

# บทที่ 1

## ก๊าซ

### GAS

โดยทั่วไป สสารแบ่งออกเป็นสามสถานะคือ ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ เมื่อของแข็งหรือของเหลวที่สภาวะปกติถูกเปลี่ยนสถานะมาเป็นก๊าซโดยไม่สลายตัวแล้ว ก๊าซที่ได้นั้นเรียกว่า ไอของสาร ซึ่งสามารถเคลื่อนที่ได้ตลอดเวลาและทุกทิศทาง จึงทำให้แรงดึงดูดระหว่างอนุภาคของก๊าซมีค่าน้อย ดังนั้นก๊าซจึงไม่มีรูปร่างและไม่มีปริมาตรที่แน่นอน แต่จะมีปริมาตรและมีรูปร่างตามภาชนะที่บรรจุ

เพื่อความสะดวกในการศึกษาเกี่ยวกับก๊าซ เราสามารถแบ่งก๊าซได้เป็น 2 ประเภทคือ

1. ก๊าซไอดีลหรือก๊าซอุดมคติ (ideal gas) หมายถึง ก๊าซที่สมมติขึ้นไม่มีจริงในธรรมชาติ โดยกำหนดให้ก๊าซประเภทนี้ไม่มีแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคของก๊าซ ไม่มีปริมาตรและมีพฤติกรรมเป็นไปตามกฎต่าง ๆ ของก๊าซ เช่น กฎของบอยล์ (Boyle's Law) กฎของชาร์ลส์ (Charles's Law) เป็นต้น

2. ก๊าซนอน-ไอดีลหรือก๊าซจริง (non-ideal gas) หมายถึง ก๊าซทั่ว ๆ ไปที่มีอยู่จริงในธรรมชาติและมีแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคของก๊าซที่มีปริมาตร ดังนั้นก๊าซจริงจึงมีพฤติกรรมเบี่ยงเบนไปจากกฎต่าง ๆ ของก๊าซ แต่มีบางสภาวะที่ใกล้เคียงกับก๊าซอุดมคติมากเมื่อก๊าซจริงนั้นอยู่ที่สภาวะความดันต่ำมาก ๆ และอุณหภูมิสูง ๆ

#### 1.1 สมการของสถานะ (Equations of state)

ในสถานะใด ๆ ของสารมักจะกำหนดด้วยปริมาตร (V), ความดัน (P), อุณหภูมิ (T) และมวล (w) ดังนั้นสมการของสถานะจะถูกระบุด้วย ปริมาตร ความดันและอุณหภูมิ ส่วนมวลของสารนั้นจะหาได้จากสมการของสถานะ ซึ่งความสัมพันธ์นี้เขียนในรูปคณิตศาสตร์ได้ว่า

$$V = wf(P,T) \dots\dots\dots(1.1)$$

จากสมการ (1.1) เป็นสมการของสถานะ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ปริมาตรจะเป็นฟังก์ชันของความดันและอุณหภูมิ โดยมวลของสารคงที่

ในกรณีของก๊าซ สมการของสถานะจะมีตัวแปรดังนี้

เมื่อ V คือปริมาตรของก๊าซซึ่งมีค่าเท่ากับปริมาตรของภาชนะที่บรรจุก๊าซนั้น

P คือความดันของก๊าซซึ่งเกิดจากโมเลกุลของก๊าซเข้าชนผนังภาชนะ

T คืออุณหภูมิของก๊าซที่บรรจุอยู่ในภาชนะ

**กฎของบอยล์ (Boyle's Law)**

โรเบิร์ต บอยล์ (Robert Boyle) ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรของก๊าซที่อุณหภูมิและมวลของก๊าซคงที่ ซึ่งสรุปเป็นกฎของบอยล์ได้ว่า “ณ. อุณหภูมิและมวลของก๊าซคงที่ ปริมาตรของก๊าซจะเป็นสัดส่วนผกผันกับความดันของก๊าซนั้น” ซึ่งเขียนในรูปคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

เมื่อ T คงที่  $V \propto \frac{1}{P}$  .....(1.2)

ดังนั้น  $V = k \cdot \frac{1}{P}$

หรือ  $PV = k$  .....(1.3)

เมื่อ P = ความดันของก๊าซ

V = ปริมาตรของก๊าซ

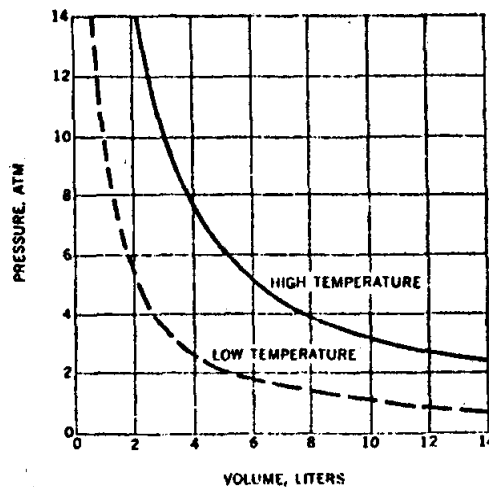
T = อุณหภูมิของก๊าซ

และ k = ค่าสัดส่วนคงที่

จากสมการ (1.3) จะแสดงถึงผลคูณระหว่างความดันกับปริมาตรของก๊าซใด ๆ จะมีค่าคงที่เสมอ เมื่ออุณหภูมิของก๊าซไม่เปลี่ยน เช่นที่อุณหภูมิ T คงที่ ความดันของก๊าซเปลี่ยนจาก  $P_1$  ไปเป็น  $P_2$  ทำให้ปริมาตรของก๊าซเปลี่ยนจาก  $V_1$  ไปเป็น  $V_2$  ตามลำดับ จะได้ความสัมพันธ์ตามกฎของบอยล์คือ

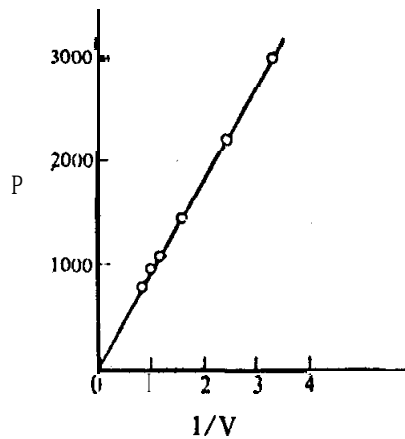
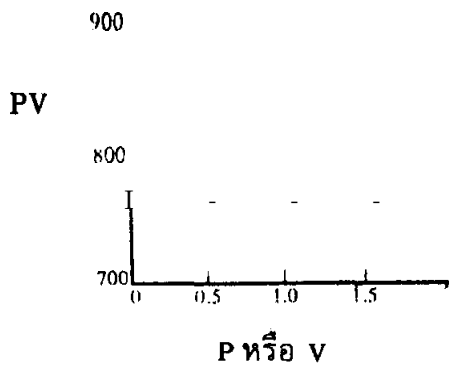
$P_1 V_1 = P_2 V_2$  .....(1.4)

เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองของบอยล์มาเขียนเป็นกราฟระหว่างความดัน (P) กับปริมาตร (V) ณ. อุณหภูมิ T ที่คงที่ จะได้กราฟที่เรียกว่า ไอโซเทอร์ม (isotherm) ซึ่งมีลักษณะเป็นไฮเพอร์โบลา (hyperbola)



รูปที่ (1.1) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดัน(P)กับปริมาตร(V) ที่อุณหภูมิต่างกัน

จากกราฟรูปที่ (1.1) แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะมีผลต่อความดันและปริมาตรของก๊าซและกราฟที่ได้เป็นเส้นโค้งซึ่งยากต่อการพิจารณาว่าการทดลองของก๊าซใด ๆ จะเป็นไปตามกฎของบอยล์หรือไม่ การแก้ปัญหาทำได้โดยนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาเขียนกราฟระหว่าง PV กับ P หรือ V ค่าใดค่าหนึ่งหรือจะเขียนกราฟระหว่าง P กับ 1/V จะได้กราฟดังรูปที่ (1.2) และ (1.3) ตามลำดับ



รูปที่ (1.2) แสดงกราฟระหว่าง PV กับ P หรือ V

รูปที่ (1.3) แสดงกราฟระหว่าง P กับ 1/V

จากรูปที่ (1.2) จะได้กราฟเส้นตรง ซึ่งมีความชันเป็นศูนย์ ส่วนรูปที่ (1.3) จะได้กราฟเส้นตรงผ่านจุดตั้งต้นและมีความชันเท่ากับ k ดังนั้นการทดลองก๊าซใด ๆ ที่อุณหภูมิคงที่ เมื่อนำข้อมูลจากการทดลองมาเขียนกราฟแบบรูปที่ (1.2) หรือ (1.3) และได้กราฟเส้นตรงตามรูปที่ (1.2) หรือ (1.3) แล้ว เราจะสรุปได้ว่าก๊าซนั้นเป็นไปตามกฎของบอยล์

**ตัวอย่างที่ 1.1** ก๊าซชนิดหนึ่งบรรจุในภาชนะที่มีปริมาตร 0.5 ลิตร ภายใต้ความดัน 1.0 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 25° ซ จงคำนวณปริมาตรของก๊าซนี้ที่ความดัน 1.5 บรรยากาศ ณ อุณหภูมิ 25° ซ

**วิธีทำ**

โจทย์กำหนดให้อุณหภูมิคงที่ (25° ซ)

ตามกฎของบอยล์  $P_1V_1 = P_2V_2$

แทนค่าของเทอมต่าง ๆ ลงในสมการ

$$(1\text{atm})(0.5\text{ liter}) = (1.5\text{atm})V_2$$

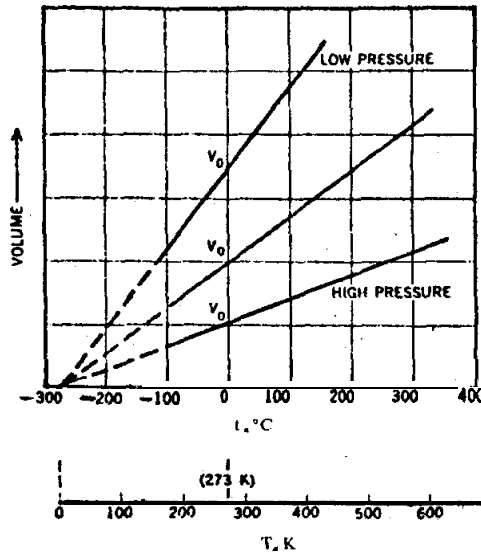
$$V_2 = 0.33\text{ liter}$$

ดังนั้น ก๊าซที่ความดัน 1.5 บรรยากาศ ณ อุณหภูมิ 25° ซ จะมีปริมาตรเท่ากับ 0.33 ลิตร

### กฎของชาร์ลส์ (Charles's Law)

ชาร์ลส์ และเกย์-ลัสแซค ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาตรของก๊าซ จากการทดลอง

พบว่า “ปริมาตรของก๊าซจะเพิ่มขึ้น  $1/273.15$  เท่าของปริมาตรที่  $0^{\circ}\text{C}$  ทุก ๆ ครั้งที่มีการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นหนึ่งองศา ภายใต้ความดันคงที่” เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองนี้มาเขียนเป็นกราฟระหว่างปริมาตรของก๊าซกับอุณหภูมิจะให้ความสัมพันธ์ดังกล่าวเป็นเส้นตรง ดังรูปที่ (1.4)



รูปที่ (1.4) แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของก๊าซจะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิต่ำกว่าความดันคงที่ตามกฎของชาร์ลส์และมีความชันเท่ากับ  $V_0/273.15$

