

ก๊าซ (Gas)

(อ้างอิง: เคมีเล่ม 1 ฉบับปรับปรุง พิมพ์ครั้งที่ 8, ทบวงมหาวิทยาลัย, 2538, บริษัทอักษรเจริญทัศน์ จำกัด กรุงเทพฯ)

1. การวัดปริมาตร อุณหภูมิ และความดัน
2. กฎของบอยล์
3. กฎของชาร์ล
4. กฎของก๊าซสมบูรณ์แบบ
5. ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของก๊าซ
6. การแจกแจงความเร็วโมเลกุล
7. กฎการแพร่ผ่านของแกร์ห์ม
8. พฤติกรรมของก๊าซจริง
9. ก๊าซผสม

1. การวัดปริมาตร อุณหภูมิ และความดัน

การกำหนดสภาวะก๊าซ: ระบุ ปริมาตร (volume)
อุณหภูมิ (Temperature)
ความดัน (Pressure)

ปริมาตร (volume): เท่ากับปริมาตรภาชนะบรรจุ

หน่วย ลิตร (L)

ลูกบาศก์เดซิเมตร (dm^3)

มิลลิลิตรหรือลูกบาศก์เซนติเมตร (mL or cm^3)

ลูกบาศก์เมตร (m^3)

อุณหภูมิ (Temperature): การคำนวณเกี่ยวกับก๊าซ ให้ใช้ มาตรฐาน
อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute temperature scale)

$$T(K) = 273.15 + t(^{\circ}C)$$

หรือ
$$= 273 + t(^{\circ}C)$$

ความดัน (Pressure): แรงที่ก๊าซชนผนังภาชนะต่อพื้นที่ผนังภาชนะที่ตั้งฉากกับแรง, หน่วย นิวตันต่อตารางเมตรหรือปาสคาล ($N \cdot m^{-2}$ or Pa)
ไดน์ต่อตารางเซนติเมตร ($dyne \cdot cm^{-2}$)
บรรยากาศ (atm)
ปอนด์ ต่อตารางนิ้ว (psi)
บาร์ (barr)
ทอร์หรือมิลลิเมตรปรอท (torr or mmHg)

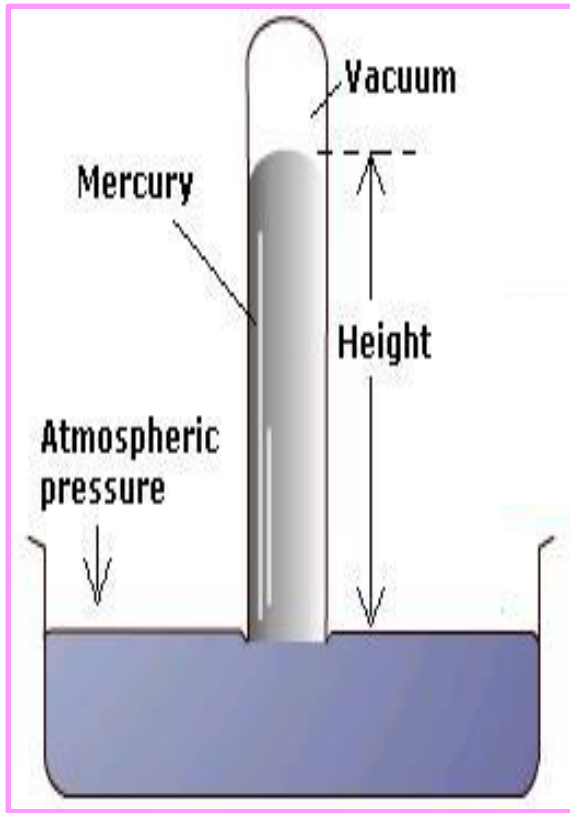
ความดัน (Pressure):

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

เครื่องมือวัดความดันบรรยากาศ: บาโรมิเตอร์ (Barometer)

Evangelista Torricelli (ค.ศ.1643)

ความดันบรรยากาศ = ความดันเนื่องจากมวลของปรอทในหลอดแก้ว



Mercury barometer

$$P = F/A \quad \text{กฎของนิวตัน: } F = mg \quad (m = \rho V)$$

$$\therefore F = \rho Vg$$

$$\text{หลอดแก้วทรงกระบอก } V = \pi r^2 h$$

$$F = \rho(\pi r^2 h)g$$

$$P = \frac{\rho(\cancel{\pi} r^2 h)g}{\cancel{\pi} r^2}$$

พท. วงกลม

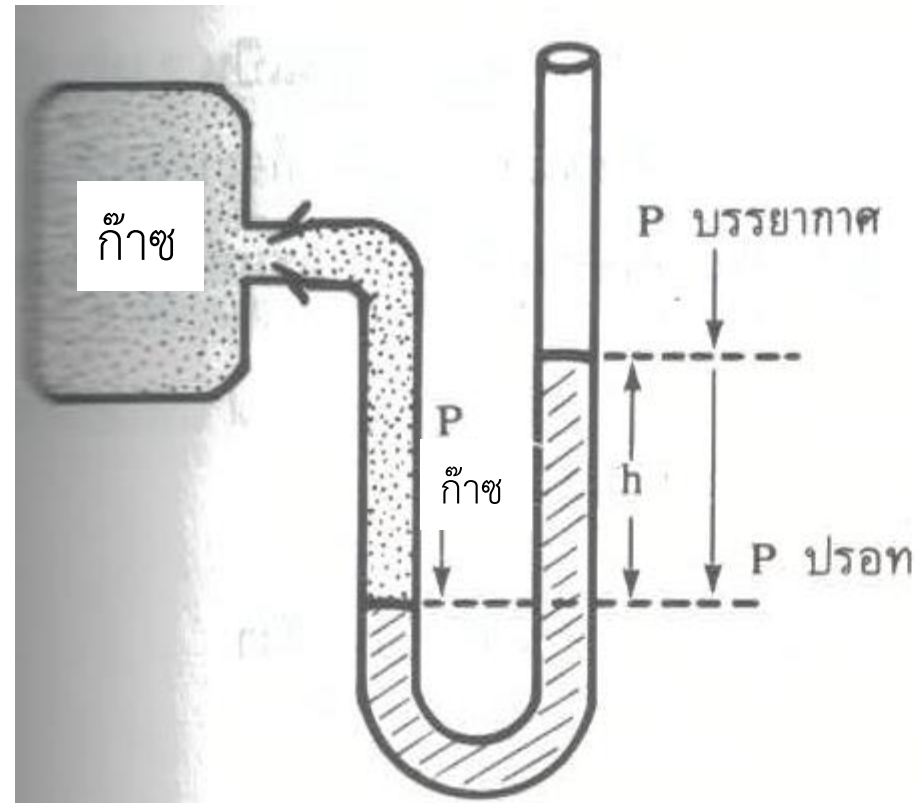
$$P = \rho gh \quad \text{ซึ่ง } \rho \text{ และ } g \text{ เป็นค่าคงที่}$$

h = ความสูงของลำปรอทในหลอดแก้ว

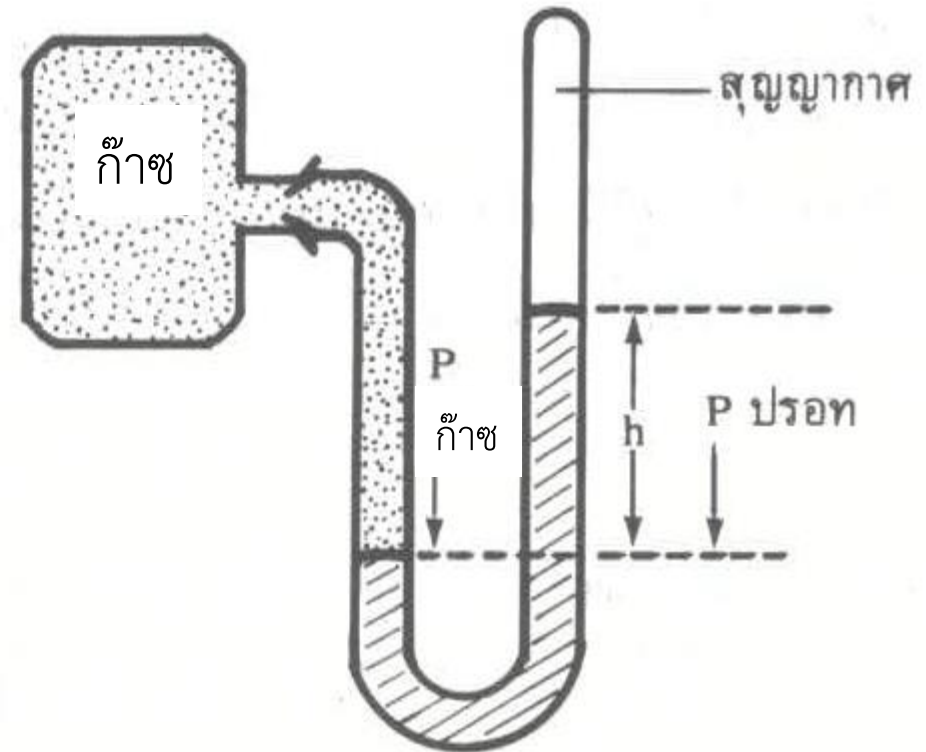
$\therefore$ สามารถระบุ P เป็น mmHg

เครื่องมือวัดความดันก๊าซ: มาโนมิเตอร์ (Manometer)

