

แก๊ส

ผศ.ดร.ธนพร แม่นยำ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สมบัติทั่วไปของแก๊ส

ลักษณะทางกายภาพของแก๊ส

- ส่วนใหญ่จะมองไม่เห็นและจับต้องไม่ได้
- มีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของภาชนะที่บรรจุ
- มีรูปร่างเหมือนกับภาชนะที่บรรจุ
- เป็นสถานะที่บีบอัดได้มากที่สุด
- แก๊สที่อยู่ในภาชนะเดียวกัน จะผสมกันได้อย่างสมบูรณ์และสม่ำเสมอ
- มีความหนาแน่นต่ำกว่าของเหลวและของแข็งมาก
- ความดันและอุณหภูมิมีผลต่อสมบัติของแก๊สมากกว่าของเหลวและของแข็ง

ความดันของแก๊ส (gas pressure)

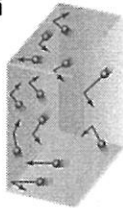
- ความดัน (P) = แรง (F) ต่อหน่วยพื้นที่ที่ถูกแรงกระทำ (A)

$$P = F/A = mg/A$$

มวล 9.80665 ms^{-2}

A ยิ่งน้อย P ยิ่งมาก

- ความดันของแก๊ส เกิดจากแรงที่แก๊สกระทำต่อผนังภาชนะที่บรรจุแก๊สนั้น
- ความดันมีหน่วยเป็น pascal, Pa (Nm^{-2} หรือ $\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-2}$) → หน่วย SI
- atmospheric, atm (1 atm = 1.01325×10^5 Pa = 101.325 kPa)
- mmHg (1 atm = 760 mmHg)
- torr (1 atm = 760 torr)



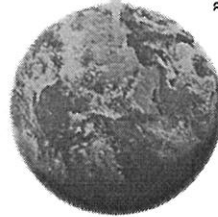
ความดันบรรยากาศ (atmospheric pressure)

= แรงกระทำของอากาศต่อสิ่งที่ยู่บนผิวโลก

$$A = 1.00 \text{ m}^2$$

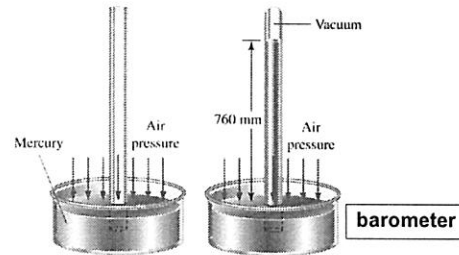
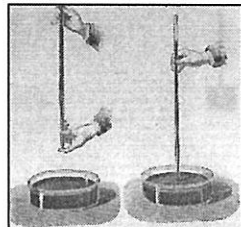
แรงโน้มถ่วงของโลก

→ อากาศมีมวล $\approx 10,300 \text{ kg}$
ทำให้เกิดความดันบรรยากาศ $\approx 101,000 \text{ Pa}$



E. Torricelli
(1608-1647)

- ค.ศ.1643 Torricelli สร้าง บารอมิเตอร์ขึ้นเพื่อวัดความดันบรรยากาศ โดยแสดงให้เห็นว่า ความสูงของปรอทจะเปลี่ยนไปเมื่ออยู่ในสถานที่ต่างกัน



- ความสูงของปรอทในหลอดแก้ว = ความดันบรรยากาศ
- ความดันบรรยากาศมาตรฐาน = ความดัน 1 atm = ความดันที่ทำให้ปรอทสูง 760 mm ที่ 0 °C ที่ระดับน้ำทะเล
- ความดัน 1 mmHg หรือ 1 torr = ความดันที่ทำให้ปรอทสูง 1 mm ที่ 0 °C

การคำนวณความดันบรรยากาศจากความหนาแน่น

$$P = \rho gh$$

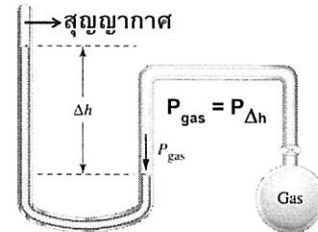
เมื่อ ρ = ความหนาแน่นของของเหลวที่ใช้
 ถ้าใช้ปรอท ρ ที่ $0^\circ\text{C} = 1.35951 \times 10^4 \text{ kgm}^{-3}$
 g = ความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วงของโลก
 $= 9.80665 \text{ ms}^{-2}$
 h = ความสูงของของเหลวในบารอมิเตอร์ (m)
 P = ความดันในหน่วย Pa
 ρ ยิ่งมาก h ยิ่งน้อย

เนื่องจาก ρ ของปรอทเปลี่ยนแปลงน้อยเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง ถ้าไม่ต้องการความถูกต้องสูงมาก อนุโลมมา
 $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$ ที่ทุกอุณหภูมิ

แมนอมิเตอร์ (manometer)

= เครื่องมือที่ใช้วัดความดันของแก๊สในภาชนะปิด

แมนอมิเตอร์ปลายปิด (closed-end manometer)
 ใช้เมื่อความดันของแก๊สต่ำกว่าความดันบรรยากาศ



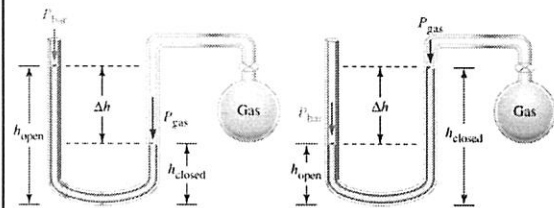
ตัวอย่าง

เมื่อใช้แมนอมิเตอร์ชนิดปลายปิดวัดความดันของแก๊ส Ne พบว่าอ่านค่าความแตกต่างของระดับปรอทในแขนทั้งสองข้างได้ 735 mm ถ้าความดันบรรยากาศมีค่า 750 mmHg จงคำนวณความดันของแก๊ส Ne ในหน่วย kPa

$$P_{\text{gas}} = P_{\Delta h} = 735 \text{ mmHg} \left(\frac{101.325 \text{ kPa}}{760 \text{ mmHg}} \right) = 98.0 \text{ kPa}$$

แมนอมิเตอร์ปลายเปิด (open-end manometer)