เมื่อพิจารณารูปดังกล่าวแล้ว จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของก๊าซจะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิ เมื่อลากเส้นตรงทั้งหมดให้เลยไปจนถึงแกนของอุณหภูมิ เส้นตรงทั้งหมดจะตัดแกนอุณหภูมิตัดกันที่จุดเดียวกัน คือที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $-273.15^{\circ}\text{C}$  ที่จุดนี้ก๊าซจะไม่มีปริมาตรเลย แต่อันที่จริงแล้วก๊าซนั้นยังมีปริมาตรอยู่ แต่อยู่ในรูปของของเหลวหรือของแข็ง

จากอุณหภูมิต่ำกว่า  $-273.15^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเป็นอุณหภูมิต่ำกว่าศูนย์องศาเซลเซียส สามารถเปลี่ยนมาเป็นหน่วยเคลวินได้คือ อุณหภูมิศูนย์สัมบูรณ์ (Absolute Zero) และใช้สัญลักษณ์ว่า  $0\text{ K}$  โดยจะเขียนเป็นสมการคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$T = t + 273.15 \quad \dots\dots\dots(1.5)$$

เมื่อ  $T =$  อุณหภูมิในหน่วยองศาเคลวิน (K)

$t =$  อุณหภูมิในหน่วยองศาเซลเซียส ( $^{\circ}\text{C}$ )

จากผลการทดลองของชาร์ลส์และเกย์-ลัสแซค สามารถเขียนความสัมพันธ์ดังกล่าวให้อยู่ในรูปสมการคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$V = V_0 + \frac{V_0 t}{273.15} \quad \dots\dots\dots(1.6)$$

$$= V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15}\right)$$

$$= V_0 \frac{273.15 + t}{273.15} \quad \dots\dots\dots(1.7)$$

เมื่อ  $V$  เป็นปริมาตรของก๊าซจำนวนหนึ่งที่อุณหภูมิ  $t^{\circ}\text{C}$

$V_0$  เป็นปริมาตรของก๊าซที่อุณหภูมิ  $0^{\circ}\text{C}$

เมื่อแทนสมการ (1.5) ลงในสมการ (1.7) จะได้

$$V = V_0 \left(\frac{T}{273.15}\right)$$

$$= \left(\frac{V_0}{273.15}\right) T$$

กำหนดให้  $k = V_0/273.15$  เป็นค่าคงที่

$$\therefore V = kT \quad \dots\dots\dots(1.8)$$

หรือ  $V \propto T$  เมื่อความดัน (P) คงที่

จากสมการ (1.8)  $\frac{V}{T} = k$

ถ้าปริมาตรของก๊าซเปลี่ยนจาก  $V_1$  เป็น  $V_2$  อุณหภูมิของก๊าซจะเปลี่ยนจาก  $T_1$  เป็น  $T_2$  การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดขึ้นที่ความดันคงที่ เราเขียนความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงได้ดังนี้

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = k \quad (\text{ค่าคงที่}) \quad \dots\dots\dots(1.9)$$

หรือ  $V \propto T$  เมื่อความดัน (P) คงที่  $\dots\dots\dots(1.10)$

จากสมการ (1.10) เราสามารถสรุปกฎของชาร์ลส์-เกย์ลัสแซค ได้ว่า “ปริมาตรของก๊าซจะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ภายใต้ความดันคงที่”

ต่อมา เกย์ลัสแซค ได้ทำการทดลองเพิ่มเติมเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความดันของก๊าซและอุณหภูมิเมื่อปริมาตรของก๊าซคงที่ สรุปผลได้ว่า “ที่ปริมาตรคงที่ ความดันของก๊าซใด ๆ จะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์” ซึ่งเขียนในรูปคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$P \propto T$$

$$P = k T \quad \text{เมื่อ } k \text{ เป็นค่าคงที่}$$

$$\text{หรือ } \frac{P}{T} = k \quad \dots\dots\dots(1.11)$$

เมื่อก๊าซมีการเปลี่ยนแปลงความดันและอุณหภูมิ เราสามารถเขียนสมการ (1.11) ใหม่ได้ดังนี้

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = k \quad \dots\dots\dots(1.12)$$

### กฎของอาโวกาโดร (Avogadro's Law)

ได้กล่าวไว้ว่า “ปริมาตรของก๊าซใด ๆ จะแปรผันโดยตรงกับจำนวนโมลของก๊าซนั้น ๆ ภายใต้อุณหภูมิและความดันคงที่” เขียนในรูปสมการคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$V \propto n$$

$$V = kn \quad (k \text{ เป็นค่าคงที่}) \quad \dots\dots\dots(1.13)$$

เมื่อ  $V$  เป็นปริมาตรของก๊าซ

$n$  คือจำนวนโมลของก๊าซ

## 1.2 พฤติกรรมของก๊าซอุดมคติ (The PVT Behavior of Ideal Gases)

จากกฎของบอยล์และกฎของชาร์ลส์ เราสามารถหาความสัมพันธ์ของตัวแปร (variable) ซึ่งหมายถึงปริมาตร ความดัน และอุณหภูมิของก๊าซได้ดังนี้

$$\text{จากกฎของบอยล์ } V \propto \frac{1}{P} \quad \text{เมื่ออุณหภูมิ } T \text{ คงที่ จากสมการ (1.2)}$$

$$\text{จากกฎของชาร์ลส์ } V \propto T \quad \text{เมื่อความดัน } P \text{ คงที่ จากสมการ (1.10)}$$

เมื่อรวมความสัมพันธ์ของกฎทั้งสองจะได้ผลลัพธ์ดังนี้

$$V \propto \frac{T}{P} \quad \dots\dots\dots(1.14)$$

$$\therefore V = k \frac{T}{P} \quad (k \text{ เป็นค่าคงที่})$$

$$\text{หรือ } \frac{PV}{T} = k \quad \dots\dots\dots(1.15)$$

จากสมการ (1.15)  $k$  เป็นค่าคงที่ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของก๊าซ ถ้าใช้ก๊าซ 1 โมล จะได้ค่า  $k$  เท่ากับ 0.08206 ลิตร.บรยากาศ/องศาเคลวิน ซึ่งค่านี้คือค่าคงที่ของก๊าซ (gas

constant) ใช้สัญลักษณ์ว่า R แต่ถ้าก๊าซอุดมคติที่นำมาศึกษามากกว่า 1 โมลเราเขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$\frac{PV}{T} = nR$$

หรือ  $PV = nRT$  .....(1.16)

เมื่อ n คือจำนวนโมลของก๊าซ

R คือค่าคงที่ของก๊าซ ซึ่งหาได้จากอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (STP) คือ 1 โมลของก๊าซอุดมคติ จะมีปริมาตร 22.414 ลิตรที่ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 273.15 K หรือ 0°C เมื่อแทนค่าลงในสมการ (1.16) ซึ่งเป็นกฎของก๊าซอุดมคติ จะได้ว่า

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

$$= \frac{(1 \text{ บรรยากาศ}) (22.414 \text{ ลิตร})}{(1 \text{ โมล}) (273.15 \text{ องศาเซลวิน})}$$

$$= 0.08206 \text{ ลิตร.บรรยากาศ/โมล.องศาเซลวิน}$$

สมการ (1.16) จะใช้ได้กับก๊าซอุดมคติเท่านั้น ซึ่งสมมติว่าระหว่างโมเลกุลของก๊าซไม่มีแรงกระทำต่อกัน และโมเลกุลไม่มีปริมาตร ดังนั้นก๊าซจะเป็นไปตามข้อสมมติเมื่อก๊าซนั้นมีความดันต่ำมาก ๆ หรือที่อุณหภูมิสูงมาก ๆ

เราอาจนำสมการของก๊าซอุดมคติมาหาน้ำหนัก น้ำหนักโมเลกุลหรือความหนาแน่นของก๊าซได้ดังนี้

จากสมการ (1.16)

$$PV = nRT$$

$$\therefore PV = \frac{w}{M}RT$$
 .....(1.17)

เมื่อ w คือ น้ำหนักของก๊าซ

M คือ น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซ

จากสมการ (1.17)

$$P = \frac{w}{V} \cdot \frac{RT}{M}$$

$$\therefore P = d \cdot \frac{RT}{M}$$
 .....(1.18)

เมื่อ d = w/v

= ความหนาแน่นของก๊าซ

**ตัวอย่างที่ 1.2** ภาชนะใบหนึ่งมีปริมาตรภายในเท่ากับ 44.8 ลิตร ซึ่งบรรจุก๊าซชนิดหนึ่งอยู่ที่ มีความดัน 1 บรรยากาศ และมีอุณหภูมิ 0°ซ จงคำนวณจำนวนโมลของก๊าซ

**วิธีทำ** จากสูตร  $PV = nRT$

$$\therefore n = \frac{PV}{RT}$$

ปริมาตรภายในของภาชนะจะเท่ากับปริมาตรของก๊าซ

$$\begin{aligned} n &= \frac{(1 \text{ atm}) (44.8 \text{ liter})}{(0.0821 \text{ liter} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol}) (273.15 + 0) \text{ K}} \\ &= 1.998 \text{ mol} \end{aligned}$$

$\therefore$  จำนวนโมลของก๊าซเท่ากับ 2

**ตัวอย่างที่ 1.3** จงคำนวณความหนาแน่นของก๊าซชนิดหนึ่ง ที่อุณหภูมิ 25°ซ และความดัน 740 มม.ของปรอท กำหนดให้น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซนี้เท่ากับ 60

**วิธีทำ** จากสูตร  $P = \frac{dRT}{M}$

$$\begin{aligned} \therefore d &= \frac{PM}{RT} \\ &= \frac{(740/760 \text{ atm}) (60 \times 10^{-3} \text{ kg/mol})}{(0.0821 \text{ liter} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol}) (298.15 \text{ K})} \\ &= 2.387 \times 10^{-3} \text{ kg/liter} \end{aligned}$$

จากการคำนวณจะได้ความหนาแน่นของก๊าซเท่ากับ  $2.387 \times 10^{-3}$  กิโลกรัม/ลิตร

**ตัวอย่างที่ 1.4** โมเลกุลของก๊าซชนิดหนึ่งประกอบไปด้วย N และ O เมื่อนำก๊าซดังกล่าวหนัก  $8.96 \times 10^{-4}$  กิโลกรัม ซึ่งมีปริมาตร 0.524 ลิตร ความดัน 0.961 บรรยากาศ และมีอุณหภูมิ 301 องศาเซลวิน จงคำนวณน้ำหนักโมเลกุลและสูตรโมเลกุลของก๊าซนั้น

**วิธีทำ** จากสูตร  $n = \frac{PV}{RT}$

$$\begin{aligned} &= \frac{(0.961 \text{ atm}) (0.524 \text{ liter})}{(0.0821 \text{ liter} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol}) (301 \text{ K})} \\ &= 2.04 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{เนื่องจาก น้ำหนักโมเลกุล} &= \frac{\text{น้ำหนักของสาร}}{\text{จำนวนโมลของสาร}} \\ &= 8.96 \times 10^{-4} \text{ kg} / 2.04 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ &= 4.392 \times 10^{-2} \text{ kg/mol} \end{aligned}$$

∴ น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซเท่ากับ  $4.392 \times 10^{-2}$  กิโลกรัม/โมล