- หลอดแก้วรูปตัวยู บรรจุปรอทหรือของเหลวที่ทราบความหนาแน่น



มาโนมิเตอร์ปลายเปิด



มาโนมิเตอร์ปลายปิด

มาโนมิเตอร์ปลายเปิด: ถ้าระดับปรอทที่ปลายเปิดสูงกว่าปลายที่ต่อกับ
ภาชนะบรรจุก๊าซ

ความดันก๊าซ = ความดันบรรยากาศ + ความดันเนื่องจากลำปรอทสูง h

ถ้าระดับปรอทที่ปลายเปิดต่ำกว่าปลายที่ต่อกับภาชนะบรรจุก๊าซ

ความดันก๊าซ = ความดันบรรยากาศ - ความดันเนื่องจากลำปรอทสูง h

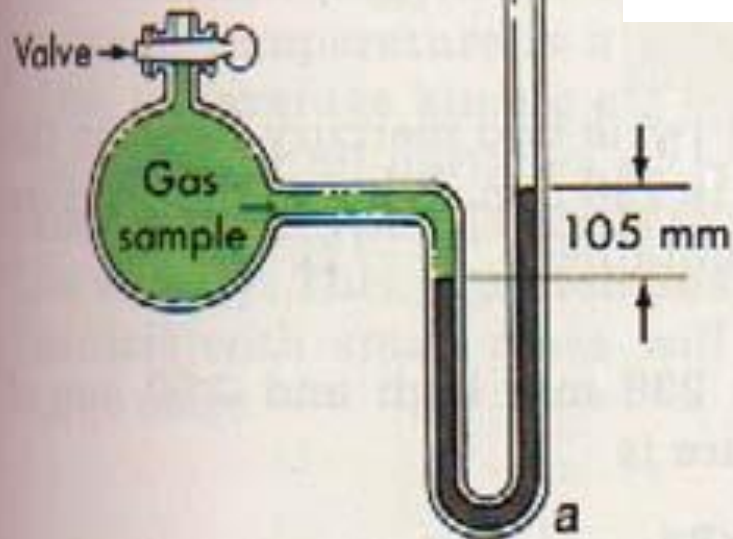
มาโนมิเตอร์ปลายปิด:

ความดันก๊าซ = ความดันเนื่องจากลำปรอทสูง h

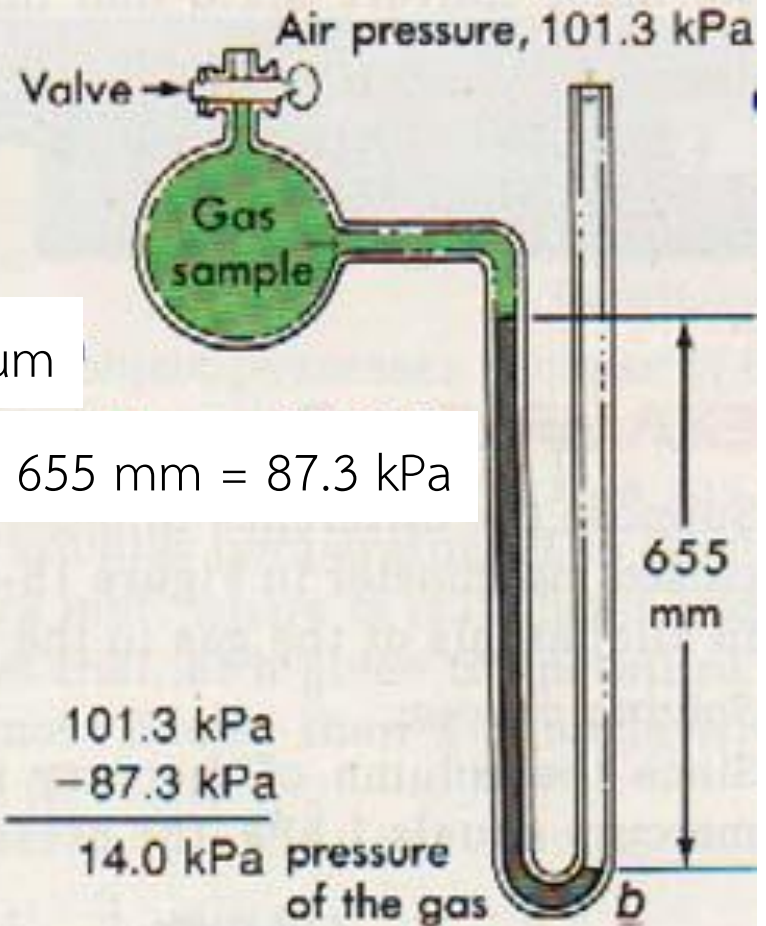
*ในงานที่ต้องการความละเอียดสูง ต้องนำค่าความดันไอของปรอทมาคิด
ด้วย

Closed tube Manometer has a vacuum above.

105 mm = 14.0 kPa



Open tube Manometer is open to the atmospheric pressure.



อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (Standard Temperature and Pressure, STP)

ความดันมาตรฐาน = 1 atm หรือ 1.013×10^5 Pa หรือ 101.3 kPa

อุณหภูมิมาตรฐาน = 0°C หรือ 273.15 K

2. กฎของบอยล์

- ค.ศ. 1662 Robert Boyle

“ณ อุณหภูมิคงที่และมวลคงที่ ปริมาตรของก๊าซใดๆ จะแปรผกผันกับความดัน”

$$V \propto \frac{1}{P} \quad (T \text{ และ } m \text{ คงที่})$$

หรือ

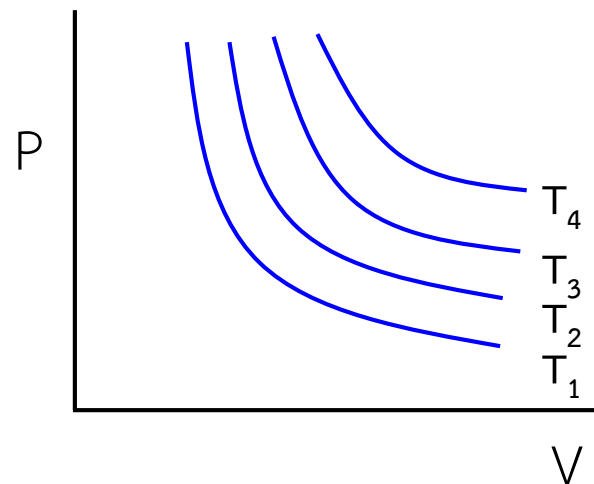
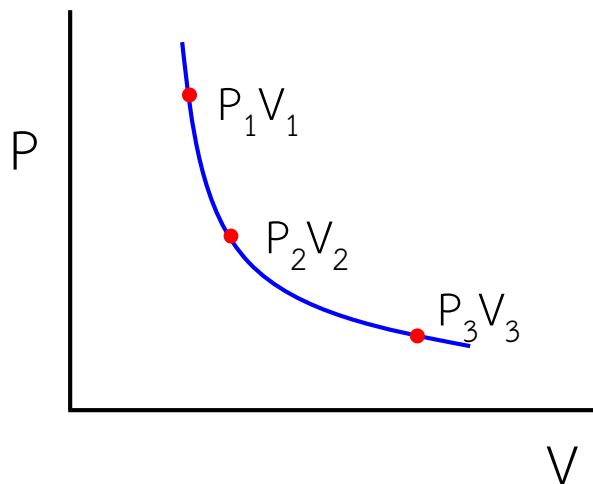
$$V = k_1 \frac{1}{P}$$

