

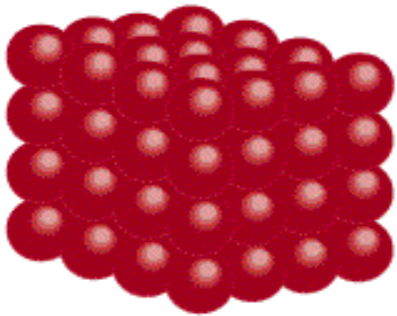
Gases



- ความดัน
- กฎของบอยล์ ชาร์ลสและกฎรวมแก๊ส
- กฎของเอวกาโดร
- กฎของแก๊สสมบูรณ์แบบ
- ปริมาณสารสัมพันธ์เกี่ยวกับแก๊ส

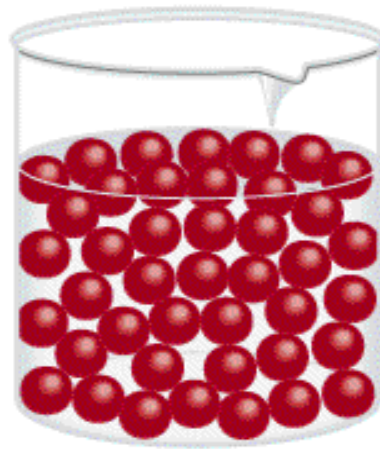
- กฎความดันย่อยของดาลตัน
- ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส
- การแพร่ผ่านและการแพร่
- แก๊สจริง
- เคมีในบรรยากาศ

สถานะของสสาร



Solid

ของแข็ง



Liquid

ของเหลว



Gas

แก๊ส

ความดัน (Pressure)

- Jan Bepista Van Helmont (1577-1644)
 - อากาศประกอบด้วยสารหลายชนิด
 - การเผาไหม้มี CO_2 เกิดขึ้น
- Evangelista Torricelli (1608-1647)
 - อากาศในบรรยากาศมีความดัน
 - สร้างเครื่องวัดความดัน (Barometer)

ความดันบรรยากาศคืออะไร

มวลของอากาศที่กดลงบนผิวโลกเนื่องจากแรงโน้มถ่วง

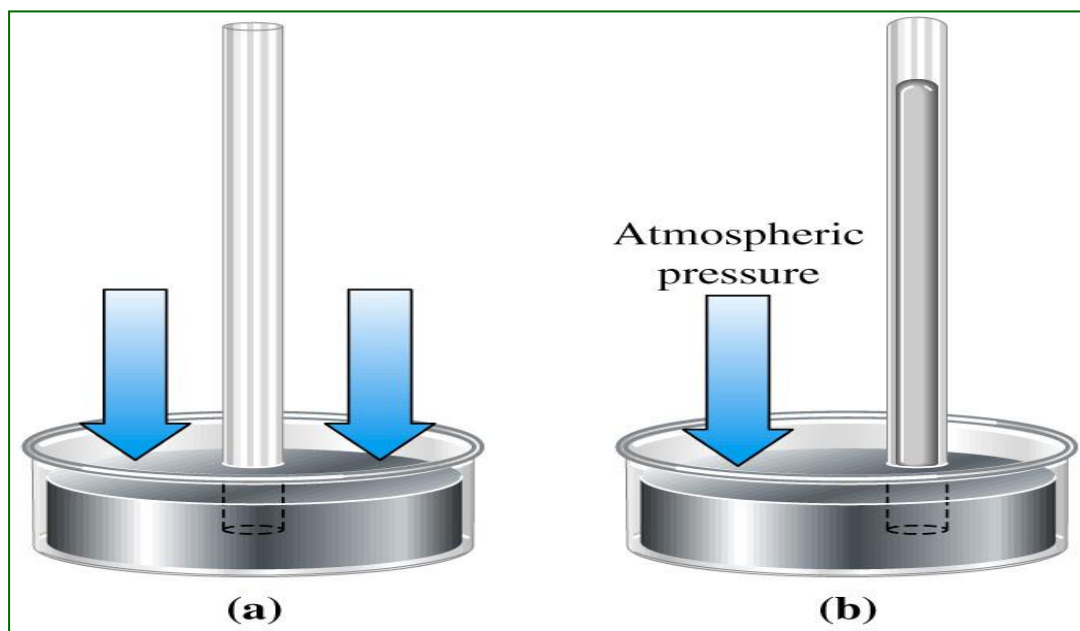
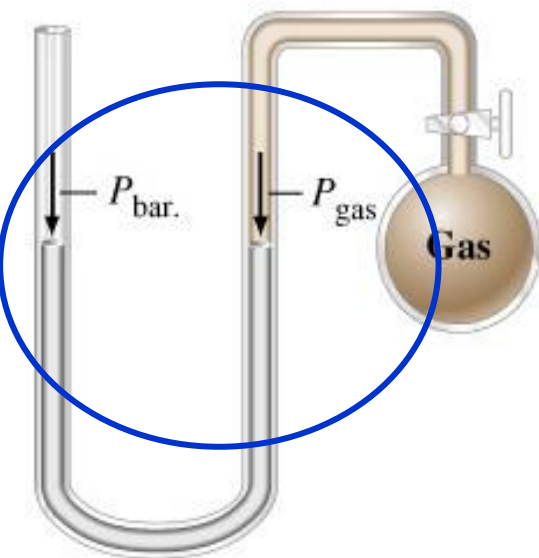