จากโจทย์กำหนดให้โมเลกุลของก๊าซประกอบด้วย N และ O ซึ่งมีน้ำหนักอะตอมเป็น 14 และ 16 ตามลำดับ จากน้ำหนักโมเลกุลของก๊าซที่คำนวณได้ เราสามารถนำมาหาสูตรโมเลกุลของก๊าซที่ควรจะเป็นได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ถ้าโมเลกุลของก๊าซประกอบด้วย } 2\text{N} + \text{O} &\text{ จะได้น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ } 2 \times 14 + 16 \\ &= 44 \text{ g/mol หรือ } 4.4 \times 10^{-2} \text{ kg/mol} \end{aligned}$$

∴ สูตรโมเลกุลของก๊าซที่ควรจะเป็นได้คือ  $\text{N}_2\text{O}$

ตัวอย่างที่ 1.5 สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดหนึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$  ถ้านำสารนั้นหนัก  $1.10 \times 10^{-4}$  กิโลกรัมมาทำการทดลองในเครื่องมือของวิกเตอร์-เมเยอร์ (Victor Meyer apparatus) จะได้ไอของสารซึ่งวัดปริมาตรได้  $2.7 \times 10^{-2}$  ลิตร ที่อุณหภูมิ 26°C และความดัน 0.978 บรรยากาศ จงคำนวณน้ำหนักโมเลกุลและค่าจำนวน  $n$  ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

วิธีทำ จากสูตร  $M = \frac{wRT}{PV}$

$$\begin{aligned} &= \frac{(1.10 \times 10^{-4} \text{ kg}) (0.0821 \text{ liter} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}) (273.15 + 26) \text{ K}}{(0.978 \text{ atm}) (2.7 \times 10^{-2} \text{ liter})} \\ &= 1.023 \times 10^{-1} \text{ kg/mol} \end{aligned}$$

∴ น้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเท่ากับ  $1.023 \times 10^{-1}$  กิโลกรัม/โมล

จากโจทย์สารประกอบดังกล่าวมีสูตรเป็น  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$  และจากการคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลได้ค่าประมาณ 102 กรัม/โมล

$$\therefore \text{น้ำหนักอะตอมของ H} = 1$$

$$\text{น้ำหนักอะตอมของ C} = 12$$

$$\therefore \text{น้ำหนักโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอน} = 14n + 2$$

$$102 = 14n + 2$$

$$\therefore n = 100/14 \approx 7$$

โดยทั่วไปแล้ว น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซที่คำนวณจากสูตร  $PV = nRT$  (กฎของก๊าซอุดมคติ) จะมีค่าสูงกว่าการทดลองประมาณ 1 - 2 เปอร์เซ็นต์ เพราะว่าก๊าซส่วนใหญ่จะเบี่ยงเบนไปจากกฎของก๊าซ

### 1.3 สมบัติบางอย่างของก๊าซผสม (Some Properties of Gas mixtures)

ที่กล่าวมาแล้วข้างต้นนั้นเป็นการพิจารณาถึงสมการสถานะของก๊าซ และความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรที่ใช้กำหนดสถานะของก๊าซ โดยพิจารณาจากก๊าซเพียงตัวเดียวที่มีการเปลี่ยนแปลงของตัวแปร แต่ที่จะกล่าวต่อไปนี้เป็นเรื่องเกี่ยวกับการผสมกันของก๊าซอุดมคติตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป ซึ่งไม่ทำปฏิกิริยาเคมีต่อกัน และจะนำสมการของก๊าซอุดมคติมาใช้พิจารณาการผสมกันของก๊าซ ทำให้ทราบถึงสมบัติบางอย่างที่ได้จากการผสมกันของก๊าซภายใต้สภาวะที่กำหนดให้ต่าง ๆ กัน ดังนี้

#### กฎของดาลตัน (Dalton's Law)

ดาลตัน ศึกษาความดันย่อยของก๊าซในการผสมกันของก๊าซอุดมคติตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป และสรุปเป็นกฎได้ว่า "ความดันของก๊าซผสมที่ไม่มีปฏิกิริยาเคมีต่อกันจะเท่ากับผลบวกของความดันย่อยของก๊าซต่าง ๆ ที่ประกอบขึ้นเป็นก๊าซผสมนั้น โดยที่ก๊าซแต่ละตัวจะมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของก๊าซผสมภายใต้อุณหภูมิคงที่" ซึ่งเขียนในรูปสมการคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n = \sum_{i=1}^{i=n} p_i \quad \dots\dots\dots(1.19)$$

เมื่อ  $P$  เป็นความดันของก๊าซผสมและมีปริมาตรเป็น  $V$

$P_1, P_2, P_3, \dots$  เป็นความดันย่อย (partial pressure) ของก๊าซแต่ละชนิดที่มีปริมาตรเท่ากับ  $V$  ซึ่งเป็นส่วนประกอบของก๊าซผสม

การคำนวณหาความสัมพันธ์ระหว่างความดันย่อย  $P_i$  ของก๊าซชนิด  $i$  กับความดันรวมของก๊าซผสม  $P$  ทำได้โดยพิจารณาการผสมของก๊าซอุดมคติ  $A$  และ  $B$  ในภาชนะที่มีปริมาตรเท่ากับ  $V$  ที่อุณหภูมิ  $T$  คงที่

$$\text{จากสมการของก๊าซอุดมคติ } P = \frac{nRT}{V} \quad \dots\dots\dots(1.20)$$

เมื่อก๊าซ  $A$  และ  $B$  ผสมกัน จะได้ความดันย่อยของก๊าซแต่ละชนิดดังนี้

$$P_A = n_A RT/V \quad \dots\dots\dots(1.21)$$

$$\text{และ } P_B = n_B RT/V \quad \dots\dots\dots(1.22)$$

โดยมี  $n_A$  และ  $n_B$  เป็นจำนวนโมลของก๊าซ  $A$  และ  $B$  ตามลำดับ

เมื่อรวมสมการ (1.21) และสมการ (1.22) จะได้

$$P_A + P_B = (n_A + n_B) \frac{RT}{V}$$

แต่  $P = P_A + P_B$  จากสมการ (1.19)

หรือ 
$$\frac{nRT}{V} = (n_A + n_B) \frac{RT}{V}$$

$$\therefore n = n_A + n_B \quad \dots\dots\dots(1.23)$$

จากสมการ (1.23) จะได้จำนวนโมลของก๊าซผสมเท่ากับผลบวกของจำนวนโมลของก๊าซ A บวกกับ ก๊าซ B

เมื่อนำสมการ (1.21) ทหารด้วยสมการ (1.20) จะได้

$$\begin{aligned} P_A/P &= n_A/n \\ &= n_A/(n_A + n_B) \end{aligned}$$

เมื่อ  $n_A/(n_A + n_B)$  เป็นเศษส่วนโมล (mole fraction) ของก๊าซ A ใช้สัญลักษณ์ว่า  $y_A$

$$P_A = y_A P \quad \dots\dots\dots(1.24)$$

ในทำนองเดียวกันจะได้ความดันย่อยของก๊าซ B คือ

$$P_B = y_B P$$

จากสมการ (1.24) เราสามารถสรุปได้ว่า ความดันย่อยของก๊าซ A จะเท่ากับสัดส่วนโมลของ ก๊าซ A คูณด้วยความดันรวมของก๊าซผสม ซึ่งเขียนเป็นสมการทั่ว ๆ ไปได้ดังนี้

$$P_i = y_i P \quad \dots\dots\dots(1.25)$$

เมื่อ  $P_i$  เป็นความดันย่อยของก๊าซ i

$y_i$  เป็นเศษส่วนโมลของก๊าซ i

$P$  เป็นความดันรวมของก๊าซผสม

นอกจากนี้เราสามารถคำนวณความดันย่อยโดยใช้กฎของบอยล์ สมมติว่านำก๊าซ A ซึ่งเดิม มีความดัน  $P_1$  บรรจุในภาชนะขนาด  $V_1$  มาผสมกับก๊าซอื่น ๆ จนปริมาตรของก๊าซผสมเป็น  $V$  เราสามารถคำนวณความดันย่อยของก๊าซ A ( $P_A$ ) ได้ดังนี้

จากกฎของบอยล์

$$P_1 V_1 = P_A V \quad (\text{เมื่ออุณหภูมิคงที่})$$

$$\therefore \text{ความดันย่อย } P_A = \frac{P_1 V_1}{V} \quad \dots\dots\dots(1.26)$$

เมื่อพิจารณาสัดส่วนโมลของก๊าซจากสมการ (1.23) ถ้านำก๊าซตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป มาผสมกันอยู่ในภาชนะเดียวกัน ภายใต้อุณหภูมิคงที่ จะได้จำนวนโมลของก๊าซผสม (n) ดังนี้

$$\begin{aligned} n &= n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n \\ &= \sum_{i=1}^n n_i \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (1.27)$$

เมื่อหารสมการ (1.27) ด้วย n จะได้

$$1 = \frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} + \frac{n_3}{n} + \dots + \frac{n_n}{n}$$

เนื่องจาก

$$y_i = \frac{n_i}{n}$$

$$1 = y_1 + y_2 + y_3 + \dots + y_n \quad \dots\dots\dots (1.28)$$

จากสมการ (1.28) สรุปได้ว่า ผลรวมของเศษส่วนโมลของก๊าซแต่ละตัวในก๊าซผสมจะมีค่าเท่ากับหนึ่งเสมอ

#### กฎของอามากัต (Amagat's law)

เป็นกฎที่คล้ายคลึงกับกฎของดาลตัน แต่ศึกษาถึงปริมาตรย่อยของก๊าซแทนและสรุปเป็นกฎได้ว่า “ปริมาตรรวมของก๊าซผสมจะเท่ากับผลบวกของปริมาตรย่อยของก๊าซที่เป็นส่วนประกอบ” โดยที่ก๊าซแต่ละตัวที่เป็นส่วนประกอบในภาชนะผสมนั้นจะต้องมีอุณหภูมิและความดันเป็น T และ P ตามลำดับเช่นเดียวกับก๊าซผสมนั้น ๆ

จากสูตร  $PV = nRT$

หรือ  $V = \frac{nRT}{P} \quad \dots\dots\dots (1.29)$

ดังนั้น ในภาชนะผสมที่มีปริมาตรเท่ากับ V ที่มีความดัน P และอุณหภูมิ T จะมีปริมาตรย่อยของก๊าซแต่ละตัวดังนี้

$$V_1 = n_1 \left( \frac{RT}{P} \right) \quad \dots\dots\dots (1.30)$$

$$V_2 = n_2 \left( \frac{RT}{P} \right)$$

$$V_3 = n_3 \left( \frac{RT}{P} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } V_1 + V_2 + V_3 &= (n_1 + n_2 + n_3) \left(\frac{RT}{P}\right) \dots\dots\dots(1.31) \\ &= n \left(\frac{RT}{P}\right) \end{aligned}$$

$$\therefore V_1 + V_2 + V_3 = V \dots\dots\dots(1.32)$$

เมื่อ  $V_1, V_2, V_3$  เป็นปริมาตรย่อยของก๊าซแต่ละชนิดที่นำมาผสมกันในภาชนะที่มีปริมาตร  $V$

พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรย่อยของก๊าซกับปริมาตรรวมของก๊าซผสมทำได้โดยนำสมการ (1.30) ตั้งหารด้วยสมการ (1.29) จะได้

$$\begin{aligned} \frac{V_1}{V} &= \frac{n_1}{n} \\ \therefore V_1 &= \left(\frac{n_1}{n}\right) V \end{aligned}$$

$$\text{หรือ } V_1 = y_1 V \dots\dots\dots(1.33)$$

จากสมการ (1.33) เราสามารถเขียนเป็นสมการทั่ว ๆ ไปได้ว่า

$$V_i = y_i V \dots\dots\dots(1.34)$$

เมื่อ  $V_i$  เป็นปริมาตรย่อย (partial volume) ของก๊าซ  $i$   
 $y_i$  เป็นเศษส่วนโมล (mole fraction) ของก๊าซ  $i$   
 $V$  เป็นปริมาตรรวมของก๊าซผสม

