจริงเทียบกับแก๊สอุดมคติ
ที่มา (Moore, Stanitski, & Jurs, 2002, p. 437)

นักวิทยาศาสตร์มีความพยายามที่แก้สมการ $PV = nRT$ ให้สามารถใช้กับแก๊สจริงได้ โดยได้มีการนำเทอมของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเข้าไปรวม กับความดัน เนื่องจากพิจารณาเห็นว่า โมเลกุลของแก๊สจริงที่กำลังเคลื่อนที่เข้าชนผนังภาชนะ แรงดึงดูดจากโมเลกุลอื่น จะทำให้วิ่งเข้าชนผนังช้าลง จึงทำให้ความดันลดลง ซึ่งแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้น หรือจำนวนโมลต่อปริมาตร (n/V) โดยจะเป็นสัดส่วนกับกำลังสองของความเข้มข้น $(n/V)^2$ ดังนั้น ความสัมพันธ์ระหว่างความดันของแก๊สอุดมคติและแก๊สจริง จึงเขียนได้ดังนี้

$$P_{\text{ideal}} = P_{\text{real}} + \frac{n^2}{V^2} a$$

เมื่อ a เป็นค่าคงตัว สำหรับแก๊สแต่ละชนิด

นอกจากนี้ได้มีการปรับแก้ปริมาตรของแก๊ส ซึ่งก็คือปริมาตรของภาชนะนั่นเอง ถึงแม้โมเลกุลของแก๊สจะมีขนาดเล็กมาก แต่ก็ต้องถือว่าปริมาตรที่แน่นอนค่าหนึ่ง ดังนั้น ปริมาตรที่แท้จริง ควรเป็น $(V - nb)$ เมื่อ n คือจำนวน โมเลกุล และ b เป็นค่าคงตัวของแก๊สแต่ละชนิด

หลังจากการปรับแก้สมการ $PV = nRT$ แล้ว จึงได้สมการใหม่ดังนี้

$$\left[P + \frac{n^2 a}{V^2} \right] (V - nb) = nRT \quad \dots(6.9)$$

เรียก สมการนี้ว่า **สมการแวนเดอร์วาลส์** (Van der Waals equation) ซึ่ง แวนเดอร์วาลส์ (Johnnes Diderick Van der Waals) เสนอในปี ค.ศ. 1873 เพื่อใช้สำหรับแก๊สจริง และค่าคงตัว a และ b ของแก๊สแต่ละชนิดที่แสดงในตารางที่ 6.1 จะช่วยทำให้ผลการทดลองและการคำนวณจากสมการมีค่าใกล้เคียงกันมากที่สุด

ตารางที่ 6.1 ค่าคงตัวแวนเดอร์วาลส์ของแก๊สบางชนิด

| แก๊ส | a , (L ² .atm/mol ²) | b , (L/mol) |
|------------------|---|---------------|
| He | 0.03 | 0.0237 |
| Ne | 0.21 | 0.0171 |
| Ar | 1.35 | 0.0322 |
| H ₂ | 0.24 | 0.0266 |
| N ₂ | 1.39 | 0.0391 |
| O ₂ | 1.36 | 0.0318 |
| Cl ₂ | 6.49 | 0.0562 |
| CO ₂ | 3.59 | 0.0427 |
| NH ₃ | 4.17 | 0.0371 |
| CH ₄ | 2.25 | 0.0428 |
| H ₂ O | 5.46 | 0.0305 |

ที่มา (Moore, Stanitski, & Jurs, 2002, p. 438)

6.10 บทสรุป

กฎของบอยล์ กล่าวว่า “ที่อุณหภูมิคงตัว แก๊สจำนวนหนึ่ง ปริมาตรของแก๊ส จะแปรผกผัน กับ ความดัน” ซึ่งกำหนดให้ V และ P แทน ปริมาตร และความดัน จะได้ว่า

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

กฎของชาร์ล กล่าวว่าไว้ว่า “เมื่อความดัน และจำนวนโมลของแก๊สคงที่ ปริมาตรของแก๊สจะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)”

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

กฎของเกย์-ลูสแซก พบว่า เมื่อปริมาตร และจำนวน โมลของแก๊สคงตัว ความดันของแก๊สใด ๆ จะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ ซึ่งสามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

กฎการรวมแก๊ส ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาตร ความดัน และอุณหภูมิของแก๊ส ไว้ตามลำดับดังนี้