ใช้เมื่อความดันของแก๊สใกล้เคียงกับความดันบรรยากาศ



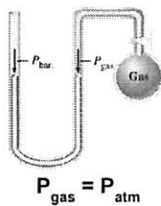
$$P_{\text{gas}} > P_{\text{atm}}$$

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + P_{\Delta h}$$

$$P_{\text{gas}} < P_{\text{atm}}$$

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} - P_{\Delta h}$$

เมื่อ $P_{\Delta h} = \rho g(\Delta h)$ กรณีที่ของเหลวที่ใช้ไม่ใช่ปรอท



$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}}$$

ตัวอย่าง

การสลายตัวของ CaCO_3 เกิดขึ้นดังสมการ
 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

จะวัดความดันของแก๊ส CO_2 ที่เกิดขึ้นได้โดยต่อภาชนะที่บรรจุ CaCO_3 เข้ากับแมนอมิเตอร์ชนิดปลายเปิด ก่อนเกิดปฏิกิริยา ระดับ dibutylphthalate (DB, ความหนาแน่นที่ $25^\circ\text{C} = 1.043 \text{ gcm}^{-3}$) บนแขนทั้งสองข้างของแมนอมิเตอร์จะเท่ากัน หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดลง พบว่าความแตกต่างของระดับความสูงของ DB อ่านได้ 70.0 cm ถ้าความดันบรรยากาศเริ่มต้นขณะนั้นคือ 750.0 mmHg จงคำนวณความดันของแก๊ส CO_2 ที่เกิดขึ้นในหน่วย kPa

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + P_{\Delta h} = P_{\text{atm}} + \rho g(\Delta h)$$

$$\rho g \Delta h = \frac{1.043 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) \left(\frac{100^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ m}^3} \right) \left(\frac{9.80665 \text{ m}}{1 \text{ s}^2} \right) (0.700 \text{ m})$$

$$\rho g(\Delta h) = 7.16 \times 10^3 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-2} = 7.16 \times 10^3 \text{ Pa} = 7.16 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{atm}} = 750.0 \text{ mmHg} \left(\frac{101.325 \text{ kPa}}{760 \text{ mmHg}} \right) = 99.99 \text{ kPa}$$

$$\therefore P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + P_{\Delta h} = 99.99 + 7.16 = 107.15 \text{ kPa}$$

ตัวอย่าง

เมื่อใช้ของเหลว A ซึ่งมีความหนาแน่น 0.854 gcm^{-3} แทนปรอทในแมนอมิเตอร์ชนิดปลายเปิดวัดความดันของแก๊ส พบว่าระดับของของเหลวทางด้านปลายเปิดต่ำกว่าด้านที่อยู่ใกล้แก๊ส 17.5 mm ถ้าความดันบรรยากาศขณะนั้นมีค่า 745.0 mmHg จงหาความดันของแก๊สในหน่วย torr

$$P_{\text{gas}} < P_{\text{atm}} \quad \therefore P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} - P_{\Delta h}$$

$$P_{\Delta h} = \rho g(\Delta h) \quad \text{ต้องหา } \Delta h \text{ ในหน่วย mmHg}$$

เนื่องจากความดันของแก๊ส ไม่ว่าจะวัดโดยใช้แมนอมิเตอร์ปรอทหรือของเหลวชนิดอื่น จะมีค่าเท่ากันเสมอ

$$\therefore P_{\Delta h} = (\rho g(\Delta h))_{\text{ปรอท}} = (\rho g(\Delta h))_A$$

$$(\rho(\Delta h))_{\text{ปรอท}} = (\rho(\Delta h))_A$$

$$(\Delta h)_{\text{ปรอท}} = \frac{(\rho(\Delta h))_A}{\rho_{\text{ปรอท}}}$$

$$= \frac{(0.854 \text{ gcm}^{-3})(17.5 \text{ mm})}{13.6 \text{ gcm}^{-3}}$$

$$= 1.10 \text{ mm}$$

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} - P_{\Delta h} = 745.0 \text{ mmHg} - 1.10 \text{ mmHg}$$

$$= 743.9 \text{ mmHg} \left(\frac{1 \text{ torr}}{1 \text{ mmHg}} \right)$$

$$= 743.9 \text{ torr}$$

กฎต่าง ๆ ของแก๊สอุดมคติ

แก๊สอุดมคติ (ideal gas)

= แก๊สที่ไม่มีปริมาตรและไม่มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล

“แก๊สที่ความดันต่ำ จะมีพฤติกรรมเป็นแก๊สอุดมคติ”

ตัวแปรที่กำหนดสมบัติทางกายภาพของแก๊ส

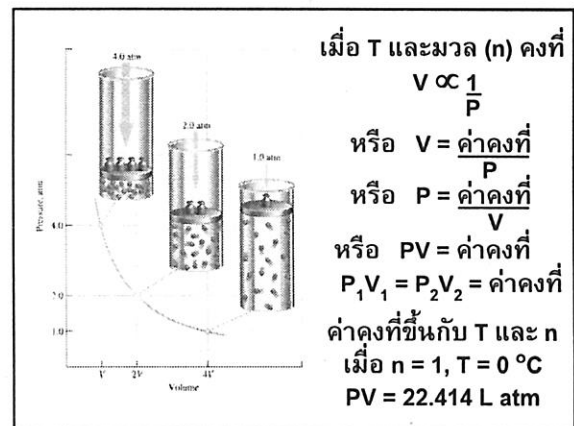
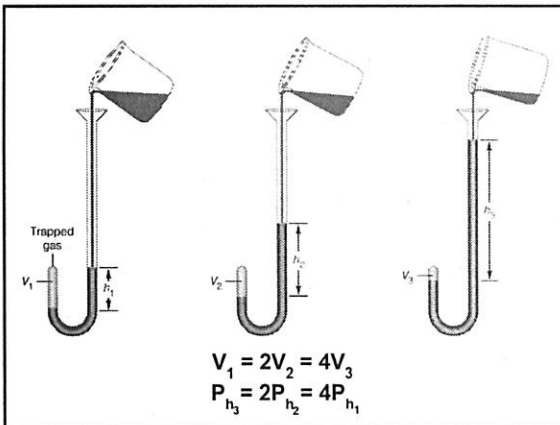
- อุณหภูมิ (T)
- ความดัน (P)
- ปริมาตร (V)
- จำนวนโมลของแก๊ส (n)

กฎของบอยล์ (Boyle's law)



Robert Boyle
(1627-1691)

- ค.ศ.1662 Boyle ทำการทดลองพบว่า “เมื่อมวลและอุณหภูมิคงที่ ปริมาตรของแก๊สจะแปรผกผันกับความดัน” เรียกกฎของบอยล์