นอกจากนี้เรายังพบว่า ปริมาตรย่อยของก๊าซใด ๆ จะแปรผันโดยตรงกับความดันย่อยของก๊าซนั้น ๆ ซึ่งพิจารณาได้จากสมการ (1.25) และ (1.33) ดังนี้

$$y_i = \frac{P_i}{P}$$

$$\text{และ } y_i = \frac{V_i}{V}$$

$$\text{ดังนั้น } \frac{P_i}{P} = \frac{V_i}{V}$$

$$\therefore V_i = \left(\frac{V}{P}\right) P_i \dots\dots\dots(1.35)$$

จะเห็นว่า  $V$  และ  $P$  เป็นปริมาตรรวมและความดันรวมของก๊าซผสมจะมีค่าคงที่

$$\text{ดังนั้น } V_i \propto P_i$$

ตัวอย่างที่ 1.6 ถ้าผสมก๊าซไนโตรเจน 300 มล. ที่อุณหภูมิ 27 °C และความดัน 200 ทอร์รี่ กับ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 250 มล. ที่อุณหภูมิ 27 °C และความดัน 300 ทอร์รี่ ในภาชนะที่มีขนาด 400 มล. จงหาความดันรวมของก๊าซผสมที่ 27 °C

วิธีทำ เมื่อผสมก๊าซไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ในภาชนะที่มีขนาด 400 มล. ที่อุณหภูมิคงที่ และความดันรวมของก๊าซผสมจะมีค่าเท่ากับผลรวมของความดันย่อยของก๊าซแต่ละตัวในภาชนะผสม

คำนวณความดันย่อยของก๊าซไนโตรเจนในภาชนะผสม 400 มล. โดยก๊าซไนโตรเจนก่อนผสม จะมีความดันเท่ากับ 200 ทอร์รี่ และปริมาตรเท่ากับ 300 มล.

$$\text{จากสูตร} \quad P_1 V_1 = P_{N_2} V$$

แทนค่าเทอมที่เกี่ยวข้องในสมการ

$$(200/760)\text{atm}(300 \text{ liter}) = P_{N_2} (0.4 \text{ liter})$$

$$\therefore P_{N_2} = 0.197 \text{ atm}$$

ในทำนองเดียวกัน เราสามารถคำนวณความดันย่อยของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้

$$(300/760)\text{atm}(0.25 \text{ liter}) = P_{CO_2} (0.4 \text{ liter})$$

$$\therefore P_{CO_2} = 0.247 \text{ atm.}$$

จากกฎของดาลตัน

$$\begin{aligned} \text{ความดันรวม (P)} &= P_{N_2} + P_{CO_2} \\ &= 0.197 \text{ atm} + 0.247 \text{ atm} \\ &= 0.444 \text{ atm} \end{aligned}$$

$\therefore$  ความดันรวมของก๊าซผสมมีค่าเท่ากับ 0.444 บรรยากาศ

ตัวอย่างที่ 1.7 ภาชนะใบหนึ่งมีขนาด 2.0 ลิตร ภายในบรรจุ n โมลของก๊าซไนโตรเจน ที่มีความดัน 0.5 บรรยากาศ และอุณหภูมิ T องศาเซลเซียส เมื่อเติม 0.01 โมลของก๊าซออกซิเจนเข้าไปในภาชนะใบนั้น ถ้าต้องการให้ความดันรวมของก๊าซผสมเท่ากับความดันเดิมก่อนเติมก๊าซออกซิเจน จะต้องลดอุณหภูมิจากเดิมมาเป็นอุณหภูมิ 10 °C จงคำนวณ n และ T จากข้อมูลที่ให้มา

วิธีทำ จากสูตร  $n = \frac{PV}{RT}$

หลังจากเติมก๊าซออกซิเจนเข้าไปผสมกับก๊าซไนโตรเจนจะได้ความดัน = 0.5 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 10°C หรือ (273.15 + 10) K

$$\therefore n(N_2) + n(O_2) = \frac{PV}{RT}$$

$$\text{แทนค่า } n(N_2) + (0.01 \text{ mol}) = \frac{(0.5 \text{ atm})(2.0 \text{ liter})}{(0.0821 \text{ liter} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(283.15 \text{ K})}$$

$$= 0.043 \text{ mol}$$

$$\therefore n(N_2) = 0.043 - 0.01 = 0.033 \text{ mol}$$

จากการคำนวณจะได้จำนวนโมลของก๊าซไนโตรเจนเท่ากับ 0.033 โมล เมื่อทราบจำนวนโมลของก๊าซไนโตรเจนแล้ว จะหาอุณหภูมิ T ในตอนแรกได้ดังนี้

$$\text{เนื่องจาก } T = \frac{PV}{nR}$$

$$\text{เมื่อ } n = n(N_2)$$

$$\therefore T = \frac{(0.5 \text{ atm})(2.0 \text{ liter})}{(0.033 \text{ mol})(0.0821 \text{ liter} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})}$$

$$= 369.1 \text{ K}$$

ดังนั้นอุณหภูมิของก๊าซไนโตรเจนเท่ากับ 369.1 องศาเซลวิน

ในการผสมกันของก๊าซตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป โดยก๊าซเหล่านั้นไม่ทำปฏิกิริยาเคมีต่อกัน เราใช้กฎของดาลตัน และกฎของอามอกัดมาพิจารณา นอกจากนี้เราสามารถหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของก๊าซได้โดยใช้สูตรที่ว่า

$$M_{av} = \frac{\sum w_i}{\sum n_i} \dots\dots\dots (1.36)$$

เมื่อ  $M_{av}$  เป็น น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของก๊าซผสม

$w_i$  และ  $n_i$  เป็นน้ำหนักของก๊าซและจำนวนโมลของก๊าซ  $i$  ตามลำดับ

จากสมการ (1.36)

$$M_{av} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum_i y_i M_i \dots\dots\dots (1.37)$$

เมื่อ  $M_i$  เป็นน้ำหนักโมเลกุลของก๊าซ  $i$

นอกจากนี้ ยังสามารถหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของก๊าซในรูปอื่นได้ ดังนี้

จากสูตร  $PV = nRT$

เมื่อก๊าซผสมกัน จะได้  $n = \sum n_i = \sum w_i/M_{av}$  เมื่อแทนค่าลงในสมการข้างบนจะได้

$$P V = (\sum w_i/M_{av})RT$$

$$\text{หรือ } PM_{av} = \left(\frac{\sum w_i}{V}\right) R T$$

$$= dRT \quad \dots\dots\dots(1.38)$$

เมื่อ  $d$  เป็นความหนาแน่นของก๊าซผสมมีค่าเท่ากับ  $\sum w_i/V$

**ตัวอย่างที่ 1.8** ก๊าซไฮโดรเจนจะแตกตัวให้อะตอมของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูงพอ ( $H_2 = 2 H$ ) และสมมติให้  $H_2$  และ  $H$  ประพฤติตัวเป็นก๊าซอุดมคติ จงหาความหนาแน่นของก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 2000° ซ ถ้าก๊าซไฮโดรเจนแตกตัว 33 เปอร์เซ็นต์ไปเป็นอะตอม เมื่อความดันเท่ากับ 1 บรรยากาศ

**วิธีทำ** เพื่อความสะดวกสมมติให้ก๊าซไฮโดรเจนมีจำนวนเท่ากับ 1 โมลก่อนแตกตัว

เมื่อ 0.33 โมลของ  $H_2$  ที่แตกตัวไปเป็น  $2H$  ซึ่งมีจำนวนโมลเท่ากับ  $2 \times 0.33$  และจะเหลือ 0.67 โมลของ  $H_2$  ที่ปนอยู่กับ  $H$

$$\therefore \text{จำนวนโมลทั้งหมด} = \text{จำนวนโมลของ } H_2 \text{ ที่เหลือ} + \text{จำนวนโมลของ } H$$

$$= 0.61 + 0.66$$

$$= 1.33$$

$$\text{เพราะว่า } M_{av} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

$$= \frac{(0.67 \text{ mol})(2.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}) + (0.66 \text{ mol})(1.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol})}{(0.67 + 0.66) \text{ mol}}$$

$$\therefore M_{av} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

จากสูตร  $d = \frac{PM_{av}}{RT}$

$$= \frac{(1 \text{ atm})(1.5 \times 10^{-3} \text{ kg/mol})}{(0.0821 \text{ liter.atm/K.mol})(273.15 + 2000)K}$$

$$= 8.037 \times 10^{-6} \text{ kg/liter}$$

เพราะฉะนั้น จะได้ความหนาแน่นของก๊าซผสมเท่ากับ  $8.037 \times 10^{-6}$  กิโลกรัม/ลิตร



### 1.4 พฤติกรรมของก๊าซจริง (The Nonideal Behavior of Gases)

ก๊าซจริงจะมีพฤติกรรมเป็นก๊าซอุดมคติต่อเมื่อก๊าซจริงจะต้องมีความดันต่ำมาก ๆ และมีอุณหภูมิสูงมาก ๆ เท่านั้น หากจะนำสมการของก๊าซอุดมคติมาใช้กับก๊าซจริงที่ความดันใด ๆ แล้วจะต้องใช้แฟกเตอร์ (factor) อีกตัวหนึ่งเพิ่มเข้าไปในสมการของก๊าซอุดมคติ ( $PV = nRT$ ) เราเรียกแฟกเตอร์นี้ว่า “สัมประสิทธิ์ของความกด” (compressibility coefficient) หรือ (compressibility factor) ใช้สัญลักษณ์ย่อว่า  $Z$  ดังนั้น สมการสถานะสำหรับก๊าซจริงสามารถเขียนได้ดังนี้

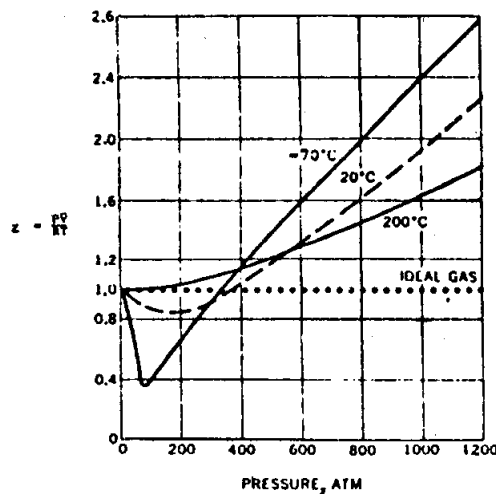
$$PV = ZnRT \quad \dots\dots\dots(1.39)$$

หรือ 
$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

$$= \frac{P\bar{V}}{RT} \quad \dots\dots\dots(1.40)$$

เมื่อ  $\bar{V}$  เป็นปริมาตรต่อโมล มีค่าเท่ากับ  $v/n$

ค่า  $Z$  นี้เป็นสมบัติจำเพาะสำหรับก๊าซจริงแต่ละชนิด ซึ่งจะแปรผันตามความดันและแปรผันกับอุณหภูมิของก๊าซ โดยพิจารณาจากรูปที่ (1.5)



รูปที่ (1.5) แสดงสัมประสิทธิ์ของความกดของก๊าซมีเทน ซึ่งเป็นฟังก์ชันของความดันที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