Fig 1 Barometer ของ Torricelli

Standard Atmospheric Pressure

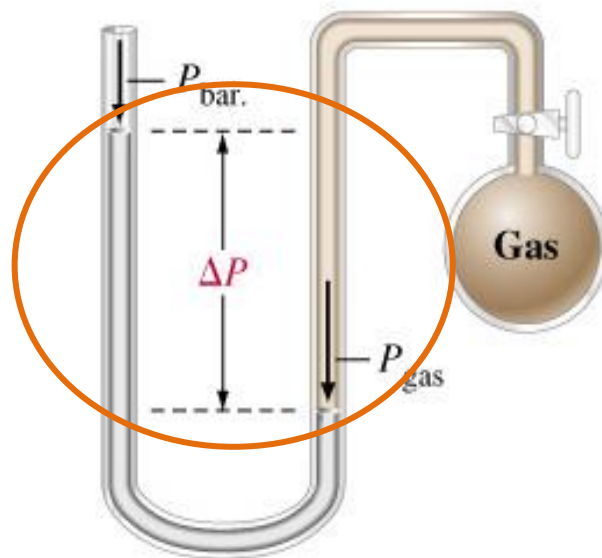
$1.00 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}, 760 \text{ torr}$

$1.00 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar} = 14.7 \text{ psi}$



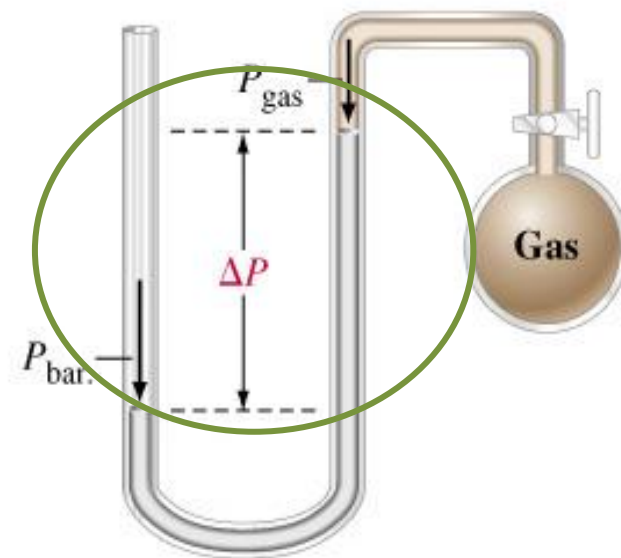
$$P_{\text{gas}} = P_{\text{bar.}}$$

(a) Gas pressure equal to barometric pressure



$$P_{\text{gas}} = P_{\text{bar.}} + \Delta P \quad (\Delta P > 0)$$

(b) Gas pressure greater than barometric pressure



$$P_{\text{gas}} = P_{\text{bar.}} + \Delta P \quad (\Delta P < 0)$$

(c) Gas pressure less than barometric pressure

แก๊สมีความดันมากกว่าบรรยากาศ : $P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + h$

แก๊สมีความดันน้อยกว่าบรรยากาศ : $P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} - h$