เมื่อ T และมวล (n) คงที่

$$V \propto \frac{1}{P}$$

หรือ $V = \frac{\text{ค่าคงที่}}{P}$

หรือ $P = \frac{\text{ค่าคงที่}}{V}$

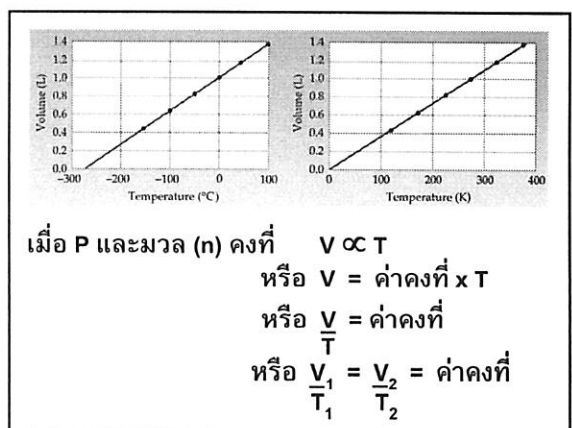
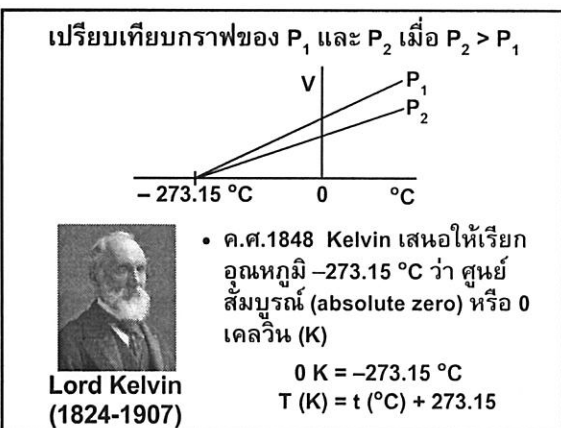
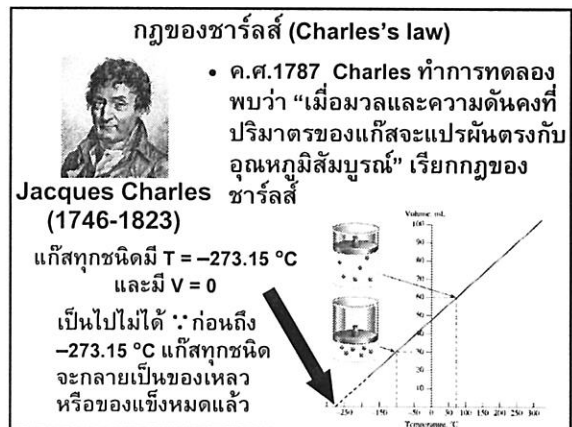
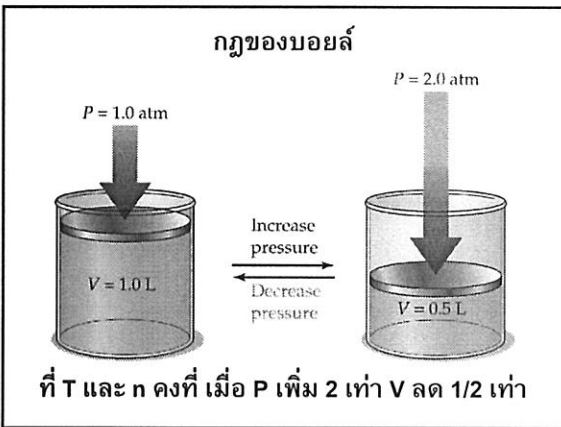
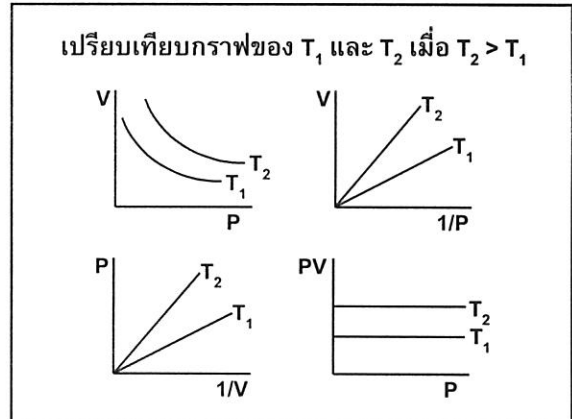
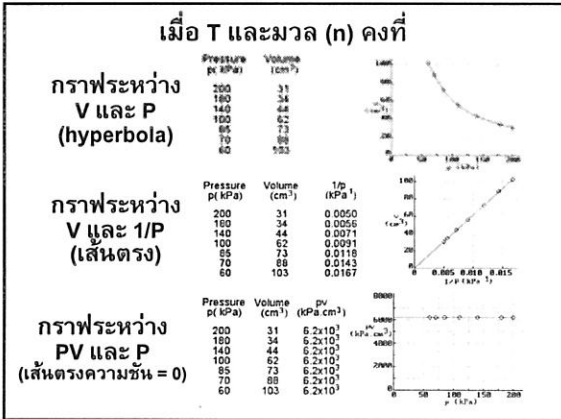
หรือ $PV = \text{ค่าคงที่}$

$P_1V_1 = P_2V_2 = \text{ค่าคงที่}$

ค่าคงที่ขึ้นกับ T และ n

เมื่อ $n = 1, T = 0^\circ\text{C}$

$$PV = 22.414 \text{ L atm}$$



กฎของชาร์ลส์

ที่ P และ n คงที่ เมื่อ T เพิ่ม 2 เท่า V เพิ่ม 2 เท่า

กฎแก๊สรวม (combined gas law)

เมื่อมวล (n) คงที่ $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \text{ค่าคงที่}$

- V ของแก๊สเปลี่ยนแปลงตาม T และ P
- สภาวะ T และ P มาตรฐาน (standard temperature and pressure, STP) = สภาวะที่แก๊สมี T = 0 °C (273 K) และ P = 1 atm (760 mmHg)

กฎของเกย์-ลุสแซก (Gay-Lussac's law)

Joseph Gay-Lussac (1778-1850)

- ค.ศ.1802 Gay-Lussac ทำการทดลองพบว่า “เมื่อมวลและปริมาตรคงที่ ความดันของแก๊สจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์” เรียกกฎของเกย์-ลุสแซก

เมื่อ V และมวล (n) คงที่

$$P \propto T$$

หรือ $P = \text{ค่าคงที่} \times T$

หรือ $\frac{P}{T} = \text{ค่าคงที่}$

หรือ $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \text{ค่าคงที่}$

กฎการรวมปริมาตร (law of combining volumes)