จากรูป (1.5) สำหรับก๊าซอุดมคติจะมีค่า  $Z = 1$  แต่ถ้าก๊าซใด ๆ มีค่า  $Z$  มากกว่าหรือน้อยกว่า 1 แล้ว ก๊าซนั้นจะมีพฤติกรรมเป็นก๊าซจริง เมื่อก๊าซใดมีค่า  $Z$  มากกว่า 1 แสดงว่าก๊าซนั้นมีความกด (compressibility) ต่ำกว่าก๊าซอุดมคติ ( $PV > nRT$ ) แต่ถ้า  $Z$  น้อยกว่า 1 แล้ว แสดงว่าก๊าซนั้นมีความกดสูงกว่าก๊าซอุดมคติ ( $PV < nRT$ ) โดยทั่วไปที่ความดันปกติและอุณหภูมิต่ำ  $Z < 1$  แต่ที่ความดันสูงไม่ว่าอุณหภูมิจะมีค่าเท่าใด  $Z > 1$  เสมอ

สิ่งที่ทราบว่กาซอุดมคติถูกกำหนดไว้ว่า โมเลกุลของกาซเป็นจุดและไม่มีแรงระหว่างโมเลกุลที่กระทำต่อกัน แต่กาซจริงจะถือว่าข้อกำหนดดังกล่าวใช้ไม่ได้ เพราะโมเลกุลของกาซมีขนาดแน่นอนและมีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลเป็นแรงวานเดอร์วาลส์ ดังนั้นขนาดและแรงระหว่างโมเลกุลนี้เป็นสมบัติจำเพาะสำหรับโมเลกุลแต่ละชนิด ซึ่งทำให้กาซต่างชนิดกันมีพฤติกรรมไม่เหมือนกัน ฉะนั้นสมการสถานะสำหรับกาซจริง จึงควรระบุถึงสมบัติจำเพาะของกาซแต่ละชนิดไว้ด้วย

ต่อมา เจซี วานเดอร์วาลส์ (J.C. van der Waals) ได้เสนอสมการสถานะสำหรับกาซจริง ซึ่งใช้ได้กับอุณหภูมิและความดันทั่ว ๆ ไป ดังนี้

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad \dots\dots\dots(1.41)$$

เมื่อ  $a$  และ  $b$  เป็นค่าคงที่ จะมีค่าจำเพาะสำหรับกาซหนึ่ง ๆ และมีค่าเป็นบวกสำหรับเทอม  $n^2 a/V^2$  และ  $nb$  ในสมการ (1.41) เราสามารถอธิบายได้ว่า ในสภาพที่เป็นกาซจริง จะมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ทำให้ความดันที่วัดได้คลาดเคลื่อนไปจากที่นำจะเป็นในสภาพกาซอุดมคติ คือน้อยไปเท่ากับ  $n^2 a/V^2$  จึงต้องเอาเทอม  $n^2 a/V^2$  บวกเข้าไปในสมการ (1.41) ส่วนปริมาตรของภาชนะก็ผิดไปจากสภาพกาซอุดมคติ คือมากเกินไป เท่ากับ  $nb$  จึงต้องเอา  $nb$  มาลบออก

พิจารณาความเป็นมาของสมการ วานเดอร์วาลส์ โดยอาศัยสมการของกาซอุดมคติที่ว่า  $\frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$  หรือ  $\bar{V} = \frac{RT}{P}$  เมื่อ  $\bar{V}$  คือปริมาตรต่อโมล จากความสัมพันธ์นี้เมื่ออุณหภูมิ  $T = 0$  K ปริมาตรของกาซเป็นศูนย์ แต่ที่เป็นจริงแล้ว เมื่อลดอุณหภูมิลง กาซจะควบแน่นเป็นของเหลวและเป็นของแข็งตามลำดับ ดังนั้นที่อุณหภูมิต่ำของศาเคลวิน กาซจะอยู่ในสถานะของแข็งซึ่งมีปริมาตรที่แน่นอนและไม่เท่ากับศูนย์ เราจึงต้องแก้ไขสมการของกาซไอดีลให้สอดคล้องกับความเป็นจริงที่กล่าวมา คือ

$$\bar{V} = b + \frac{RT}{P} \quad \dots\dots\dots(1.42)$$

จัดเรียงสมการใหม่ จะได้ผลลัพธ์คือ

$$P(\bar{V} - b) = RT \quad \dots\dots\dots(1.43)$$

เมื่อ  $b$  เป็นปริมาตรของกาซ 1 โมลที่ศูนย์องศาเคลวิน ซึ่งอาจจะพิจารณาได้จากกาซโดยตรง เนื่องจากกาซจริงทุกโมเลกุลจะมีปริมาตร เพราะฉะนั้น ปริมาตรที่ใช้ในสูตรของกาซจริงจึงไม่ใช่ปริมาตรของภาชนะ แต่เป็นปริมาตรที่เป็นอิสระที่โมเลกุลของกาซจะเคลื่อนที่ไปได้ นั่นคือ

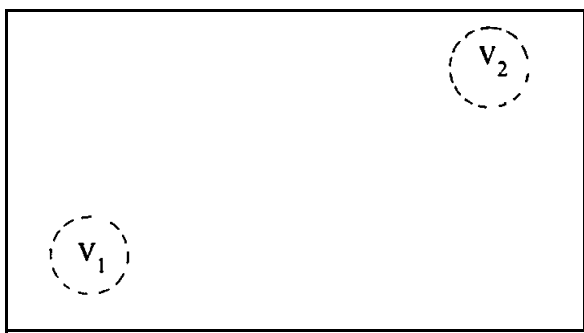
ปริมาตรของก๊าซต้องเปลี่ยนจาก  $\bar{V}$  มาเป็น  $\bar{V} - b$  แทน

เมื่อพิจารณาจากสมการ (1.40) และแทนค่า  $\bar{V}$  ด้วยสมการ (1.42) จะได้สมการใหม่ดังนี้

$$\begin{aligned} Z &= \frac{P\bar{V}}{RT} \\ &= \frac{P}{RT} \left( b + \frac{RT}{P} \right) \\ \therefore Z &= 1 + \frac{b}{RT} \cdot P \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(1.44)$$

สมการ (1.44) ทำให้ทราบว่า  $Z$  จะเป็นฟังก์ชันโดยตรงกับความดันและมีความชันเป็นบวกเท่ากับ  $b/RT$  แต่เมื่อพิจารณาจากรูปที่ (1.5) แล้ว จะพบว่าที่ความดันต่ำ ๆ ความชันจะมีค่าเป็นลบ แสดงให้เห็นว่า จะต้องมีส่วนที่หักลบออกไปจากขนาดของโมเลกุลเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย แผลกเตอร์ดังกล่าว จะเกี่ยวข้องกับความดันระหว่างโมเลกุลของก๊าซ ซึ่งจะทำให้การชนของโมเลกุลต่อผนังภาชนะลดลง และเป็นผลให้ความดันของก๊าซลดลง

ถ้าพิจารณาโมเลกุลคู่ใดคู่หนึ่งของก๊าซในภาชนะโดยให้แต่ละโมเลกุลอยู่ในบริเวณ  $V_1$  และ  $V_2$  ตามลำดับ ดังรูปที่ (1.6) และสมมติให้ แรงกระทำระหว่างโมเลกุลทั้งสองเป็น  $f$  ถ้าเราเพิ่มจำนวนโมเลกุลที่บริเวณ  $V_2$  ให้มากขึ้นเป็นสอง สาม สี่..... แรงกระทำที่มีต่อโมเลกุลของก๊าซ ที่บริเวณ  $V_1$  จะเพิ่มเป็น  $2f, 3f$  และ  $4f$  .....ตามลำดับ จะเห็นว่าแรงกระทำขึ้นอยู่กับการชนหรืออาจกล่าวเป็นความเข้มข้น ( $C_2$ ) ของโมเลกุลในบริเวณ  $V_2$  ในทางตรงกันข้าม แรงกระทำต่อโมเลกุลในบริเวณ  $V_2$  จะขึ้นอยู่กับการชนของโมเลกุลในบริเวณ  $V_1$  เช่นกัน



รูปที่ (1.6) แสดงถึงแรงกระทำระหว่างโมเลกุลคู่หนึ่งที่อยู่ในบริเวณ  $V_1$  และ  $V_2$  ในภาชนะ

ดังนั้น แรงกระทำระหว่างโมเลกุลในบริเวณทั้งสองขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของโมเลกุล  $C_1$  และ  $C_2$  ซึ่งเขียนเป็นสมการคณิตศาสตร์ได้ว่า

$$\text{แรงกระทำระหว่างโมเลกุล} \propto C_1 C_2 \quad \dots\dots\dots(1.45)$$

เนื่องจากความเข้มข้นของโมเลกุล (C) จะเท่ากับจำนวนโมล/ปริมาตร

$$\begin{aligned} C &= n/V \\ &= 1/\bar{V} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(1.46)$$

เมื่อ  $\bar{V}$  เป็นปริมาตรต่อโมล

จากความจริงที่ว่า ความเข้มข้นของก๊าซในบริเวณต่าง ๆ ภายในภาชนะจะเท่ากันตลอด เพราะฉะนั้น  $C_1 = C_2$  เมื่อแทนสมการ (1.46) ลงในสมการ (1.45) จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\text{แรงกระทำระหว่างโมเลกุล} \propto \frac{1}{\bar{V}^2} \quad \dots\dots\dots(1.47)$$

$$= \frac{a}{\bar{V}^2} \quad \text{เมื่อ } a \text{ เป็นค่าคงที่} \quad \dots\dots\dots(1.48)$$

ฉะนั้นจากสมการ (1.43) เมื่อคิดแรงกระทำระหว่างโมเลกุลมาเกี่ยวข้องจะเป็นผลให้ความดันของก๊าซลดลงเท่ากับ  $a/\bar{V}^2$

$$\therefore P = \frac{RT}{(\bar{V} - b)} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad \dots\dots\dots(1.49)$$

ถ้าเขียนสมการในรูปที่นิยมกัน จะได้

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right) (\bar{V} - b) = RT \quad \dots\dots\dots(1.50)$$

เมื่อคูณสมการ (1.50) ด้วยจำนวน n โมลของก๊าซ และเปลี่ยน  $\bar{V} = V/n$  จะได้สมการใหม่ คือ

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

ค่า a และ b ของก๊าซต่าง ๆ ได้แสดงไว้ในตารางที่ (1.1)

ตารางที่ (1.1) ค่าคงที่ a และ b ของก๊าซต่าง ๆ

ก๊าซ	a (ลิตร <sup>2</sup> .บรรยากาศ/โมล <sup>2</sup> )	b (ลิตร/โมล)
H <sub>2</sub>	<b>0. 2444</b>	<b>0. 02661</b>
He	<b>0. 03412</b>	<b>0. 02370</b>
N <sub>2</sub>	<b>1. 390</b>	<b>0. 03913</b>
O <sub>2</sub>	<b>1. 360</b>	<b>0. 03183</b>
Cl <sub>2</sub>	<b>6. 493</b>	0.05622
NO	<b>1. 340</b>	0. 02789
NO <sub>2</sub>	5.284	0.04424
H <sub>2</sub> O	5.464	0. 03049
CH <sub>4</sub>	2.253	0.04278
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.489	0.06380
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	8.664	0.08445
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (n)	14.47	<b>0. 1226</b>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (iso)	<b>12. 87</b>	<b>0. 1142</b>
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (n)	<b>19. 01</b>	<b>0. 1460</b>
CO	<b>1. 485</b>	<b>0. 03985</b>
CO <sub>2</sub>	3.592	0.04267