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

กฎของแก๊สอุดมคติ (The ideal gas law)

$$\frac{P V}{T} = nR \quad \text{หรือ} \quad P V = nRT$$

กฎของเกรแฮม กล่าวว่าไว้ว่า อัตราการแพร่ของแก๊สจะแปรผกผันกับรากที่สองของมวลต่อโมล เมื่ออุณหภูมิและความดันเดียวกัน ซึ่งเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

แก๊สจริง ที่ความดันสูง โมเลกุลของแก๊สจะเข้ามาชิดกันและมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ทำให้มีพฤติกรรมเบี่ยงเบนไปจากแก๊สอุดมคติ โดยใช้สมการว่า

$$\left[P + \frac{n^2 a}{V^2} \right] (V - nb) = nRT$$

6.11 คำถามท้ายบท

6.11.1 จงอธิบายความหมายของความดัน และปริมาตรของแก๊ส และหน่วยที่ใช้ในการวัด

6.11.2 กฎของบอยล์ กฎของชาร์ล และกฎของเกย์-ลูสแซก กล่าวไว้ว่าอย่างไร

6.11.3 บอลลูนลูกหนึ่งมีปริมาตร 0.55 ลิตร ที่ระดับความสูงระดับน้ำทะเล (1 atm) เมื่อลอยขึ้นสูง 6.5 Km ซึ่งมีความดัน 0.40 atm บอลลูนจะมีปริมาตรเท่าใด เมื่ออุณหภูมิคงตัว
(ตอบ 1.4 ลิตร)

6.11.4 แก๊สคลอรีน ปริมาตร 452 mL จะมีปริมาตรเท่าใด เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนจาก 22°C เป็น 187°C (ตอบ 705 mL)

6.11.5 แก๊สอาร์กอนในหลอดไฟฟ้า มีความดัน 1.2 atm จะมีความดันเท่าใดเมื่ออุณหภูมิของหลอดไฟ เปลี่ยนจาก 18°C เป็น 85°C (ตอบ 1.48 atm)

6.11.6 แก๊สอุดมคติ กับ แก๊สจริง มีสมบัติแตกต่างกันอย่างไร

6.11.7 จงคำนวณหาปริมาตรของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 7.40 กรัม ที่ STP
(ตอบ 3.77 L)

6.11.8 ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส มีสมมติฐานที่สำคัญเกี่ยวกับแก๊สอย่างไรบ้าง

6.11.9 จงคำนวณหา u_{rms} ของแก๊สคลอรีนในหน่วยของ m/s ที่อุณหภูมิ 20°C

6.11.10 กฎของเกรแฮม ได้กล่าวถึงการแพร่ของแก๊สไว้อย่างไรบ้าง

6.11.11 แก๊สโบรมีน (มวลต่อโมลเท่ากับ 159.8 g/mol) แพร่ผ่านรูพรุนของภาชนะบรรจุใช้เวลา 4.73 นาที ภายในสถานะเดียวกัน แก๊สชนิดหนึ่งแพร่ผ่านใช้เวลา 1.50 นาที จงหามวลต่อโมลของแก๊สชนิดนี้ (ตอบ 16.1 g/mol)

6.11.12 แก๊สแอมโมเนีย 3.50 mol ปริมาตร 5.2 L ที่ 47°C จงคำนวณหาความดันของแก๊สในหน่วยของ atm โดยใช้

ก) สมการแก๊สสมบูรณ์แบบ (ตอบ 17.7 L)

ข) สมการแวนเดอร์วาลส์ (ตอบ 16.2 L)

เอกสารอ้างอิง

Chang, R. (1998). **Chemistry** (6th ed.). Boston: McGraw-Hill.

Kotz, J. C. , Treichel, P. M. & Harman, P. A. (2003). **Chemistry & Chemical Reactivity** (5th ed.). New York: Thomson Learning.

Kask, U. & Rawn J. D. (1993). **General Chemistry**. Melbourne : Wm. C. Brown .

Moore, J.W. , Stanitski, C.L & Jurs, P.C. (2002). **CHEMISTRY-The Molecular Science**. Fort Worth: Harcourt college.

Petrucci, R. H., Harwood, W. S. & Herring, F. G. (2002). **General chemistry-principles and modern applications** (8th ed.). N.J.: Prentice Hall.