Joseph Gay-Lussac (1778-1850)

- ค.ศ.1808 Gay-Lussac ทำการทดลองพบว่า “ที่ความดันและอุณหภูมิคงที่ ปริมาตรของแก๊สที่เข้าทำปฏิกิริยากันจะเป็นสัดส่วนที่เป็นเลขลงตัวน้อยๆ” เรียกกฎการรวมปริมาตร

แก๊สไฮโดรเจน + แก๊สออกซิเจน \rightarrow ไอน้ำ

2 ปริมาตร 1 ปริมาตร 2 ปริมาตร

กฎของอะโวกาโดร (Avogadro's law)

Amadeo Avogadro (1776-1856)

- ค.ศ.1811 Avogadro ช่วยเสริมการทดลองของเกย์-ลุสแซกโดยเสนอสมมติฐานว่า “ที่ความดันและอุณหภูมิคงที่ แก๊สที่มีปริมาตรเท่ากันจะมีจำนวนโมเลกุลเท่ากัน”

จำนวนโมเลกุล $\propto n$

\therefore เมื่อ P และ T คงที่

$$V \propto n$$

หรือ $V = \text{ค่าคงที่} \times n$

หรือ $\frac{V}{n} = \text{ค่าคงที่}$

การทดลองของเกย์-ลุสแซก

แก๊สไฮโดรเจน + แก๊สออกซิเจน \rightarrow ไอน้ำ

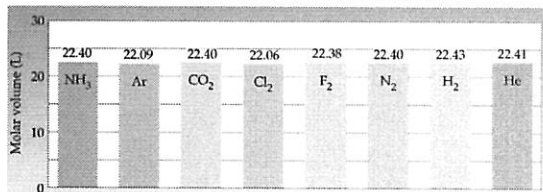
2 ปริมาตร 1 ปริมาตร 2 ปริมาตร

$$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

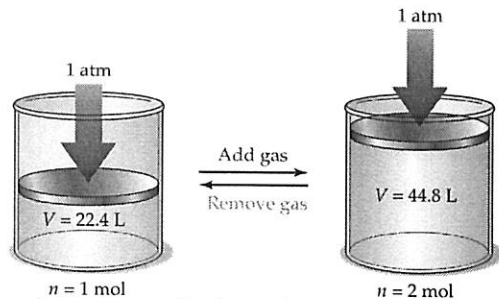
ที่ T และ P เดียวกัน แก๊สที่มีปริมาตรเท่ากันจะมีจำนวนโมเลกุลเท่ากัน อัตราส่วนโดยปริมาตรจริง = อัตราส่วนโดยโมล

ที่ STP แก๊สทุกชนิดจำนวน 1 โมล จะมีปริมาตรประมาณ 22.4 L เรียกปริมาตรโมลาร์ (molar volume)

ปริมาตรโมลาร์ของแก๊สจริงที่ STP



กฎของอะโวกาโดร



ที่ T และ P คงที่ เมื่อ n เพิ่ม 2 เท่า V เพิ่ม 2 เท่า

กฎของแก๊สอุดมคติ (ideal gas law)

กฎของบอยล์ $V \propto \frac{1}{P}$ ที่ T และ n คงที่

กฎของชาร์ลส์ $V \propto T$ ที่ P และ n คงที่

กฎของอะโวกาโดร $V \propto n$ ที่ P และ T คงที่

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

$$\text{หรือ } V = R \left(\frac{nT}{P} \right)$$

$$\text{หรือ } PV = nRT$$

เมื่อ R = ค่าคงที่ของแก๊สอุดมคติ
= 0.0821 L atm K⁻¹ mol⁻¹

ตัวอย่าง

แก๊สชนิดหนึ่งมีปริมาตร 79.5 cm³ ที่ 45 °C แก๊สนี้จะมีปริมาตรเท่าใดที่ 0 °C ถ้าความดันของแก๊สคงที่

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

$$V_1 = 79.5 \text{ cm}^3, T_1 = 45 + 273 = 318 \text{ K}$$

$$V_2 = ? \text{ cm}^3, T_2 = 0 + 273 = 273 \text{ K}$$

$$\text{ดังนั้น } V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} = \frac{(79.5 \text{ cm}^3)(273 \text{ K})}{318 \text{ K}} = 68.3 \text{ cm}^3$$

ตัวอย่าง

บอลลูกหนึ่งมีปริมาตร 0.55 L ที่ระดับน้ำทะเล (1.0 atm) เมื่อลอยขึ้นสูง 6.5 km ซึ่งมีความดัน 0.40 atm จะมีปริมาตรเท่าใด สมมติว่าอุณหภูมิคงที่

จากกฎของบอยล์ $P_1 V_1 = P_2 V_2$

$$P_1 = 1.0 \text{ atm}, V_1 = 0.55 \text{ L}$$

$$P_2 = 0.40 \text{ atm}, V_2 = ?$$

$$\text{ดังนั้น } V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{(1.0 \text{ atm})(0.55 \text{ L})}{0.40 \text{ atm}} = 1.4 \text{ L}$$

ตัวอย่าง

ถ้าบรรจุแก๊สออกซิเจน 10 L ความดัน 50 atm ที่อุณหภูมิ 25 °C ลงในถังที่ทนความดันได้ 70 atm แล้วถังไวไฟโกดังเก็บของซึ่งมีอุณหภูมิสูงถึง 38 °C ถึงจะระเบิดหรือไม่

จากกฎของเกย์-ลูสแซก $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$

$$P_1 = 50 \text{ atm}, T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$P_2 = ? \text{ atm}, T_2 = 38 + 273 = 311 \text{ K}$$

$$\text{ดังนั้น } P_2 = \frac{P_1 T_2}{T_1} = \frac{(50 \text{ atm})(311 \text{ K})}{298 \text{ K}} = 52 \text{ atm}$$

∴ ถึงจะไม่ระเบิด

ตัวอย่าง

ฟองอากาศฟองหนึ่งเคลื่อนขึ้นจากก้นทะเลสาบซึ่งมีอุณหภูมิและความดันเท่ากับ 8 °C และ 6.4 atm ขึ้นมายังผิวน้ำซึ่งมีอุณหภูมิ 25 °C และความดัน 1.0 atm จงคำนวณปริมาตรสุดท้ายของฟองอากาศ ถ้าปริมาตรเริ่มต้นเท่ากับ 2.1 mL

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

$P_1 = 6.4 \text{ atm}, V_1 = 2.1 \text{ mL}, T_1 = 8 + 273 = 281 \text{ K}$
 $P_2 = 1.0 \text{ atm}, V_2 = ?, T_2 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$