$$PV = k_1 \quad k_1 \text{ คือ ค่าคงที่}$$

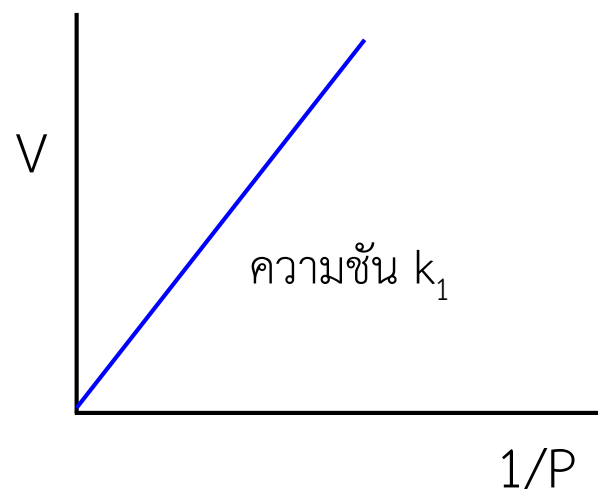
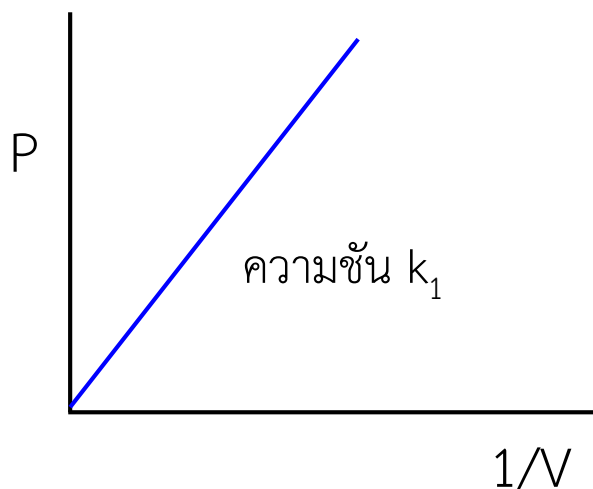
ถ้าอุณหภูมิคงที่และความดันก๊าซเปลี่ยนจาก P_1 เป็น P_2

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

กราฟระหว่าง P และ V ที่อุณหภูมิคงที่ เรียกว่ากราฟ 'ไอโซเทอร์ม' (Isotherm)



ค่าคงที่ k_1 หาจากความชันของกราฟระหว่าง P กับ $1/V$ หรือ กราฟระหว่าง V กับ $1/P$



ตัวอย่าง ก๊าซชนิดหนึ่งมีปริมาตร 350 cm^3 ภายใต้ความดัน 0.92 atm และที่อุณหภูมิ 21°C จงหาปริมาตรของก๊าซนี้ที่ความดัน 1.4 atm และอุณหภูมิ 21°C

3. กฎของชาร์ล

- ค.ศ. 1787 Jacques Charles
- ศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (T) ต่อปริมาตร (V) และความดันของก๊าซ (P)
- เมื่อความดัน (P) คงที่ สำหรับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทุกๆ 1°C ปริมาตรของก๊าซจะเพิ่มขึ้น $1/273$ เท่า ของปริมาตรที่ 0°C

เช่น

ที่ 0°C ก๊าซมีปริมาตรเป็น 273 cm^3

ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1°C ปริมาตรจะเพิ่มขึ้น $\frac{1}{273} \times 273 = 1\text{ cm}^3$

นั่นคือ ก๊าซจะมีปริมาตรเป็น $273 + 1 = 274\text{ cm}^3$

ทำนองเดียวกัน...

ที่ 0°C ก๊าซมีปริมาตรเป็น 273 cm^3

ถ้าอุณหภูมิลดลง 1°C ปริมาตรจะลดลง $\frac{1}{273} \times 273 = 1\text{ cm}^3$

นั่นคือ ก๊าซจะมีปริมาตรเป็น $273 - 1 = 272\text{ cm}^3$

ถ้าให้ V เป็นปริมาตรของก๊าซที่ $t^{\circ}\text{C}$

และ V_0 เป็นปริมาตรของก๊าซที่ 0°C

$$\begin{aligned}\text{จะได้} \quad V &= V_0 + \frac{1}{273} t V_0 = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) \\ &= V_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right)\end{aligned}$$

$$V = V_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right) \quad \text{ถ้าให้ } T \text{ (K)} = 273 + t$$

จะได้

$$V = V_0 \left(\frac{T}{273} \right)$$

$$= \left(\frac{V_0}{273} \right) T$$

$$= k_2 T$$

$$\frac{V}{T} = k_2$$

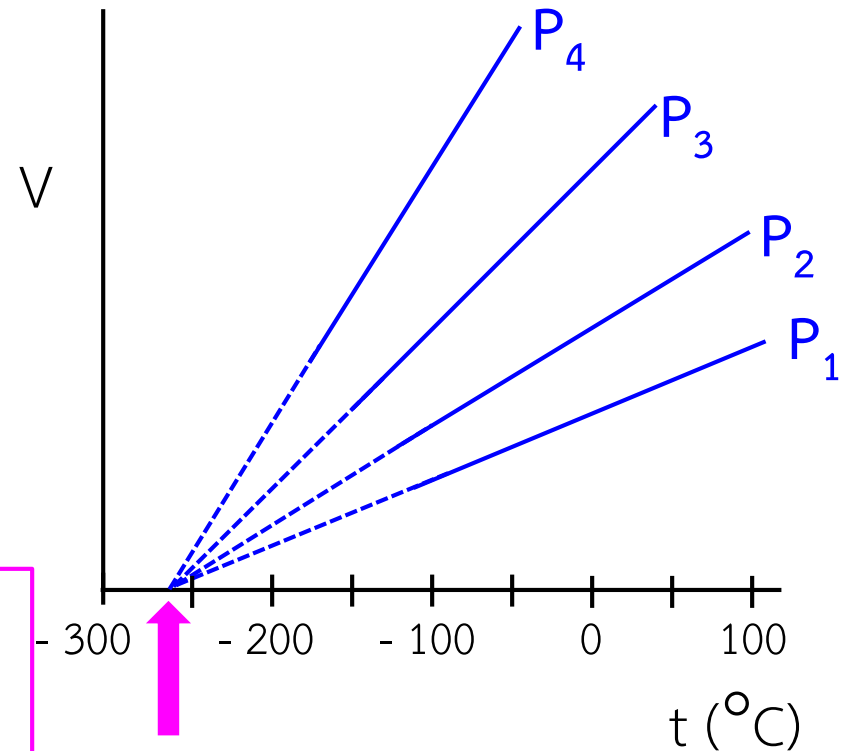
จาก $\frac{V}{T} = k_2$

ถ้าปริมาตรก๊าซเปลี่ยนจาก V_1 เป็น V_2
อุณหภูมิเปลี่ยนจาก T_1 เป็น T_2

จะได้ $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = k_2$

กฎของชาร์ล:

“เมื่อความดันคงที่ ปริมาตรของก๊าซ
จะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์”



- 273.15

ตัวอย่าง ก๊าซชนิดหนึ่งมีปริมาตร 79.5 cm^3 ที่ 45°C ก๊าซนี้จะมีปริมาตรเท่าใดที่อุณหภูมิ 0°C ถ้าความดันของก๊าซคงที่

Joseph Gay-Lussac : หาความสัมพันธ์ระหว่าง P กับ T ของก๊าซ

“ความดันของก๊าซใดๆ จะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิ เมื่อปริมาตรคงที่”
 $P \propto T$

$$P = kT$$

$$\frac{P}{T} = k \quad \text{เมื่อ } k \text{ คือ ค่าคงที่}$$

ถ้าความดันก๊าซเปลี่ยนจาก P_1 เป็น P_2

อุณหภูมิเปลี่ยนจาก T_1 เป็น T_2

จะได้

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

ตัวอย่าง เมื่อบรรจุก๊าซลงในภาชนะขนาด 10.0 ลิตร พบว่ามีความดัน 2.00 atm ที่ 0°C ที่อุณหภูมิเท่าใดก๊าซนี้จึงจะมีความดันเป็น 2.50 atm