สมการของวานเดอร์วาลส์ ได้มาจากสมการก๊าซอุดมคติ โดยการอธิบายถึงเหตุผลที่พฤติกรรมของก๊าซจริงเบี่ยงเบนไปจากก๊าซอุดมคติ ในรูปของแรงกระทำระหว่างโมเลกุลและปริมาตรของโมเลกุล ซึ่งกฎของก๊าซอุดมคติไม่ได้คำนึงถึงและก๊าซแต่ละตัวจะเป็นอิสระต่อกัน ทำให้มีพฤติกรรมที่เหมือนกันหมด เพราะ R เป็นค่าคงที่ก๊าซสากล ส่วนสมการวานเดอร์วาลส์จะทำนายพฤติกรรมที่แตกต่างกันสำหรับก๊าซจริงแต่ละชนิด เพราะค่า a และ b ในสมการเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของก๊าซจริงแต่ละชนิด

ตัวอย่างที่ 1.9 1 โมลของไอน้ำ บรรจุอยู่ในภาชนะ 10 ลิตร และมีอุณหภูมิ 150°ซ จงคำนวณความดันของไอน้ำ โดยใช้สมการต่อไปนี้

ก) สมการของก๊าซอุดมคติ

ข) สมการของวานเดอร์วาลส์

วิธีทำ ก) สมการของก๊าซอุดมคติ

$$\text{จากสูตร } PV = nRT$$

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

$$= (1 \text{ mol}) (0.0821 \text{ liter}\cdot\text{atm}/\text{K}\cdot\text{mol}) (273.15 + 150) \text{ K} / 10 \text{ liter}$$

$$= 3.474 \text{ atm}$$

$\therefore$  ความดันของไอน้ำเท่ากับ 3.474 บรรยากาศ

ข) สมการของวานเดอร์วาลส์

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

จัดเรียงสมการใหม่จะได้ผลลัพธ์คือ

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

เมื่อ a และ b ของไอน้ำ หาได้จากตารางที่ (1.1) และได้ค่า

$$a = 5.464 \text{ ลิตร}^2 \cdot \text{บรรยากาศ}/\text{โมล}^2$$

$$b = 0.03049 \text{ ลิตร}/\text{โมล}$$

$$\text{เมื่อแทนค่า } P = \frac{(1\text{mol})(0.0821\text{liter}\cdot\text{atm}/\text{K}\cdot\text{mol})(423.15\text{K})}{(10\text{liter} - (1\text{mol})(0.03049\text{liter}/\text{mol}))} - \frac{(1\text{mol})^2(5.464\text{liter}^2\cdot\text{atm}/\text{mol}^2)}{(10.0 \text{ liter})^2}$$

$$= 3.485 - 0.055 \text{ atm}$$

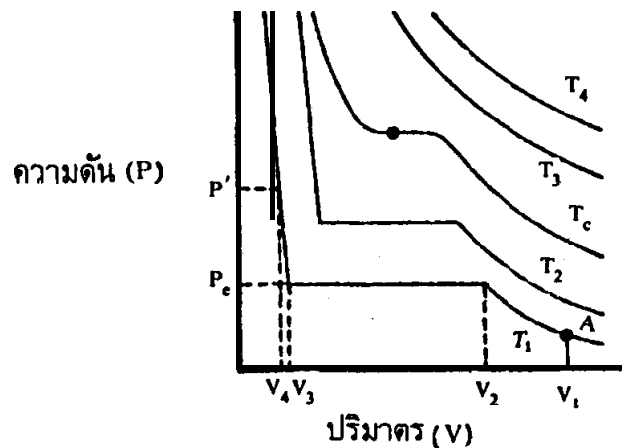
$\therefore$  ความดันของไอน้ำเท่ากับ 3.43 บรรยากาศ

นั่นคือ ความดันของไอน้ำที่แท้จริงในภาชนะปริมาตร 10 ลิตรที่ 423.15 K จะมีความดันเท่ากับ 3.43 บรรยากาศ

### 1.5 ความสัมพันธ์ PVT ของก๊าซและของเหลว

เป็นที่ทราบแล้วว่า  $P, V, T$  เป็นตัวแปร ที่ใช้ระบุสถานะของสารที่อยู่ในรูปของก๊าซ ของเหลว และของแข็ง ซึ่งสามารถเขียนสมการทั่วไปสำหรับสารในสถานะต่าง ๆ เป็นสมการสถานะ (สมการ (1.1)) เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง  $P$  กับ  $V$  ของก๊าซที่อุณหภูมิคงที่ แล้วนำข้อมูลของ  $P$  กับ  $V$  มาเขียนเป็นกราฟ เส้นกราฟที่ได้เรียกว่า ไอโซเทอร์ม (isotherm) ซึ่งจะแสดงพฤติกรรมของก๊าซที่อุณหภูมิคงที่

เมื่อนำข้อมูลของ  $P$  และ  $V$  ที่อุณหภูมิต่าง ๆ มาเขียนเป็นกราฟ จะได้กราฟไอโซเทอร์ม ดังรูป (1.7)



รูปที่ (1.7) แสดงกราฟไอโซเทอร์มของก๊าซที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

จากรูป (1.7) จะพบว่าที่อุณหภูมิสูงมาก ๆ ( $T_4$ ) เส้นกราฟ  $PV$  จะมีพฤติกรรมคล้ายคลึงกับก๊าซอุดมคติ คือได้เส้นกราฟเป็นรูปไฮเพอร์โบลา ส่วนที่อุณหภูมิต่ำมาก ๆ ( $T_1$ ) เส้นกราฟ  $PV$  ที่ได้จะมีพฤติกรรมที่ต่างไปจากก๊าซอุดมคติ ซึ่งอธิบายได้ว่า ที่จุด  $A$  ระบบจะอยู่ในสภาพที่เป็นก๊าซอย่างเดียว ถ้าลดปริมาตรจาก  $V_1$  ตามแนวเส้นกราฟ ความดันจะเพิ่มขึ้นจนถึงปริมาตร  $V_2$  ที่จุดนี้ ก๊าซจะเริ่มควบแน่นเป็นของเหลว ถ้าลดปริมาตรของระบบต่อไปเรื่อย ๆ ภายใต้อุณหภูมิคงที่ จะทำให้ก๊าซควบแน่นเป็นของเหลวมากขึ้นตามลำดับ จนกระทั่งมาถึงปริมาตร  $V_3$  ที่จุดนี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงอยู่ในระบบ นั่นคือระบบประกอบด้วยของเหลวเพียงอย่างเดียว ถ้าจะลดปริมาตรต่อไปอีกจนถึง  $V_4$  ต้องใช้ความดันสูงมาก (เพิ่มความดันจาก  $P_c$  ถึง  $P'$ ) เพราะ ปริมาตรของของเหลวไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงมากนัก (มีความกดต่ำ)

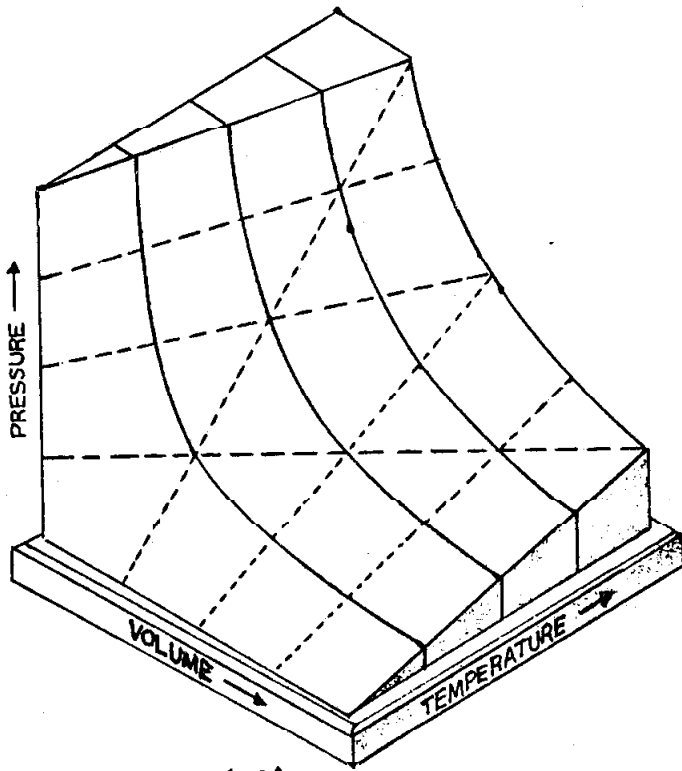
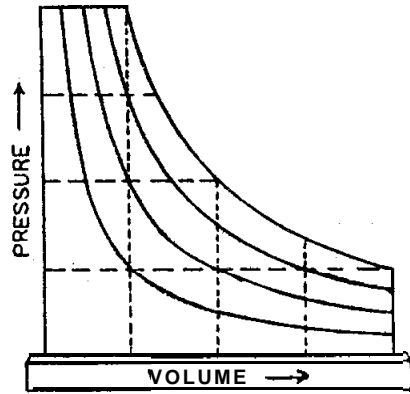
ถ้าเพิ่มอุณหภูมิของระบบให้สูงขึ้นเรื่อย ๆ จะเห็นว่าช่วงการควบแน่นของก๊าซจะสั้นเข้า

ตามลำดับ ในขณะที่ความดันไอเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิของระบบถึง  $T_c$  จะพบว่าก๊าซไม่ถูกควบแน่นเป็นของเหลว นอกจากที่ความดันเฉพาะค่าหนึ่งเท่านั้น เราเรียกอุณหภูมินี้ว่า อุณหภูมิวิกฤต ( $T_c$ ) ส่วนความดันค่าเฉพาะนี้เรียกว่า ความดันวิกฤต ( $P_c$ ) และที่จุดวิกฤต ก๊าซและของเหลวจะมีพฤติกรรมเหมือนกัน ส่วนอุณหภูมิที่สูงกว่า  $T_c$  เช่น ที่อุณหภูมิ  $T_3$  เส้นกราฟ PV จะมีพฤติกรรมที่คล้ายคลึงกับก๊าซอุดมคติ

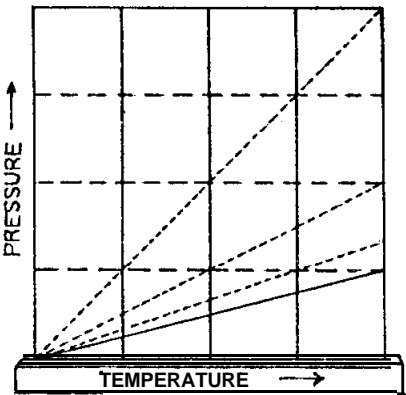
เมื่อต้องการทราบความสัมพันธ์ระหว่าง  $P$ ,  $V$  และ  $T$  พร้อม ๆ กัน เราอาจทำได้โดยใช้กราฟ 3 มิติ ซึ่งมี  $P$ ,  $V$  และ  $T$  เป็นแกนทั้งสาม ดังรูป (1.8 ก) ส่วนกราฟระหว่าง  $P$  และ  $V$  ที่อุณหภูมิตคงที่ จะได้เส้นกราฟที่เรียกว่า ไอโซเทอร์ม (isotherm) ดังรูป (1.8 ข) ส่วนกราฟระหว่าง  $P$  และ  $T$  ที่ปริมาตรคงที่ จะได้เส้นกราฟที่เรียกว่า ไอโซคอร์ (isochore) หรือไอโซเมตริกซ์ (isometrics) ดังรูป (1.8 ค) และกราฟระหว่าง  $V$  และ  $T$  เมื่อความดันคงที่ เรียกกราฟนั้นว่า ไอโซบาร์ (isobar)