ดังนั้น $V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 P_2} = \frac{(6.4 \text{ atm})(2.1 \text{ mL})(298 \text{ K})}{(281 \text{ K})(1.0 \text{ atm})} = 14 \text{ mL}$

ตัวอย่าง

แก๊สหนึ่งชนิดหนึ่งบรรจุไว้ในถังซึ่งมีปริมาตร 40 L มีความดัน 120 atm หลังจากใช้แก๊สไปแล้วส่วนหนึ่งวัดความดันได้ 90 atm จงหาว่าใช้แก๊สไปแล้วกี่ L ที่ความดัน 1 บรรยากาศ โดยสมมติว่าอุณหภูมิคงที่

จากกฎของแก๊สอุดมคติ $PV = nRT$

เมื่อ V คงที่ n ของแก๊สที่ใช้ไป หาได้จาก P ที่ลดลง ดังนี้

$n = \frac{(\Delta P)V}{RT} = \frac{(120 \text{ atm} - 90 \text{ atm})(40 \text{ L})}{RT} = \frac{1200 \text{ L atm}}{RT}$

เมื่อ P = 1 atm จะหา V ของแก๊สที่ใช้ไปได้ดังนี้

$V = \frac{nRT}{P} = \frac{\left(\frac{1200 \text{ L atm}}{RT}\right)(RT)}{1 \text{ atm}} = 1200 \text{ L}$

ตัวอย่าง

จงคำนวณปริมาตร (ในหน่วย L) ของแก๊ส CO₂ 7.40 g ที่ STP

$L \text{ CO}_2 = 7.40 \text{ g CO}_2 \left(\frac{1 \text{ mol CO}_2}{44.0 \text{ g CO}_2} \right) \left(\frac{22.4 \text{ L CO}_2 \text{ ที่ STP}}{1 \text{ mol CO}_2} \right)$

$= 3.77 \text{ L}$

ตัวอย่าง

แก๊สไนโตรเจน 40 cm³ ทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน 120 cm³ ได้แก๊สแอมโมเนีย 80 cm³ ที่อุณหภูมิและความดันคงที่ ถ้าแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนมีสูตรโมเลกุลเป็น N₂ และ H₂ ตามลำดับ จงหาสูตรโมเลกุลของแอมโมเนีย

จากกฎการรวมปริมาตร

$N_2 + H_2 \longrightarrow \text{แอมโมเนีย}$

$40 \text{ cm}^3 \quad 120 \text{ cm}^3 \quad 80 \text{ cm}^3$

อัตราส่วนโดยปริมาตร : 40 : 120 : 80

$= 1 : 3 : 2 = \text{อัตราส่วนโดยโมล}$

$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2 \text{ แอมโมเนีย}$

∴ สูตรโมเลกุลของแอมโมเนีย : NH₃

ตัวอย่าง

ซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ (SF₆) เป็นแก๊สที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น และเฉื่อยต่อปฏิกิริยามาก จงคำนวณความดันในหน่วย atm ของแก๊สนี้ 1.82 โมล ในภาชนะเหล็กกล้าที่มีปริมาตร 5.43 L ที่ 69.5 °C

จากกฎของแก๊สอุดมคติ $PV = nRT$

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

$= \frac{(1.82 \text{ mol})(0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(69.5 + 273) \text{ K}}{5.43 \text{ L}}$

$= 9.42 \text{ atm}$

การประยุกต์กฎของแก๊สอุดมคติ

ใช้ $PV = nRT$ จำนวน

- ความหนาแน่นของแก๊ส (d ในหน่วย gL⁻¹)
- มวลโมเลกุลของแก๊ส (M)
- ปริมาตรของแก๊สที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

จาก $PV = nRT \implies \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$

$\frac{M \left(\frac{n}{V} \right)}{\left(\frac{g}{mol} \right) \left(\frac{mol}{L} \right)} = \frac{PM}{RT}$

$d = \frac{PM}{RT}$ M มาก d มาก
 RT มาก d น้อย

ตัวอย่าง

ยูเรเนียมเฮกซะฟลูออไรด์ (UF₆) ที่ 779 mmHg และ 62 °C มีความหนาแน่นเท่าใดในหน่วย gL⁻¹

จาก $d = \frac{PM}{RT}$

$$= \frac{(779/760) \text{ atm} (352 \text{ g mol}^{-1})}{(0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(62 + 273) \text{ K}}$$

$$= 13.1 \text{ g L}^{-1}$$

ตัวอย่าง

นักเคมีคนหนึ่งสังเคราะห์สารประกอบชนิดหนึ่ง มีลักษณะเป็นแก๊สสีเหลืองอมเขียว มีคลอรีนและออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ และพบว่าแก๊สนี้มีความหนาแน่น 7.71 gL⁻¹ ที่ 36 °C และ 2.88 atm จงคำนวณมวลโมเลกุลของสารประกอบนี้

จาก $d = \frac{PM}{RT}$

$$M = \frac{dRT}{P}$$

$$= \frac{(7.71 \text{ g L}^{-1})(0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(36 + 273) \text{ K}}{2.88 \text{ atm}}$$

$$= 67.9 \text{ g mol}^{-1}$$

ตัวอย่าง

จากการวิเคราะห์ทางเคมีพบว่า แก๊สชนิดหนึ่งประกอบด้วยซิลิคอน 33.0% และฟลูออรีน 67.0% โดยมีมวลที่ 35 °C แก๊สนี้ 0.210 L มีความดัน 1.70 atm ถ้าแก๊สนี้ 0.210 L มีมวล 2.38 g จะมีสูตรโมเลกุลอย่างไร

โมลของ Si = $33.0 \text{ g Si} \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{28.1 \text{ g Si}} \right) = 1.17 \text{ mol}$

โมลของ F = $67.0 \text{ g F} \left(\frac{1 \text{ mol F}}{19.0 \text{ g F}} \right) = 3.53 \text{ mol}$