ตัวอย่าง ถ้าบรรจุก๊าซออกซิเจน 10 ลิตร ความดัน 50 atm ที่อุณหภูมิ 25°C ลงในถังที่ทนความดันได้ 70 atm แล้วทิ้งไว้ในโกดังเก็บของที่อุณหภูมิสูงถึง 38°C ถังจะระเบิดหรือไม่

การทดลองเพิ่มเติมของ **Joseph Gay-Lussac** : นำก๊าซตั้งแต่ 2 ชนิด
ขึ้นไป มาทำปฏิกิริยากันได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซที่มี P และ T คงที่ และ
พบว่าอัตราส่วนระหว่างปริมาตรของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ เป็น
เลขจำนวนเต็มที่มีค่าน้อยๆ เสมอ

จากผลการทดลองของ **Joseph Gay-Lussac** ทำให้ **Amadeo
Avogadro** เสนอกฎขึ้นมาว่า “ภายใต้สภาวะที่ T และ P คงที่ ก๊าซที่มี
ปริมาตรเท่ากันจะมีจำนวนโมเลกุลเท่ากัน” หรือ “ที่ T และ P คงที่
ปริมาตรของก๊าซใดๆ จะแปรผันโดยตรงกับจำนวนโมลของแก๊สนั้น”

$$V \propto n$$

หรือ $V = k_3 n$ เมื่อ n เป็นจำนวนโมล

k_3 เป็นค่าคงที่

4. กฎของก๊าซสมบูรณ์แบบ

กฎของบอยล์ กฎของชาร์ลส์ และกฎของอะโวกาโดร ใช้ภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน ไม่สามารถนำมารวมกันโดยตรงได้

การรวมกฎทั้งหมดเข้าด้วยกันต้องใช้วิธีทางแคลคูลัส

กำหนดให้ V เป็นฟังก์ชันของ P , T และ n ตามสมการ

$$V = V(P, T, n)$$

Total differential

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{P,T}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{P,T}$$

จากกฎของบอยล์: $V = k_1/P$ ที่ T และ n คงที่ จะได้

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial (k_1/P)}{\partial P} \right)_{T,n} = -\frac{k_1}{P^2} = -\frac{V}{P}$$

จากกฎของชาร์ลส์: $V = k_2 T$ ที่ P และ n คงที่ จะได้

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} = \left(\frac{\partial (k_2 T)}{\partial T} \right)_{P,n} = k_2 = \frac{V}{T}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{P,T}$$

จากกฎของอะโวกาโดร: $V = k_3 n$ ที่ P และ T คงที่ จะได้

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial (k_3 n)}{\partial n} \right)_{P,T} = k_3 = \frac{V}{n}$$

แทนค่า differential ที่ได้จากกฎของบอยล์ กฎของชาร์ลส์ และกฎของอะโวกาโดร ลงในสมการ

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{P,T}$$

จะได้

$$dV = -\frac{V}{P}dP + \frac{V}{T}dT + \frac{V}{n}dn$$

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} + \frac{dT}{T} + \frac{dn}{n}$$

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} + \frac{dn}{n}$$

อินทิเกรตสมการนี้

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} + \frac{dn}{n}$$

จะได้

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \int_{n_1}^{n_2} \frac{dn}{n}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{n_2}{n_1}$$

$$\ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \ln \frac{n_2 T_2}{n_1 T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2} = R$$

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2} = R$$

เมื่อ R = ค่าคงที่ของก๊าซ (gas constant)
เขียนสูตรทั่วไปได้เป็น

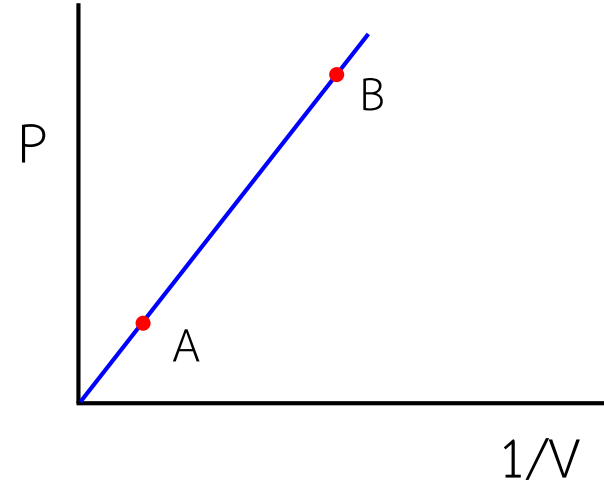
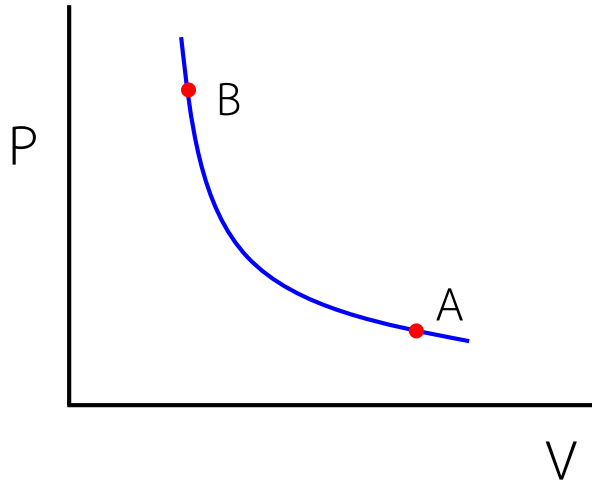
$$\frac{PV}{nT} = R$$

$$PV = nRT$$

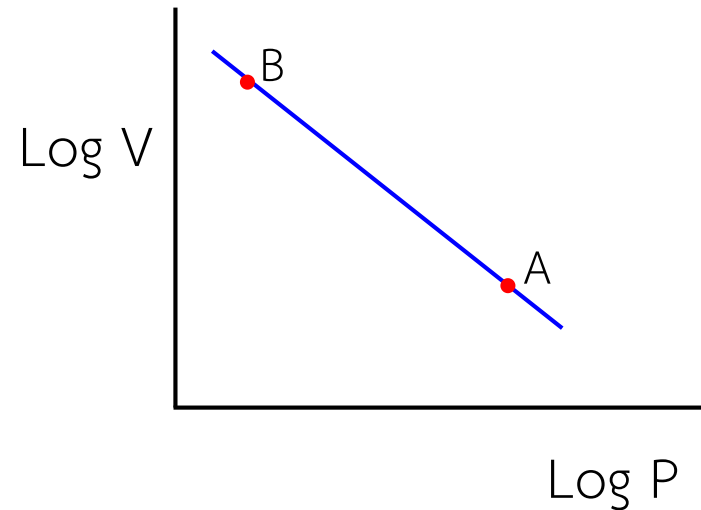
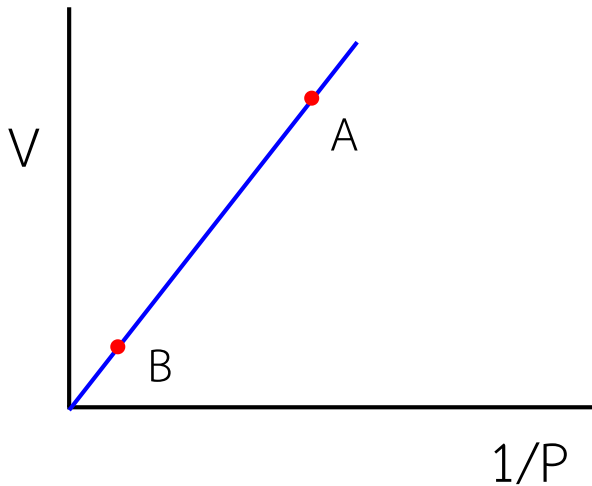
กฎของก๊าซสมบูรณ์แบบ (The Ideal Gas Law)

ก๊าซที่มีพฤติกรรมตรงตามกฎนี้เรียกว่า ก๊าซสมบูรณ์แบบ (Ideal Gas)

กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง P กับ V สำหรับก๊าซสมบูรณ์แบบ



$$PV = nRT$$



จากสมการ: $PV = nRT$

ถ้าให้ m = มวล

M = น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซ

จะได้

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

$$P = \frac{m}{V} \frac{RT}{M}$$

$$= \rho \frac{RT}{M}$$

เมื่อ $\rho = m/V$ = ความหนาแน่นของก๊าซ

ค่า R ของก๊าซสมบูรณ์แบบคำนวณได้จากการทดลองที่สถานะ STP

$$P = 1 \text{ atm} \quad n = 1 \text{ mol}$$

$$V = 22.4 \text{ L} \quad T = 273 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{nT} \\ &= \frac{(1 \text{ atm}) (22.4 \text{ L})}{(1 \text{ mol}) (273 \text{ K})} \\ &= 0.08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

ตัวอย่าง จงคำนวณปริมาตรของก๊าซชนิดหนึ่งที่**สภาวะมาตรฐาน** ถ้าก๊าซนี้มีปริมาตร 635 cm^3 ที่ 0.950 atm และ 27°C

ตัวอย่าง จงคำนวณจำนวนโมลของก๊าซสมบูรณ์แบบซึ่งมีปริมาตร 0.452 L
ที่ 87°C และ 0.620 atm

การบ้าน (ไม่ต้องส่ง)

ก๊าซสมบูรณ์แบบ 500 cm³หนัก 0.326 g ที่อุณหภูมิ 100°C และความดัน 380 torr มีน้ำหนักโมเลกุลเป็นเท่าใด

(Ans. = 39.9 g mol⁻¹)

ใช้สูตร

$$PV = \frac{m}{M}RT$$

5. ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของก๊าซ

ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของก๊าซ (The kinetic molecular theory of gases): - Daniel Bernoulli

- James Clerk Maxwell

- Ludwig Boltzmann

ใช้สมมติฐาน 3 ข้อ

1. การที่ก๊าซถูกอัดตัวได้ง่ายมากเมื่อเปรียบเทียบกับของเหลวและของแข็ง แสดงว่าภายในภาชนะที่บรรจุก๊าซส่วนใหญ่เป็นที่ว่าง ดังนั้นจึงอาจถือได้ว่า “โมเลกุลของก๊าซมีขนาดเล็กมาก และมีปริมาตรเป็นศูนย์ และโมเลกุลอยู่ห่างกันมาก”

2. เนื่องจากโมเลกุลอยู่ห่างกันมากจึงถือว่าไม่มีแรงกระทำต่อกัน แต่ละโมเลกุลเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ

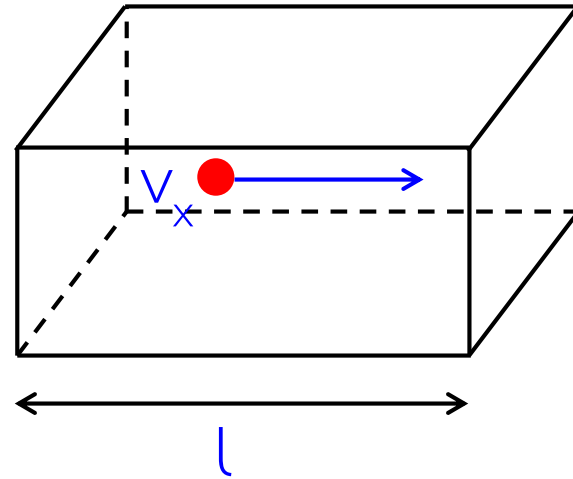
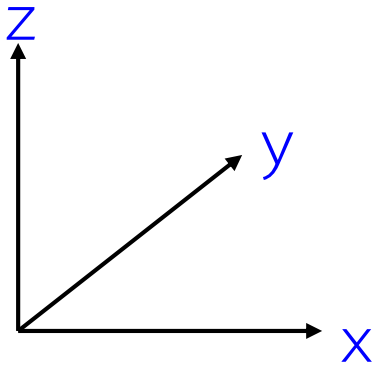
3. โมเลกุลของก๊าซเคลื่อนที่เป็นแนวเส้นตรง ยกเว้นเมื่อชนกันเองหรือชนกับผนังภาชนะ การชนระหว่างโมเลกุล และระหว่างโมเลกุลกับผนังภาชนะเป็นการชนแบบอีลาสติก (elastic) นั่นคือ พลังงานจลน์รวมของโมเลกุลที่ชนกันมีค่าไม่เปลี่ยนแปลง โมเลกุลหนึ่งสูญเสียพลังงานจลน์เท่าใด อีกโมเลกุลหนึ่งก็จะมีพลังงานจลน์เพิ่มขึ้นเท่านั้น

สมมติว่าก๊าซชนิดหนึ่งมี N โมเลกุล บรรจุในภาชนะทรงเหลี่ยมยาว l และมีพื้นที่หน้าตัดเท่ากับ A

โมเลกุลมีมวล m

เคลื่อนที่ในแนวขนานกับแกน x

ด้วยความเร็ว v_x



เมื่อโมเลกุลชนผนังภาชนะ:

- ชนแบบอีลาสติก (ผนังไม่เคลื่อนที่)
- หลังชน โมเลกุลมีโมเมนตัมเท่าเดิม แต่ทิศทางตรงกันข้าม

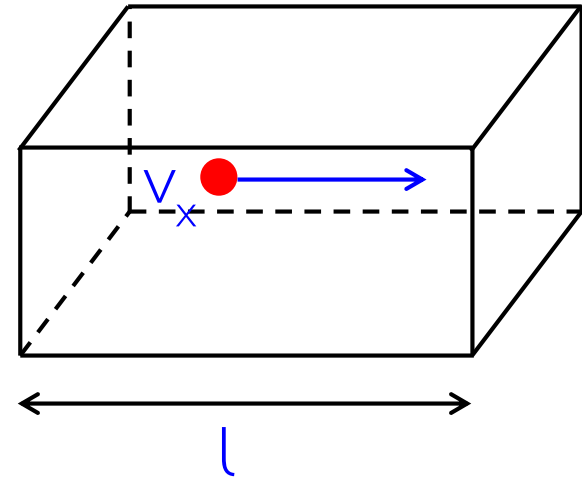
การเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมหลังการชน:

$$mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

ถ้าโมเลกุลเคลื่อนที่กลับไป - กลับมา ในภาชนะ โดยเคลื่อนที่ไปชน
ผนังฝั่งขวา - ซ้าย - ขวา ตามลำดับ

โมเลกุลต้องเคลื่อนที่เป็นระยะทาง $2l$

ใช้เวลาในการเคลื่อนที่ $2l/v_x$



กฎข้อที่ 2 ของนิวตัน: แรงคืออัตราการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมเทียบกับ
เวลา ดังนั้นในการเคลื่อนที่ชนผนังภาชนะแต่ละครั้งจะได้

$$F = \frac{2mv_x}{2l/v_x} = \frac{mv_x^2}{l}$$

$$F = \frac{2mv_x}{2l/v_x} = \frac{mv_x^2}{l}$$

F = แรงเนื่องจากการชน

$\therefore$ ความดัน (P) เนื่องจากการที่ 1 โมเลกุล ชนผนังภาชนะเท่ากับ

$$\frac{F}{A} = \frac{mv_x^2}{l A} = \frac{mv_x^2}{V}$$

$V = l A =$ ปริมาตรภาชนะ

ถ้าให้ v_{xi} = ความเร็วของโมเลกุล i ในแนวแกน x

∴ ความดันรวมที่เกิดขึ้นเนื่องจาก N โมเลกุล ชนผนัง จะได้เป็น

$$P = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

แต่ละโมเลกุลอาจมีความเร็วไม่เท่ากันจึงนิยมใช้ความเร็วเฉลี่ยในแนวแกน

x แทน

$$\begin{aligned} \overline{v_x^2} &= \frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + v_{x3}^2 + \dots + v_{xi}^2 + \dots + v_{xN}^2}{N} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^N v_{xi}^2}{N} \end{aligned}$$