( ข )



( ก )



( ค )

รูปที่ 8

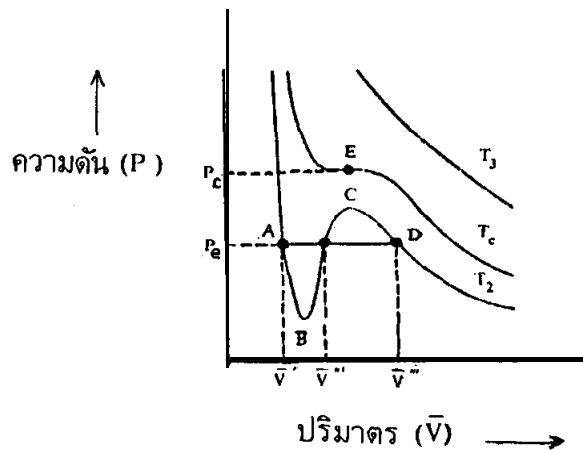
- รูปที่ (1.8) (ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง P,V,T เมื่อเส้นทึบ (solid lines) เป็นไอโซเทอร์ม,เส้นประ (dashed-lines) เป็นไอโซบาร์ และเส้นไข่ปลา (dotted lines) เป็นไอโซเมตริก  
 (ข) แสดงกราฟระหว่าง P และ V เมื่ออุณหภูมิคงที่ (กราฟไอโซเทอร์ม)  
 (ค) แสดงกราฟระหว่าง P และ T เมื่อปริมาตรคงที่ (กราฟไอโซเมตริก)

## 1.6 กราฟไอโซเทอร์มของสมการวานเดอร์วาลส์ (The Isotherms of the van der Waals Equation)

พิจารณาสมการวานเดอร์วาลส์ (สมการ (1.49)) ซึ่งอยู่ในรูป

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

ถ้า  $\bar{V}$  เป็นปริมาตรต่อโมลและมีค่ามาก สมการนี้จะเปลี่ยนมาเป็นสมการของก๊าซอุดมคติ เพราะว่า  $b$  มีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับ  $\bar{V}$  และที่อุณหภูมิสูงมาก ๆ เทอม  $a/\bar{V}^2$  สามารถตัดทิ้งได้ เมื่อเปรียบเทียบกับเทอม  $RT/(\bar{V} - b)$  เมื่อใช้สมการวานเดอร์วาลส์มาคำนวณหาความสัมพันธ์ระหว่าง  $P$  และ  $\bar{V}$  แล้วนำมาลงจุด (plot) จะได้กราฟไอโซเทอร์ม ดังรูปที่ (1.9)



รูปที่ (1.9) แสดงกราฟไอโซเทอร์มของวานเดอร์วาลส์

จากรูปจะเห็นว่าในช่วงปริมาตรสูงมาก ๆ ของกราฟไอโซเทอร์ม ก๊าซจะมีพฤติกรรมแบบก๊าซอุดมคติ (เช่นที่อุณหภูมิ  $T_3$ ) แต่ในช่วงที่อุณหภูมิไม่สูงนัก และปริมาตรค่อนข้างน้อย จะพบว่าเส้นกราฟแตกต่างไปจากก๊าซอุดมคติ ดังนั้นเทอมต่าง ๆ ในสมการวานเดอร์วาลส์จะต้องนำมาคิดทั้งหมด ไม่สามารถตัดทิ้งไปดังที่กล่าวในตอนต้น เช่น ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $T_c$  กราฟที่ได้จะมีจุดเปลี่ยนความเว้า (point of inflection) อยู่ที่จุด E ส่วนที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $T_c$  (เช่น  $T_2$ ) จะมีทั้งจุดสูงและจุดต่ำสุดของกราฟไอโซเทอร์ม

เมื่อเปรียบเทียบไอโซเทอร์มวานเดอร์วาลส์กับก๊าซจริง (รูปที่(1.7)) จะได้กราฟที่ใกล้เคียงกัน แต่ที่อุณหภูมิต่ำ  $T_2$  ในรูปที่ (1.9) จะได้เส้นกราฟรูปเอส (S-shaped) ในช่วง DA ซึ่งสอดคล้องกับเส้นตรงราบ (plateau) ในรูปที่ (1.7) จากความแตกต่างนี้สามารถอธิบายจากไอโซเทอร์มของวานเดอร์วาลส์ ซึ่งลักษณะของเส้นโค้ง AB และ DC นั้น อาจเข้าใจได้จากปรากฏการณ์การทดลองดังนี้

จากรูป (1.9) ถ้าลดปริมาตรของก๊าซที่อุณหภูมิ  $T_2$  ความดันจะเพิ่มขึ้นตามกราฟไอโซเทอร์มจนถึงจุด D ซึ่งมีความดัน  $P_c$  และที่จุดนี้การควบแน่นควรเกิดขึ้น แต่ในบางกรณีอาจจะพบว่าถ้าลดปริมาตรต่อไป ความดันก็ยังคงเพิ่มขึ้นตามเส้นกราฟจนถึงจุด C แสดงว่าในช่วง DC นี้ความดันก๊าซสูงกว่าความดันไอปกติ ทำให้ระบบยังอยู่ในสภาพเป็นก๊าซอย่างเดียว ลักษณะที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า ก๊าซอยู่ในสภาวะเย็นยวดยิ่ง (supersaturated หรือ supercooled vapor) ในทำนองเดียวกัน ถ้าเพิ่มปริมาตรของของเหลวที่อุณหภูมิ  $T_2$  ความดันจะลดลงจนถึงจุด A ซึ่งมีความดัน  $P_c$  ที่จุดนี้การระเหยควรเกิดขึ้น แต่ถ้าไม่มีก๊าซเกิดขึ้น และปริมาตรยังคงเพิ่มต่อไป ความดันจะลดลงตามเส้นกราฟ AB และของเหลวที่อยู่ในบริเวณ AB นี้จะอยู่ในสภาวะที่ร้อนยวดยิ่ง (superheated state) ทั้งสองสภาวะดังกล่าวข้างต้น เป็นสภาวะกึ่งเสถียร (metastable states) นั่นคือ ถ้ามีสิ่งรบกวนจากภายนอกเพียงเล็กน้อย จะมีผลทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะที่เสถียรกว่า สำหรับช่วง BC ยังไม่สามารถเปรียบเทียบได้กับปรากฏการณ์ใด ๆ และนับว่าเป็นสภาวะที่ไม่เสถียร

### 1.7 การหาค่าคงที่วานเดอร์วาลส์ (Determination of van der Waals Constants)

ถ้านำสมการของวานเดอร์วาลส์มาพิจารณาที่สภาวะวิกฤต เราสามารถหาค่าคงที่วานเดอร์วาลส์ของก๊าซใด ๆ โดยคำนวณจากค่าคงที่วิกฤต (critical constant) ของก๊าซนั้น ๆ ได้ดังนี้

จากสมการ (1.50)

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

$$P\bar{V}^3 - (bP + RT)\bar{V}^2 + a\bar{V} - ab = 0$$

เมื่อหารสมการด้วยความดัน P ตลอด

$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right) \bar{V}^2 + \frac{a}{P} \bar{V} - \frac{ab}{P} = 0 \quad \dots\dots\dots(1.51)$$

เนื่องจากสมการ (1.51) เป็นสมการกำลังสาม (cubic equation) ของปริมาตร สำหรับกำหนด P และ T ใด ๆ เมื่อนำรูปที่ (1.9) มาพิจารณา จะเห็นว่าจุดต่าง ๆ บนเส้นกราฟที่อุณหภูมิ  $T_2$  จะมี 3 จุดบนเส้นกราฟที่มีความดันเท่ากับ  $P_c$  ที่คงที่และจุดเหล่านั้นจะอยู่ที่ปริมาตร  $\bar{V}'$ ,  $\bar{V}''$ ,  $\bar{V}'''$  ซึ่งเป็นรากทั้งสามของปริมาตรในสมการ (1.51) ที่อยู่ในช่วงสมดุลระหว่างวัฏภาค(phase)ทั้งสอง (ของเหลวและก๊าซ) จากการเปรียบเทียบรูปที่ (1.7) กับรูปที่ (1.9) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จะเห็นว่าช่วงที่วัฏภาคทั้งสองอยู่สมดุลกันจะสั้นหรือแคบเข้าจนกระทั่งถึงจุดยอด E เรียกจุดนี้

ว่า จุดวิกฤต (critical point) ซึ่งจะมีความดัน อุณหภูมิ และปริมาตรเป็น  $P_c$ ,  $T_c$  และ  $V_c$  ตามลำดับ ขณะที่ช่วงสมดุลระหว่างวัฏภาคทั้งสองสั้นเข้า จะพบว่ารากทั้งสามของปริมาตรในสมการ (1.51) จะมีการเปลี่ยนแปลงและที่จุดวิกฤต รากทั้งสามของปริมาตรจะเท่ากับปริมาตรวิกฤต ( $\bar{V}_c$ ) ดังนั้น เราสามารถเขียนสมการกำลังสามของปริมาตรใหม่ได้ว่า

$$(\bar{V} - \bar{V}') (\bar{V} - \bar{V}'') (\bar{V} - \bar{V}''') = 0 \quad \dots\dots\dots(1.52)$$

ที่สภาวะวิกฤตจะได้  $\bar{V}' = \bar{V}'' = \bar{V}''' = \bar{V}_c$  ดังนั้น สมการ (1.52) จะเปลี่ยนมาเป็น  $(\bar{V} - \bar{V}_c)^3 = 0$  เมื่อขยายเทอมจะได้

$$\bar{V}^3 - 3 \bar{V}_c \bar{V}^2 + 3 \bar{V}_c^2 \bar{V} - \bar{V}_c^3 = 0 \quad \dots\dots\dots(1.53)$$

ภายใต้สภาวะวิกฤตเดียวกัน สมการ (1.51) จะเปลี่ยนมาเป็น

$$\bar{V}^3 - (b + \frac{RT_c}{P_c}) \bar{V}^2 + \frac{a}{P_c} \bar{V} - \frac{ab}{P_c} = 0 \quad \dots\dots\dots(1.54)$$

เนื่องจากสมการ (1.53) และ (1.54) ต่างเป็นสมการกำลังสามของปริมาตรเดียวกัน เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับกันจะได้สัมประสิทธิ์ของแต่ละกำลังของ  $\bar{V}$  เท่ากันคือ

$$3 \bar{V}_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad \dots\dots\dots(1.55)$$

$$3 \bar{V}_c^2 = a/P_c \quad \dots\dots\dots(1.56)$$

และ 
$$\bar{V}_c^3 = ab/P_c \quad \dots\dots\dots(1.57)$$

จากสมการ (1.56) จะได้ค่า  $a$  เป็น

$$a = 3 P_c \bar{V}_c^2 \quad \dots\dots\dots(1.58)$$

ส่วนค่า  $b$  หาได้จากการหารสมการ (1.57) ด้วยสมการ (1.56)

$$b = \bar{V}_c/3 \quad \dots\dots\dots(1.59)$$

แทนค่า  $b$  ในสมการ (1.55) แล้วจัดเรียงสมการใหม่ จะได้ค่า  $R$

$$R = 8 \bar{V}_c P_c / 3 T_c \quad \dots\dots\dots(1.60)$$

นอกจากนี้แล้ว ถ้าทราบค่า  $a$  และ  $b$  เราสามารถหาค่า  $\bar{V}_c$ ,  $P_c$  และ  $T_c$  ได้จากสมการ (1.59), (1.58) และ (1.60) จะได้ผลลัพธ์ตามลำดับ ดังนี้

$$\bar{V}_c = 3b \quad \dots\dots\dots (1.61)$$

$$P_c = a/3 \bar{V}_c^2 = a/27 b^2 \quad \dots\dots\dots (1.62)$$

$$T_c = 8 \bar{V}_c P_c / 3 R = 8 a / 27 R b \quad \dots\dots\dots (1.63)$$

เมื่อพิจารณาสมการ (1.40) ที่สภาวะวิกฤตจะได้สัมประสิทธิ์ของความกด ดังนี้

$$Z_c = P_c \bar{V}_c / RT_c \quad \dots\dots\dots (1.64)$$

เมื่อแทนค่า  $P_c$ ,  $\bar{V}_c$  และ  $T_c$  ให้อยู่ในเทอมของ a และ b จะได้ค่า  $Z_c$

$$Z_c = \frac{(a/27 b^2) 3 b}{R (8 a/27 R b)} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad \dots\dots\dots (1.65)$$