อัตราส่วนโดยโมลของ Si : F = 1.17 : 3.53 = 1 : 3

สูตรเอมพิริคัล : SiF₃

จาก $d = \frac{PM}{RT}$

$$M = \frac{dRT}{P}$$

$$= \frac{(2.38/0.210) \text{ g L}^{-1} (0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(35 + 273) \text{ K}}{1.70 \text{ atm}}$$

$$= 169 \text{ g mol}^{-1}$$

มวลโมเลกุลของ SiF₃ = 28.1 + 3(19.0) = 85.1 g mol⁻¹

สูตรโมเลกุล : (SiF₃)_n เมื่อ $n = \frac{169}{85.1} = 2$

∴ สูตรโมเลกุลคือ Si₂F₆

ตัวอย่าง

โซเดียมเอไซด์ (NaN₃) เป็นสารที่บรรจุในถุงลมหนีภัยในรถยนต์ แรงกระแทกเมื่อรถชนกัน จะทำให้ NaN₃ สลายตัวดังสมการ

$$2\text{NaN}_3(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Na}(\text{s}) + 3\text{N}_2(\text{g})$$

แก๊ส N₂ ที่เกิดขึ้นจะทำให้ถุงลมพองขึ้นอย่างรวดเร็ว ป้องกันไม่ให้ผู้ขับรถกระแทกกับพวงมาลัยและกระจก จงคำนวณปริมาตรของ N₂ ที่เกิดขึ้นที่ 21 °C และ 823 mmHg เมื่อ NaN₃ 60.0 g สลายตัว

$$\text{mol N}_2 = 60.0 \text{ g NaN}_3 \left(\frac{1 \text{ mol NaN}_3}{65.0 \text{ g NaN}_3} \right) \left(\frac{3 \text{ mol N}_2}{2 \text{ mol NaN}_3} \right)$$

$$= 1.38 \text{ mol N}_2$$


จากกฎของแก๊สอุดมคติ $PV = nRT$

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

$$= \frac{(1.38 \text{ mol})(0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(21 + 273) \text{ K}}{823/760 \text{ atm}}$$

$$= 30.8 \text{ L}$$

กฎความดันย่อยของดอลตัน
(Dalton's law of partial pressures)



John Dalton
(1766-1844)

- ค.ศ.1801 Dalton พบว่า “ความดันรวมของแก๊สผสมจะเท่ากับผลรวมของความดันย่อยของแก๊สแต่ละตัวที่ผสมกันอยู่” เรียกกฎความดันย่อยของดอลตัน

$P = 0.1 \text{ atm}$ $P = 0.7 \text{ atm}$ $P = 0.8 \text{ atm}$

ความดันรวม $P_t = P_{O_2} + P_{N_2}$
 P_{O_2} = ความดันย่อยของ O_2
 P_{N_2} = ความดันย่อยของ N_2

เมื่อแก๊สมีพฤติกรรมเป็นไปตามสมการของแก๊สอุดมคติ

จาก $P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$
 และ $PV = nRT$
 จะได้ว่า $P_t V = n_t RT$
 เมื่อ $n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$

ตัวอย่าง

แก๊สผสมประกอบด้วยแก๊สออกซิเจน 6.00 g และแก๊สมีเทน 9.00 g บรรจุในภาชนะปริมาตร 15.0 L ที่ 0°C จงหาความดันรวมของแก๊สในภาชนะนี้

จาก $P_t V = n_t RT$
 $n_{O_2} = 6.00 \text{ g } O_2 \left(\frac{1 \text{ mol } O_2}{32.0 \text{ g } O_2} \right) = 0.1875 \text{ mol } O_2$

$n_{CH_4} = 9.00 \text{ g } CH_4 \left(\frac{1 \text{ mol } CH_4}{16.0 \text{ g } CH_4} \right) = 0.5625 \text{ mol } CH_4$
 $n_t = n_{O_2} + n_{CH_4} = 0.1875 + 0.5625 = 0.750 \text{ mol}$
 $P_t V = n_t RT$
 $P_t = \frac{n_t RT}{V}$
 $= \frac{(0.750 \text{ mol})(0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273 \text{ K})}{15.0 \text{ L}}$
 $= 1.12 \text{ atm}$

ตัวอย่าง

ถ้าผสมแก๊ส N_2 200 cm^3 ที่ 25°C ความดัน 250 torr กับแก๊ส O_2 350 cm^3 ที่ 25°C ความดัน 300 torr จะมีปริมาตรรวม 300 cm^3 จงหาความดันรวมของแก๊สผสมที่ 25°C

หาความดันย่อยของแก๊ส N_2 และ O_2 หลังผสมจาก

$P_1 V_1 = P_2 V_2$
 $N_2 : P_1 = 250 \text{ torr}, V_1 = 200 \text{ cm}^3, P_2 = ?, V_2 = 300 \text{ cm}^3$
 $P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{(250 \text{ torr})(200 \text{ cm}^3)}{300 \text{ cm}^3} = 167 \text{ torr}$
 $O_2 : P_1 = 300 \text{ torr}, V_1 = 350 \text{ cm}^3, P_2 = ?, V_2 = 300 \text{ cm}^3$
 $P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{(300 \text{ torr})(350 \text{ cm}^3)}{300 \text{ cm}^3} = 350 \text{ torr}$
 $\therefore P_t = 167 + 350 = 517 \text{ torr}$

ความดันย่อยและเศษส่วนโมล

จาก $P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$
 เศษส่วนโมลของ 1 (X_1) = $\frac{n_1}{n_t}$
 เศษส่วนโมลของ 2 (X_2) = $\frac{n_2}{n_t}$
 \vdots
 เมื่อ $n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$

ถ้าแก๊สมีพฤติกรรมเป็นไปตามสมการของแก๊สอุดมคติ จะได้ว่า

$P_1 = X_1 P_t$
 $P_2 = X_2 P_t$
 \vdots

ตัวอย่าง

จากการศึกษาผลของแก๊สต่าง ๆ ที่มีต่อการเจริญเติบโตของพืชโดยใช้บรรยากาศสังเคราะห์ที่ประกอบด้วย CO_2 1.5 mol%, O_2 18.0 mol% และ Ar 80.5 mol%

ก. จงคำนวณความดันย่อยของแก๊ส O_2 ในแก๊สผสม ถ้าความดันรวมของบรรยากาศเป็น 745 torr

ข. ถ้าบรรยากาศดังกล่าวนี้อยู่ในภาชนะ 120 L ที่ 295 K จะต้องใช้ O_2 กี่โมล

จาก $P_{O_2} = X_{O_2} P_t$
 $X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_t} = \frac{18.0}{100.0} = 0.180$
 $\therefore P_{O_2} = (0.180)(745 \text{ torr}) = 134 \text{ torr}$

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(134/760) \text{ atm} (120 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(295 \text{ K})} = 0.874 \text{ mol}$$