แทนค่าใน

$$P = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

จะได้

$$P = \frac{Nm \overline{v_x^2}}{V}$$

$$PV = Nm \overline{v_x^2}$$

เนื่องจากโมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้ทั้งแนวแกน x y และ z ด้วยความเร็ว v_x v_y และ v_z ตามลำดับ

∴ ความเร็วในทิศทางใดๆ (v) คำนวณจาก

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

โมเลกุลเคลื่อนที่อย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้ความเร็วเฉลี่ยแต่ละแกนเท่ากัน

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

จากสมการ: $PV = Nm \overline{v_x^2}$ เมื่อคิดการเคลื่อนที่ทั้งแนวแกน x y z จะได้

$$PV = Nm \left(\frac{1}{3} \overline{v^2} \right)$$

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

$\overline{\mathcal{E}}$ = พลังงานจลน์เฉลี่ยของก๊าซ 1 โมเลกุล

$$PV = \frac{2}{3} N \overline{\mathcal{E}}$$

สำหรับก๊าซ 1 โมล $N = N_A$ (Avogadro number) จะได้

$$PV = \frac{2}{3} N_A \bar{\mathcal{E}}$$

หรือ

$$PV = \frac{2}{3} \bar{E}$$

เมื่อ $\bar{E} = N_A \bar{\mathcal{E}}$ เป็นพลังงานจลน์เฉลี่ยของก๊าซ 1 โมล

ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานจลน์เฉลี่ย ($\bar{E}$) กับอุณหภูมิสัมบูรณ์ (T)

เปรียบเทียบกับ $PV = nRT$ เมื่อ $n = 1$ กับ $PV = \frac{2}{3} \bar{E}$

จะได้ $PV = RT = \frac{2}{3} \bar{E}$ หรือ $\bar{E} = \frac{3}{2} RT$

จากสมการ

$$\bar{E} = \frac{3}{2}RT$$

จะเห็นว่าที่ 0°C จะได้ $\bar{E} = 0$ นั่นคือโมเลกุลไม่มีการเคลื่อนที่ จะเห็นว่า พลังงานจลน์เกิดขึ้นเนื่องจากความร้อนเท่านั้น

การเคลื่อนที่อย่างไม่เป็นระเบียบของโมเลกุล เรียกว่า “การเคลื่อนที่เนื่องจากความร้อน” (Thermal motion)

การคำนวณความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุล:

จากสมการ

$$\overline{E} = \frac{3}{2}RT = N_A \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}M\overline{v^2}$$

เมื่อ $M = N_A m$ คือมวลโมเลกุลของก๊าซ

คำนวณความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุล ($\overline{v^2}$) จาก

$$\cancel{\frac{3}{2}}RT = \cancel{\frac{1}{2}}M\overline{v^2} \quad \Rightarrow \quad \overline{v^2} = \frac{3RT}{M}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

เขียนแทน $\overline{v^2}$ ด้วย v_{rms} (root-mean-square velocity) รากที่สองของค่าเฉลี่ยความเร็วกำลังสอง

6. การแจกแจงความเร็วโมเลกุล

หมายถึง การคำนวณโอกาสที่จะพบโมเลกุลที่มีความเร็วในช่วงหนึ่งๆ ที่อุณหภูมิคงที่ เรียกว่า “การแจกแจงของแมกซ์เวลล์ – โบลต์ซมานน์”
(Maxwell – Boltzmann distribution)

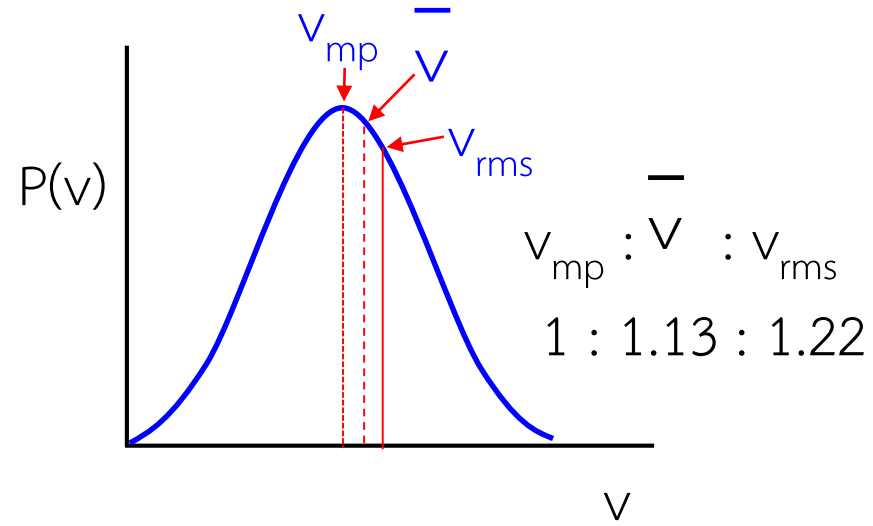
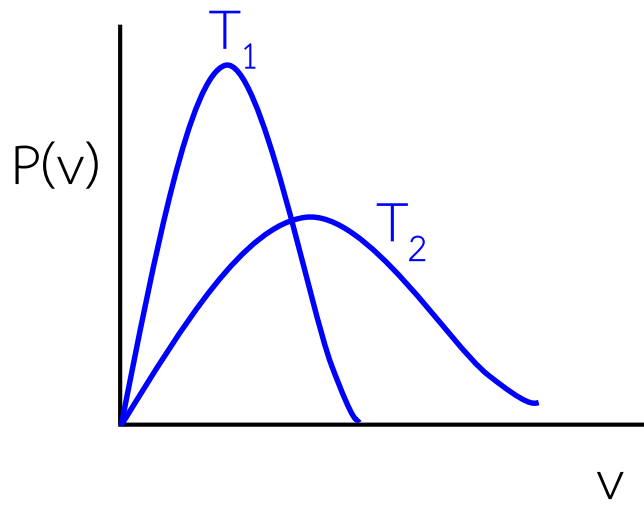
สูตรการคำนวณ:

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

เมื่อ $P(v)$ คือโอกาสที่จะพบโมเลกุลที่มีความเร็วในช่วง v ถึง $v + dv$
 k คือ ค่าคงที่ของโบลต์ซมานน์ (Boltzmann's constant)

$$\text{เท่ากับ } R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$e = 2.71$$



การแจกแจงความเร็วโมเลกุลที่ T_1 และ T_2

ความเร็วเฉลี่ย (mean velocity, $\bar{v}$):

เปรียบเทียบค่า v_{mp} , $\bar{v}$ และ v_{rms}

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

ความเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุด (most probable velocity, v_{mp}):

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

ทั้ง v_{mp} , $\bar{v}$ และ v_{rms} แปรผันตรงกับ T และแปรผกผันกับ M

การเปรียบเทียบความเร็วเฉลี่ย ($\bar{v}$) ของก๊าซ 2 ชนิด (A และ B) ที่อุณหภูมิเดียวกัน

$$\frac{\bar{v}_A}{\bar{v}_B} = \left(\sqrt{\frac{\cancel{8kT}}{\cancel{\pi}M_A}} \right) \left(\sqrt{\frac{\cancel{\pi}M_B}{\cancel{8kT}}} \right) = \frac{M_B}{M_A}$$

โมเลกุลที่เบากว่า จะเคลื่อนที่ได้เร็วกว่า

ตัวอย่าง จงคำนวณ v_{rms} และ $\bar{v}$ ของไฮโดรเจน 1 โมเลกุล ที่ 25 °C

วิธีทำ จากสมการ

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

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})}{0.002 \text{ kg mol}^{-1}}}$$

$$\text{J} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$v_{rms} = 1927 \text{ m s}^{-1}$$

จากสมการ $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8(8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})}{(3.14)(0.002 \text{ kg mol}^{-1})}}$$

$$\text{J} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$\bar{v} = 1775 \text{ m s}^{-1}$$

การบ้าน (ไม่ต้องส่ง)

จงคำนวณ v_{mp}

ใช้สูตร:

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

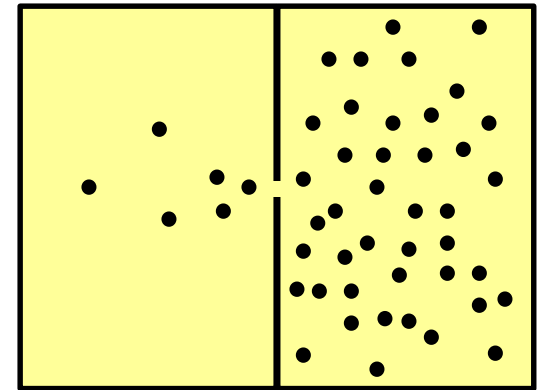
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