จะได้ค่า  $Z_c$  เท่ากับ 0.375 เป็นค่าคงที่ ไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของก๊าซ คือไม่ขึ้นกับค่า a และ b ถ้าเปรียบเทียบค่า  $Z_c$  กับค่าที่ได้จากการทดลอง จะพบว่าได้ค่าที่ต่างกัน

### 1.8 กฎของสภาวะสอดคล้อง (The Law of Corresponding States)

เนื่องจากการทดลองส่วนมากจะเป็นการหาค่า  $\bar{V}_c$  ในเทอมของ  $P_c$  และ  $T_c$  โดยอาศัยสมการ (1.60) จะได้

$$\bar{V}_c = 3 RT_c / 8 P_c \quad \dots\dots\dots (1.66)$$

นอกจากนี้เรายังสามารถหาค่า a และ b ให้อยู่ในเทอมของ  $P_c$  และ  $T_c$  ได้โดยนำสมการ (1.66) แทนในสมการ (1.58) และ (1.59) จะได้ผลลัพธ์ดังนี้

$$a = 27 (RT_c)^2 / 64 P_c \quad \dots\dots\dots (1.67)$$

$$b = RT_c / 8 P_c \quad \dots\dots\dots (1.68)$$

จากสมการวานเดอร์วาลส์ (สมการ (1.49) ) คือ

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

เมื่อแทนค่า a, b และ R จากสมการ (1.58), (1.59) และ (1.60) จะได้ผลลัพธ์ดังนี้

$$P = \frac{8 P_c \bar{V}_c T}{3 T_c (\bar{V} - \bar{V}_c / 3)} - \frac{3 P_c \bar{V}_c^2}{\bar{V}^2}$$

จัดเรียงสมการเสียใหม่ให้อยู่ในรูป

$$\frac{P}{P_c} = \frac{8 (T/T_c)}{3 (\bar{V}/\bar{V}_c) - 1} - \frac{3}{(\bar{V} / \bar{V}_c)^2} \quad (1.69)$$

สมการจะประกอบด้วยอัตราส่วนของ  $P/P_c$ ,  $T/T_c$  และ  $\bar{V}/\bar{V}_c$  ซึ่งอัตราส่วนเหล่านี้เรียกว่า ตัวแปรลด (reduced variables) และเป็นค่าที่ไม่มีหน่วย

เมื่อ  $P_r = P/P_c$  เป็นความดันลด (reduced pressure) .....(1.70)

$T_r = T/T_c$  เป็นอุณหภูมิลด (reduced temperature).....(1.71)

$\bar{V}_r = \bar{V}/\bar{V}_c$  เป็นปริมาตรลด (reduced volume).....(1.72)

จากสมการ (1.69) เมื่อเขียนในรูปตัวแปรลดจะได้

$$P_r = \frac{8 T_r}{3 \bar{V}_r - 1} - \frac{3}{(\bar{V}_r)^2} \quad \dots\dots\dots (1.73)$$

จากสมการ (1.73) จะเห็นว่าไม่มีเทอมใดที่บ่งลักษณะเฉพาะของก๊าซเลย จึงนับได้ว่าเป็นสมการของสภาวะสากล ดังนั้นก๊าซใด ๆ ที่สภาวะ  $P_r$ ,  $T_r$ , และ  $\bar{V}_r$  เดียวกัน ย่อมมีพฤติกรรมเหมือนกัน ซึ่งเรียกว่ากฎของสภาวะสอดคล้อง (The Law of Corresponding States)

## แบบฝึกหัดสำหรับบทที่ 1

1.1 ก๊าซชนิดหนึ่งมีปริมาตร 400 ลูกบาศก์เซนติเมตรภายใต้ความดัน 0.90 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 20 องศาเซนติเกรด จงหาปริมาตรของก๊าซนี้ที่ความดัน 1.35 บรรยากาศ ณ อุณหภูมิ 20 องศาเซนติเกรด

1.2 ถ้าบรรจุก๊าซในภาชนะที่มีปริมาตร 12 ลิตร และมีความดัน 2.00 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 0 °C จงหาอุณหภูมิเมื่อความดันของก๊าซนี้เป็น 3.00 บรรยากาศ

1.3 ก๊าซชนิดหนึ่งหนัก 0.0325 กรัม วัดปริมาตรได้ 57 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 25°C และความดัน 760 ทอรรี่ จงคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของก๊าซนี้

1.4 เมื่อบรรจุไอเซนจำนวน 5 กรัม ในขวดซึ่งมีปริมาตร 1 ลิตร ขวดนี้อาจจะระเบิดได้ถ้าความดันมากกว่า 10 บรรยากาศ จงคำนวณอุณหภูมิที่ก๊าซนี้จะมีความดันพอที่จะทำให้ขวดระเบิดได้

1.5 ก๊าซหุงต้มชนิดหนึ่งบรรจุอยู่ในถังซึ่งมีปริมาตร 50 ลิตร และมีความดัน 150 บรรยากาศ ภายหลังจากใช้ก๊าซนี้ไปหลายวัน วัดความดันของก๊าซได้ 80 บรรยากาศ จงคำนวณก๊าซที่ใช้ไปกับก๊าซที่เหลืออยู่ในถัง ถ้าอุณหภูมิคงที่

1.6 อากาศแห้งที่ประกอบด้วยไนโตรเจน 78 เปอร์เซ็นต์ ออกซิเจน 21 เปอร์เซ็นต์ และอาร์กอน 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จงหาความดันย่อยของก๊าซเหล่านี้ เมื่อความดันของอากาศแห้งที่ 25°C มีความดันเท่ากับ 1 บรรยากาศ

1.7 ภาชนะใบหนึ่งมีความจุ 11.0 ลิตร ภายในบรรจุ 20 กรัมของนีสอนและไฮโดรเจนที่ไม่ทราบน้ำหนัก แต่ความหนาแน่นของก๊าซผสมเท่ากับ 0.002 กรัม/มิลลิลิตร ที่ 0°C จงคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย จำนวนกรัมของไฮโดรเจนและความดันภายในภาชนะใบนั้น กำหนดให้น้ำหนักอะตอมของนีสอนเท่ากับ 20 กรัม/โมล

1.8 เมื่อนำภาชนะซึ่งมีปริมาตรเท่ากัน 2 ใบมาเชื่อมติดต่อกันด้วยท่อเล็ก ๆ (ไม่คิดปริมาตรของท่อ) เมื่อภาชนะทั้งสองมีก๊าซไฮโดรเจนบรรจุอยู่จำนวน 0.7 โมล และความดัน 0.50 บรรยากาศที่อุณหภูมิ 27°C ถ้าภาชนะใบหนึ่งแช่อยู่ในน้ำมันที่มีอุณหภูมิ 127°C ส่วนภาชนะอีกใบวางอยู่ที่อุณหภูมิ 27°C จงคำนวณความดันสุดท้ายของก๊าซที่อยู่ในภาชนะทั้งสองและจำนวนโมลของไฮโดรเจนในแต่ละภาชนะ

1.9 ภาชนะใบหนึ่งภายในเป็นสูญญากาศ เมื่อบรรจุก๊าซ A จำนวน 2 กรัมเข้าไปในภาชนะใบนั้นที่อุณหภูมิ 25°C จะได้ความดัน 1 บรรยากาศ ถ้าเติม 3 กรัมของก๊าซ B เข้าไปผสมกับก๊าซ A ภายในภาชนะดังกล่าว ความดันที่ได้จะเปลี่ยนมาเป็น 1.5 บรรยากาศ กำหนดให้ก๊าซ A และ B มีพฤติกรรมเป็นก๊าซอุดมคติ จงคำนวณอัตราส่วนของน้ำหนักโมเลกุล A และ B

1.10 ก๊าซจริงชนิดหนึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 150 ซึ่งเป็นไปตามสมการของวานเดอร์วาลส์ ที่จุดวิกฤต ก๊าซนี้จะมีค่าความดันและอุณหภูมิเป็น 100 บรรยากาศ และ 100°ซ ตามลำดับ จงคำนวณหา

ก) สมประสิทธิ์ของความกด  $PV/RT$  จะมีค่ามากกว่าหนึ่งที่สภาวะความดันและอุณหภูมิเป็น (500 บรรยากาศ และ 80°ซ, 500 บรรยากาศ และ 120°ซ, 50 บรรยากาศ และ 60°ซ หรือ 50 บรรยากาศ และ 120°ซ)

ข) สมประสิทธิ์ของความกดที่จุดวิกฤตนี้

1.11 กำหนดให้ค่าคงที่วิกฤตของน้ำคือ 374°ซ, 218 บรรยากาศ และ 0.0566 ลิตร/โมล จงคำนวณค่า  $a$ ,  $b$  และ  $R$  แล้วเปรียบเทียบค่า  $R$  ที่คำนวณได้กับค่าที่ถูกต้อง ต่อมาให้คำนวณค่าคงที่  $a$  และ  $b$  จาก  $P_c$  และ  $T_c$  เท่านั้น และให้ใช้ค่า  $R$  ที่ถูกต้อง คำนวณค่าปริมาตรวิกฤตแล้วเปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้กับค่าที่กำหนดมาให้

1.12 สำหรับฮีเซนมีค่าคงที่วิกฤต  $P_c$  เท่ากับ 49.0 บรรยากาศ และ  $T_c$  เท่ากับ 305.2 K จงคำนวณความดันเมื่อใช้ 74.8 กรัมของฮีเซนใน 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรที่อุณหภูมิ 37.5°ซ เมื่อใช้

ก) สมการของก๊าซอุดมคติ

ข) สมการของวานเดอร์วาลส์

1.13 จงคำนวณค่าความดันสำหรับ 1 โมลของ  $CO_2$  ที่ 40°ซ และที่ปริมาตรเท่ากับ 0.107 ลิตร โดยใช้

ก) กฎของสภาวะสอดคล้อง

ข) กฎของก๊าซอุดมคติ

ค่าคงที่วิกฤตของ  $CO_2$  แสดงไว้ในตารางภาคผนวก

1.14 เมื่อนำ 2 กรัมของก๊าซไฮโดรเจนและ 16 กรัมของก๊าซออกซิเจนมาสันดาปในบอมบ์ ซึ่งมีปริมาตรเท่ากับ 1 ลิตร ที่อุณหภูมิ 700 K ภายหลังการสันดาปจะได้น้ำเกิดขึ้น จงคำนวณความดันก่อนและหลังการสันดาป กำหนดให้อุณหภูมิคงที่และก๊าซเป็นไปตามสมการของวานเดอร์วาลส์