ตัวอย่าง

อากาศตัวอย่างประกอบด้วยแก๊ส N_2 และแก๊ส O_2 เท่านั้น มีความดันย่อย 0.80 atm และ 0.20 atm ตามลำดับ จงคำนวณความดันรวมและเศษส่วนโมลของแก๊สทั้งสอง

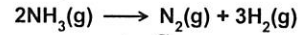
$$\text{จาก } P_t = P_{N_2} + P_{O_2} = 0.80 + 0.20 = 1.00 \text{ atm}$$

$$\text{จาก } P_{N_2} = X_{N_2} P_t \Rightarrow X_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{P_t} = \frac{0.80}{1.00} = 0.80$$

$$X_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P_t} = \frac{0.20}{1.00} = 0.20$$

ตัวอย่าง

เมื่อผ่านแก๊ส NH_3 ไปบนฟอยเหล็กที่ร้อน NH_3 จะสลายตัวเป็นแก๊ส N_2 และ H_2 จนหมด ถ้าความดันรวมเท่ากับ 866 mmHg จงคำนวณความดันย่อยของ N_2 และ H_2

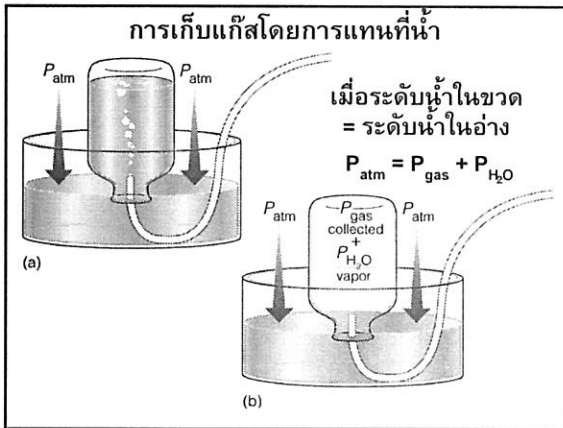


หาเศษส่วนโมลของ N_2

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_t} = \frac{1}{1+3} = 0.250$$

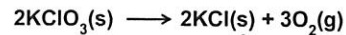
$$\text{จาก } P_{N_2} = X_{N_2} P_t = (0.250)(866 \text{ mmHg}) = 216.5 \text{ mmHg}$$

$$\therefore P_{H_2} = 866 \text{ mmHg} - 216.5 \text{ mmHg} = 649.5 \text{ mmHg}$$



ตัวอย่าง

สารตัวอย่างโปแตสเซียมคลอเรตสลายตัวไปบางส่วนให้แก๊สออกซิเจนดังสมการ



เมื่อเก็บแก๊สออกซิเจนไว้เหนือน้ำ พบว่าได้ปริมาตร 0.250 L ที่ 26 °C และความดัน 765 torr (ความดันไอของน้ำที่ 26 °C = 25.21 torr)

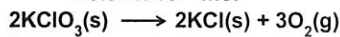
- จงหาความดันย่อยของ O_2 ที่เก็บได้
- จงหาจำนวนโมลของ O_2 ที่เก็บได้
- จงหาจำนวนกรัมของ $KClO_3$ ที่สลายตัวไป
- จงหาปริมาตรของ O_2 ที่แห้งที่ STP

$$\text{จาก } P_t = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O} = 765 - 25.21 = 740 \text{ torr}$$

$$\text{จาก } PV = nRT$$

$$n_{O_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(740/760) \text{ atm} (0.250 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(26 + 273) \text{ K}} = 9.92 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



g $KClO_3$ ที่สลายตัวไป =

$$9.92 \times 10^{-3} \text{ mol } O_2 \left(\frac{2 \text{ mol } KClO_3}{3 \text{ mol } O_2} \right) \left(\frac{122.6 \text{ g } KClO_3}{1 \text{ mol } KClO_3} \right) = 0.811 \text{ g } KClO_3$$

$$\text{จาก } PV = nRT: \text{ ปริมาตรของ } O_2 \text{ ที่แห้งที่ STP} = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{(9.92 \times 10^{-3} \text{ mol})(0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 0.222 \text{ L}$$

ตัวอย่าง

แก๊สชนิดหนึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาเคมีและเก็บแก๊สโดยการแทนที่น้ำในขวดที่มีความจุ 250 cm^3 ที่ 25 °C และความดัน 750 mmHg ถ้าแก๊สที่เก็บได้หนัก 0.275 g จงหามวลโมเลกุลของแก๊สนี้

$$\text{จาก } P_t = P_{\text{gas}} + P_{H_2O}$$

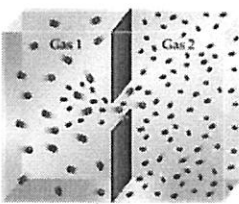
$$P_{\text{gas}} = P_t - P_{H_2O} = 750 - 23.76 = 726 \text{ mmHg}$$

$$\text{จาก } PV = nRT$$

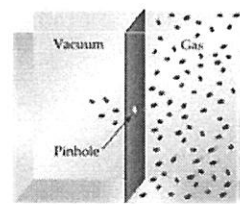
$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(726/760) \text{ atm} (0.250 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(25 + 273) \text{ K}} = 9.76 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\therefore \text{ มวลโมเลกุล} = \frac{0.275 \text{ g}}{9.76 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 28.2 \text{ g mol}^{-1}$$

การแพร่ผ่านและการแพร่




การแพร่ (diffusion)
= การฟุ้งกระจายของแก๊สจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า โดยโมเลกุลมีโอกาสนชนกันได้ตลอดเวลา



การแพร่ผ่าน (effusion)
= กระบวนการที่แก๊สเคลื่อนที่ผ่านรูที่เล็กมากๆ ออกไปยังบริเวณที่ว่างเปล่า โดยโมเลกุลไม่ชนกันเลย

กฎการแพร่ผ่านของแกร์ทัม (Graham's law of effusion)



- ค.ศ. 1846 Graham พบว่า "อัตราการแพร่ผ่านของแก๊สจะเป็นปฏิภาคผกผันกับรากที่สองของมวลโมเลกุล" เรียกกฎการแพร่ผ่านของแกร์ทัม

$r \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$

ที่ P และ T คงที่ สำหรับแก๊ส 1 และแก๊ส 2

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

แก๊สที่เบากว่า จะแพร่ผ่านได้เร็วกว่า

การแพร่

การแพร่เป็นกระบวนการที่ซับซ้อนกว่าการแพร่ผ่าน แต่มีลักษณะคล้ายกัน จึงใช้กฎการแพร่ผ่านของแกร์ทัมอธิบายได้