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

$\bar{v}$ และ v_{rms} ของฮีเลียม 1 โมเลกุล ที่ 273 K

7. กฎการแพร่ผ่านของแกรห์ม

- Thomas Graham
- การแพร่ผ่าน (effusion) หมายถึง กระบวนการที่ก๊าซเคลื่อนที่จากบริเวณหนึ่งผ่านรูเล็กๆ ออกสู่บริเวณอื่นโดยโมเลกุลไม่ชนกันเองเลย
- ก๊าซที่มีความหนาแน่นต่ำ (น้ำหนักเบา) จะแพร่ผ่านได้เร็วกว่าก๊าซที่มีความหนาแน่นสูงกว่า



Effusion

- อัตราการแพร่ผ่านของก๊าซ (r) แปรผกผันกับรากที่สองของความหนาแน่น (d):

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

เปรียบเทียบอัตราการแพร่ผ่านของก๊าซ A และ ก๊าซ B ภายใต้สภาวะเดียวกัน

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}}$$

เนื่องจาก ความหนาแน่น (d) แปรผันตรงกับน้ำหนัก (M):

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

และ อัตราการแพร่ผ่าน (r) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับอัตราเร็วเฉลี่ยของโมเลกุล ($\bar{v}$):

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{\bar{v}_A}{\bar{v}_B}}$$

ตัวอย่าง ระหว่าง NH_3 กับ CO_2 ก๊าซใดจะแพร่ผ่านได้เร็วกว่ากัน

การบ้าน (ไม่ต้องส่ง)

1. ก๊าซ A มีอัตราการแพร่ผ่านเป็น 0.4 เท่า ของก๊าซ B ถ้าก๊าซ A มีความหนาแน่น 4.2 kg/m^3 จงหาความหนาแน่นของก๊าซ B

ใช้สูตร:

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}}$$

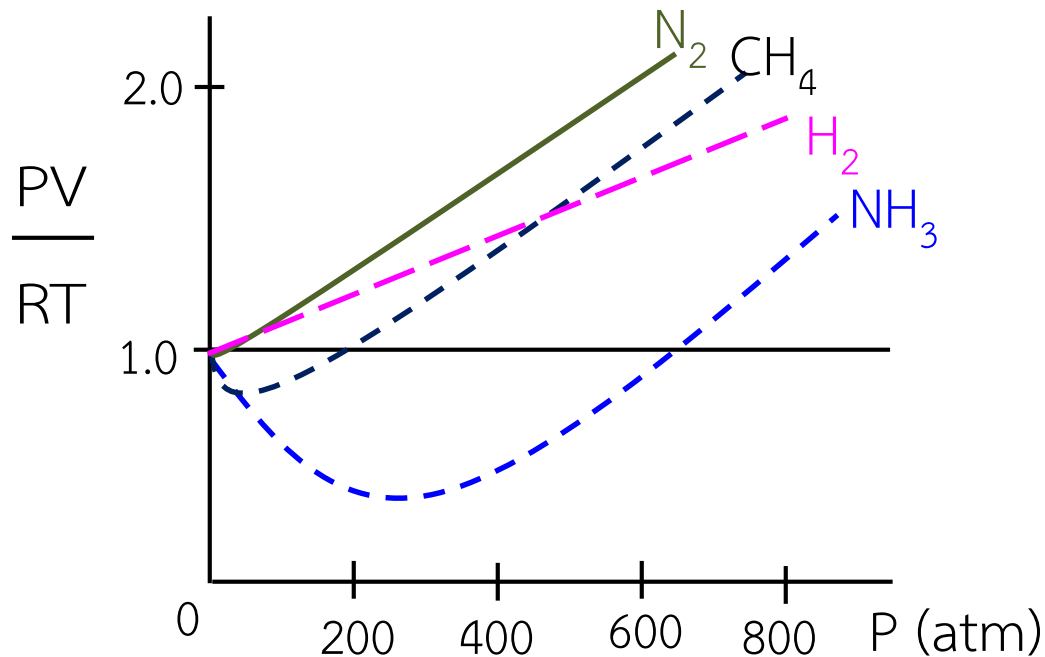
2. จงหาอัตราส่วนระหว่างอัตราการแพร่ผ่านของก๊าซไฮโดรเจนกับก๊าซออกซิเจน ณ อุณหภูมิและความดันเดียวกัน

ใช้สูตร:

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

8. พฤติกรรมของก๊าซจริง

- สำหรับ Ideal gas: $PV = RT$ เมื่อ $n = 1$
และ $PV/RT = 1$ เสมอ
- สำหรับก๊าซจริง (Real gas) พบว่า $PV/RT \neq 1$ แต่เมื่อความดันมีค่าเข้าใกล้ศูนย์และที่อุณหภูมิสูงมาก PV/RT จะมีค่าเข้าใกล้ 1



พฤติกรรมของก๊าซจริงที่ 273 K

- สำหรับ Ideal gas
 - โมเลกุลก๊าซมีปริมาตรเป็นศูนย์
 - ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุล
- สำหรับ Real gas
 - โมเลกุลก๊าซมีขนาดแน่นอน ปริมาตรไม่เป็นศูนย์
 - มีแรงแวนเดอร์วาลส์ยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล
- Johannes van der Waals เสนอสมการสถานะสำหรับก๊าซจริง 1 โมล

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT$$

เมื่อ $\bar{V}$ เป็นปริมาตรต่อโมลของก๊าซ

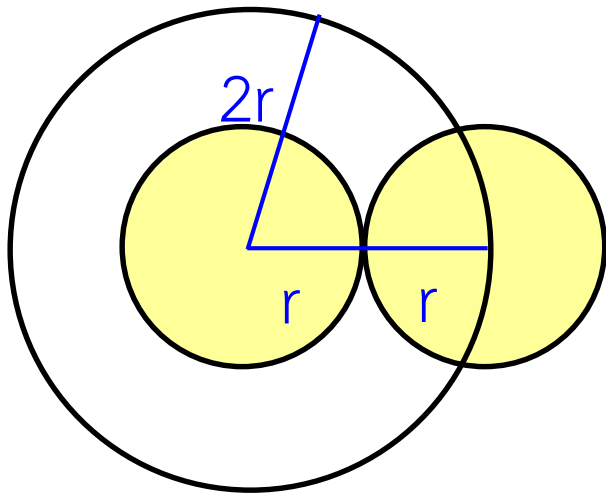
a และ b เป็นค่าคงที่เฉพาะของก๊าซแต่ละชนิด

Real gas: โมเลกุลมีปริมาตรแน่นอน

ปริมาตรของภาชนะที่บรรจุ = $\bar{V}$

ปริมาตรที่โมเลกุลก๊าซเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ = $\bar{V} - b$

b = ปริมาตรหวงห้าม (excluded volume) เป็นส่วนที่
โมเลกุลก๊าซเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปไม่ได้

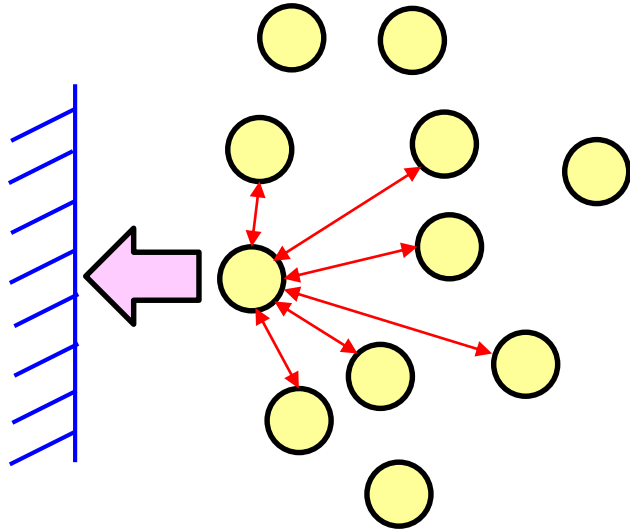


ปริมาตรหวงห้าม
ของ 2 โมเลกุล

- โมเลกุลเป็นทรงกลม รัศมี = r และปริมาตร $(4/3)\pi r^3$
- จุดศูนย์กลางของ 2 โมเลกุลใดๆ ห้ามเข้าใกล้กันเกินระยะ $2r$
- ปริมาตรหวงห้ามของ 2 โมเลกุล = $\frac{4}{3}\pi(2r)^3$
- ปริมาตรหวงห้ามของ 1 โมเลกุล

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi (2r)^3 \right) = 4 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

เนื่องจาก แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมีผลต่อความดันของก๊าซ



- ความดันของก๊าซเกิดจากการชนกันระหว่างโมเลกุลกับผนังภาชนะ
- โมเลกุลมีแรงดึงดูดทำให้แรงเนื่องจากการชนมีค่าน้อย ทำให้ความดัน (P) มีค่าน้อย
- ความดันที่ลดลงขึ้นอยู่กับ
 1. จำนวนครั้งของการชน
 2. แรงที่ลดลงในการชนแต่ละครั้ง

ความดันที่ลดลงขึ้นอยู่กับ $\alpha \left(\frac{n}{V} \right)^2 = \frac{an^2}{V^2} = \frac{a}{\bar{V}^2}$

เมื่อคิดผลเนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ความดันที่แท้จริงของก๊าซจึง
ควรเป็น $P + \frac{a}{V^2}$

∴ สมการแวนเดอร์วาลส์ สำหรับก๊าซจริง 1 โมล คือ

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

a และ b คือ ค่าคงที่แวนเดอร์วาลส์ ซึ่งหาได้จากการทดลอง

ค่า a และ b ของก๊าซชนิดต่างๆ

แก๊ส	$a(\text{atm } \ell^2 \text{ mol}^{-2})$	$b(\ell \text{ mol}^{-1})$
H ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.0391
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.35	0.0322
Kr	2.31	0.0398
Xe	4.07	0.0510
O ₂	1.36	0.0318
CO	1.46	0.0392
CO ₂	3.59	0.0427
H ₂ O	5.47	0.0305
NH ₃	4.18	0.0373
CH ₄	2.25	0.0427
C ₂ H ₂	4.37	0.0511
C ₂ H ₄	4.46	0.0570
C ₂ H ₆	5.43	0.0641
CCl ₄	19.6	0.1270
HCl	3.67	0.0408

ตัวอย่าง จงคำนวณความดันของก๊าซ CO_2 18.617 mol ซึ่งมีปริมาตร 10 L ที่ 100°C โดยใช้

ก. กฎของก๊าซสมบูรณ์แบบ ข. สมการแวนเดอร์วาลส์

วิธีทำ ก. กฎของก๊าซสมบูรณ์แบบ

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(18.617 \text{ mol})(0.082 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(373 \text{ K})}{10 \text{ L}}$$

$$P = 57 \text{ atm}$$

ข. สมการแวนเดอร์วาลส์

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

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

$$= \frac{(18.617 \text{ mol})(0.082 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(373 \text{ K})}{\left(10 \text{ l} - (18.617 \text{ mol})(0.0427 \text{ l mol}^{-1})\right)} - \frac{(3.59 \text{ atm l}^2 \text{ mol}^{-2})(18.617 \text{ mol})^2}{(10 \text{ l})^2}$$

$$P = 49.5 \text{ atm}$$

9. ก๊าซผสม

- John Dalton (คศ. 1802): “เมื่อมีก๊าซตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป อยู่ในภาชนะเดียวกันโดยไม่ทำปฏิกิริยากัน ก๊าซแต่ละชนิดจะก่อให้เกิดความดันเสมือนว่าในภาชนะไม่มีก๊าซชนิดอื่นอยู่ และความดันรวมจะมีค่าเท่ากับ ความดันของก๊าซทุกชนิดรวมกัน”
- ความดันที่เกิดจากก๊าซแต่ละชนิดเรียกว่า “ความดันย่อย” (partial pressure)

ความดันรวม = ผลรวมของความดันย่อย

ให้ P_i = ความดันย่อยของก๊าซ i

P_{tot} = ความดันรวมของก๊าซผสม

V = ปริมาตรของภาชนะ

n_i = จำนวนโมลของก๊าซ i

n_{tot} = จำนวนโมลรวม

$$P_{\text{tot}} V = n_{\text{tot}} RT = (n_1 + n_2 + \dots + n_i) RT$$

ดังนั้น

$$P_{\text{tot}} = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + \dots + n_i \frac{RT}{V}$$

$$= P_1 + P_2 + \dots + P_i$$

$$P_{\text{tot}} = \sum_i P_i$$

เมื่อ $P_i = n_i RT/V$

อาจแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง P_{tot} และ P_i ในรูปเศษส่วนโมล (x_i):

$$\frac{P_i}{P_{\text{tot}}} = \frac{n_i RT/V}{n_{\text{tot}} RT/V} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} = x_i$$

หรือ $P_i = x_i P_{\text{tot}}$

คำนวณความดันย่อยโดยใช้กฎของบอยล์ ($P_1 V_1 = P_2 V_2$):

เช่น นำก๊าซ A (ความดัน P_1 ปริมาตร V_1) ผสมกับก๊าซอื่นจนได้ก๊าซผสม ปริมาตร V สามารถคำนวณความดันย่อยของก๊าซ A (P_A) ในก๊าซผสมได้

จากสูตร:

$$P_1 V_1 = P_A V$$

$$P_A = P_1 V_1 / V$$

ตัวอย่าง ถ้าผสมก๊าซ N_2 200 cm^3 ที่ 25°C ความดัน 250 torr กับก๊าซ O_2 350 cm^3 ที่ 25°C ความดัน 300 torr จงหาปริมาตรรวม 300 cm^3 จงหาความดันรวมของก๊าซผสมที่ 25°C

วิธีทำ สำหรับ N_2 : ก่อนผสม $V_1 = 200\text{ cm}^3$ $P_1 = 250\text{ torr}$
หลังผสม $V = 300\text{ cm}^3$ $P_{N_2} = ?$

คำนวณความดันย่อยโดยใช้กฎของบอยล์:

$$\begin{aligned} P_{N_2} &= (P_1 V_1 / V) \\ &= \frac{(250\text{ torr})(200\text{ cm}^3)}{(300\text{ cm}^3)} = 167\text{ torr} \end{aligned}$$

สำหรับ O_2 : ก่อนผสม $V_1 = 350 \text{ cm}^3$ $P_1 = 300 \text{ torr}$
หลังผสม $V = 300 \text{ cm}^3$ $P_{O_2} = ?$

คำนวณความดันย่อยโดยใช้กฎของบอยล์:

$$\begin{aligned} P_{O_2} &= (P_1 V_1 / V) \\ &= \frac{(300 \text{ torr})(350 \text{ cm}^3)}{(300 \text{ cm}^3)} = 350 \text{ torr} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{คำนวณความดันรวม: } P_{\text{tot}} &= P_{N_2} + P_{O_2} \\ &= 167 + 350 \text{ torr} \\ &= 517 \text{ torr} \end{aligned}$$

ตัวอย่าง ในหลอดแก้วซึ่งมีปริมาตร 2.83 l มีก๊าซ H_2 0.174 g และ N_2 1.365 g บรรจุอยู่ ณ อุณหภูมิ 0°C จงคำนวณเศษส่วนโมล ความดันย่อยของก๊าซทั้งสอง และ ความดันรวม โดยถือว่าก๊าซทั้งสองและก๊าซผสมเป็นก๊าซสมบูรณ์แบบ

วิธีทำ 1. คำนวณเศษส่วนโมล (x_i)

2. คำนวณความดันย่อยของก๊าซ H_2 และ N_2

ใช้สูตร $PV = nRT$ หาความดันย่อยของก๊าซแต่ละชนิด

3. คำนวณ $P_{\text{tot}} = P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2}$

วิธีทำ 1. คำนวณเศษส่วนโมล (x_i)

วิธีทำ 2. คำนวณความดันย่อยของก๊าซ H_2 และ N_2

ใช้สูตร $PV = nRT$ หาความดันย่อยของก๊าซแต่ละชนิด

วิธีทำ

3. คำนวณ $P_{\text{tot}} = P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2}$