ที่ P และ T คงที่ สำหรับแก๊ส 1 และแก๊ส 2

$$\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

แก๊สที่เบากว่า จะแพร่ได้เร็วกว่า

ตัวอย่าง

แก๊สไวไฟหนึ่งแพร่ผ่านแผ่นพรุนชนิดหนึ่งได้ในเวลา 1.50 นาที ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันเดียวกัน แก๊ส Br₂ ที่ปริมาตรเท่ากันแพร่ผ่านแผ่นพรุนเดียวกันได้ในเวลา 4.73 นาที จงคำนวณมวลโมเลกุลของแก๊สไวไฟนี้

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

$$\sqrt{\frac{M_{\text{gas}}}{M_{\text{Br}_2}}} = \frac{1.50}{4.73} \Rightarrow \frac{M_{\text{gas}}}{M_{\text{Br}_2}} = \left(\frac{1.50}{4.73}\right)^2$$

$$M_{\text{gas}} = \left(\frac{1.50}{4.73}\right)^2 \times M_{\text{Br}_2} = \left(\frac{1.50}{4.73}\right)^2 \times 159.8$$

$$= 16.1 \text{ g mol}^{-1}$$

ตัวอย่าง

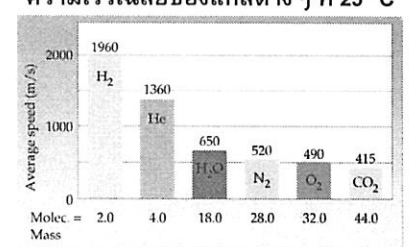
จงเปรียบเทียบอัตราการแพร่ผ่านของแก๊สฮีเลียมและแก๊สออกซิเจน ที่อุณหภูมิและความดันเดียวกัน

จาก $\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$

$$\frac{r_{\text{He}}}{r_{\text{O}_2}} = \sqrt{\frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{He}}}} = \sqrt{\frac{32.0}{4.0}} = 2.8$$

∴ แก๊สฮีเลียมแพร่ผ่านได้เร็วกว่าแก๊สออกซิเจน 2.8 เท่า

ความเร็วเฉลี่ยของแก๊สต่างๆ ที่ 25 °C



อัตราการแพร่จะช้ากว่าความเร็วของโมเลกุลมากๆ เพราะการแพร่ โมเลกุลจะชนกัน ทำให้ทิศทางการเคลื่อนที่เปลี่ยนตลอดเวลา ระยะทางเฉลี่ยที่โมเลกุลหนึ่งเดินทางแล้วชนกับโมเลกุลอื่น = ระยะทางเฉลี่ยอิสระ

ระยะทางเฉลี่ยอิสระ (mean free path)

ระยะทางเฉลี่ยอิสระ = $\frac{d_1 + d_2 + d_3 + \dots}{N}$

ถ้า P มาก ระยะทางเฉลี่ยอิสระจะสั้น

เช่น ที่ระดับน้ำทะเล อากาศมีระยะทางเฉลี่ยอิสระ ≈ 60 nm
 ที่ความสูง 100 km อากาศมีระยะทางเฉลี่ยอิสระ ≈ 10 cm

แก๊สจริง : การเบี่ยงเบนจากแก๊สอุดมคติ
 จากสมการของแก๊สอุดมคติ $PV = nRT$
 เมื่อ $n = 1 \Rightarrow \frac{PV}{RT} = 1$

ผลของ P และชนิดของแก๊สที่มีต่อการเบี่ยงเบนของแก๊สจริง

ที่ $P < 10$ atm แก๊สจริงจะเบี่ยงเบนน้อย ใช้ $PV = nRT$ ได้

P ยิ่งสูง ยิ่งเบี่ยงเบนมาก

ผลของ P และ T ที่มีต่อการเบี่ยงเบนของแก๊ส N_2

T ยิ่งสูง ยิ่งเบี่ยงเบนน้อย

ทำไมแก๊สจริงมีพฤติกรรมเบี่ยงเบนไปจากอุดมคติ?

- อนุภาคของแก๊สจริงมีปริมาตร
- อนุภาคของแก๊สจริงมีแรงดึงดูดระหว่างกัน

ที่ P สูง (b) ปริมาตรของอนุภาคแก๊สจะมีความสำคัญมากกว่าที่ P ต่ำ (a)
 ทำให้ V ของแก๊สจริงที่ P สูง มีค่ามากกว่าอุดมคติ

แรงดึงดูดทำให้โมเลกุลชนผนังน้อยลงด้วยแรงที่น้อยลง
 ทำให้ P ของแก๊สจริงที่ T ต่ำ มีค่าน้อยกว่าอุดมคติ

สมการแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals equation)

Van der Waals (1837-1923)

- ค.ศ.1873 Van der Waals เสนอสมการสำหรับแก๊สจริง เรียกสมการแวนเดอร์วาลส์

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

↑ V ของอนุภาคแก๊ส n โมล
 P ภายในของแก๊ส n โมล

a และ b = ค่าคงที่แวนเดอร์วาลส์ ขึ้นกับชนิดของแก๊ส

- อนุภาคของแก๊สจริงมีปริมาตร \Rightarrow ลดปริมาตรของแก๊สจริง
- แก๊สจริงมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ทำให้ P ลด \Rightarrow เพิ่ม P ให้กับแก๊สจริง

ตัวอย่าง

แก๊สไนโตรเจน 10.0 mol ปริมาตร 5.00 dm³ ที่ 60 °C
 จงคำนวณความดันของแก๊สไนโตรเจนเมื่อ

- แก๊สไนโตรเจนมีพฤติกรรมเป็นแบบแก๊สอุดมคติ
- แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สจริง

เมื่อเป็นแก๊สอุดมคติ: $PV = nRT$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(10.0 \text{ mol})(0.0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(60 + 273) \text{ K}}{5.00 \text{ dm}^3} = 54.7 \text{ atm}$$

เมื่อเป็นแก๊สจริง : $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

แก๊ส N_2 มี $a = 1.390 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$
 $b = 0.03913 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$
$$= \frac{(10.0 \text{ mol})(0.0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(60 + 273) \text{ K}}{5.00 \text{ dm}^3 - (10.0 \text{ mol})(0.03913 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})} - \frac{(1.390 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2})(10.0 \text{ mol})^2}{(5.00 \text{ dm}^3)^2}$$
$$= 53.8 \text{ atm}$$

สมการแวนเดอร์วาลส์ใช้ได้กับแก๊สที่มี d ปานกลาง
เท่านั้น ค่าจะเบี่ยงเบนถ้าแก๊สมี d สูง