Fig 2 Manometer อย่างง่าย

กฎแก๊สของบอยล์ และชาร์ลส์ (The Gas Laws of Boyle and Charles)

➤ ศึกษาสมบัติทั่วไปของแก๊ส

กฎของบอยล์ (Boyle's Law)

➤ Robert Boyle (1627-1691)

- ใช้หลอดแก้วตัวเจปปลายปิดด้านหนึ่งศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตร (1662)

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

$$PV = k$$

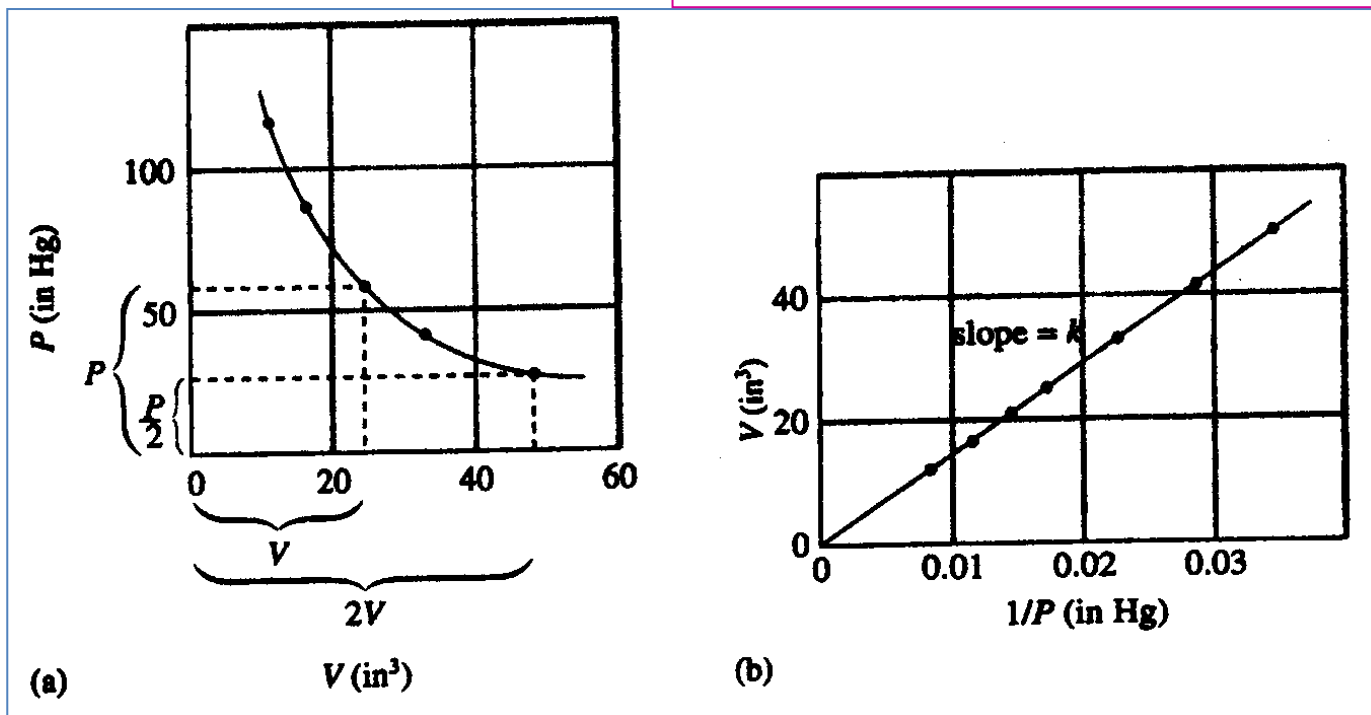
k = ค่าคงที่ของแก๊ส ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ

ที่ T คงที่ ความดันของแก๊สจะแปรผกผันกับปริมาตร

Table 1 ข้อมูลจากการทดลองของบอยล์

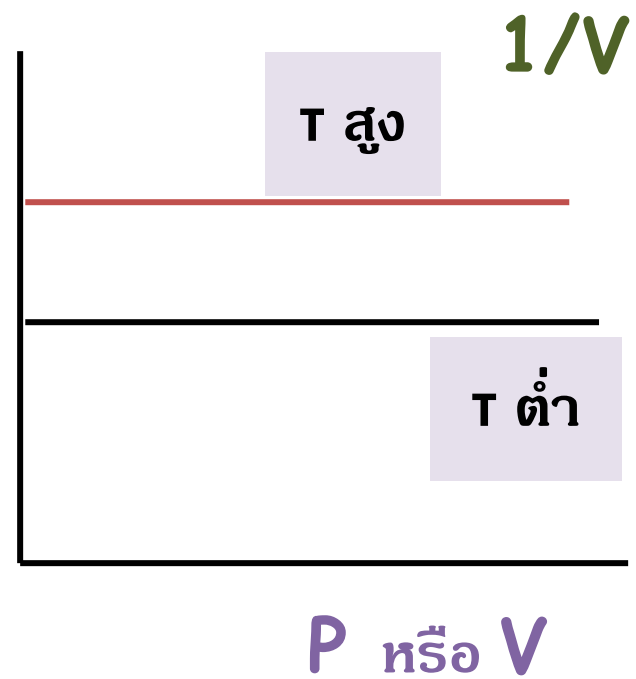
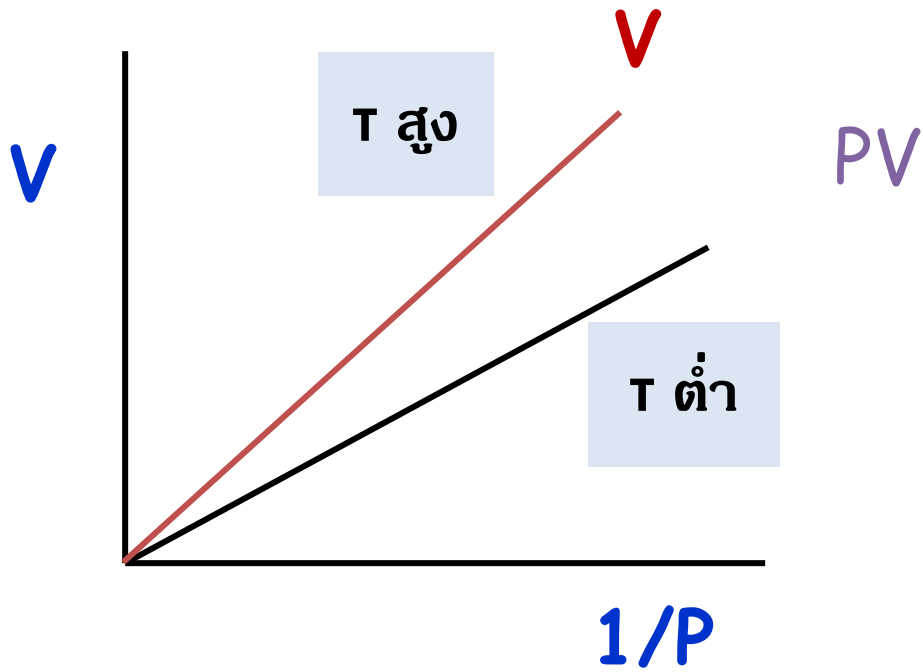
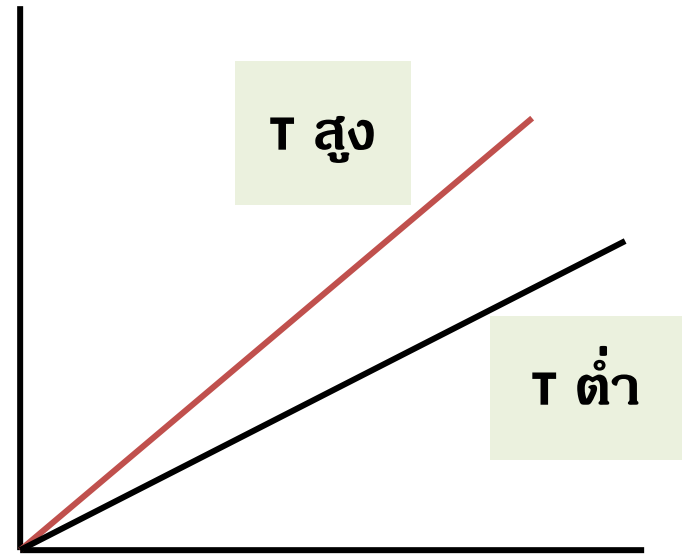
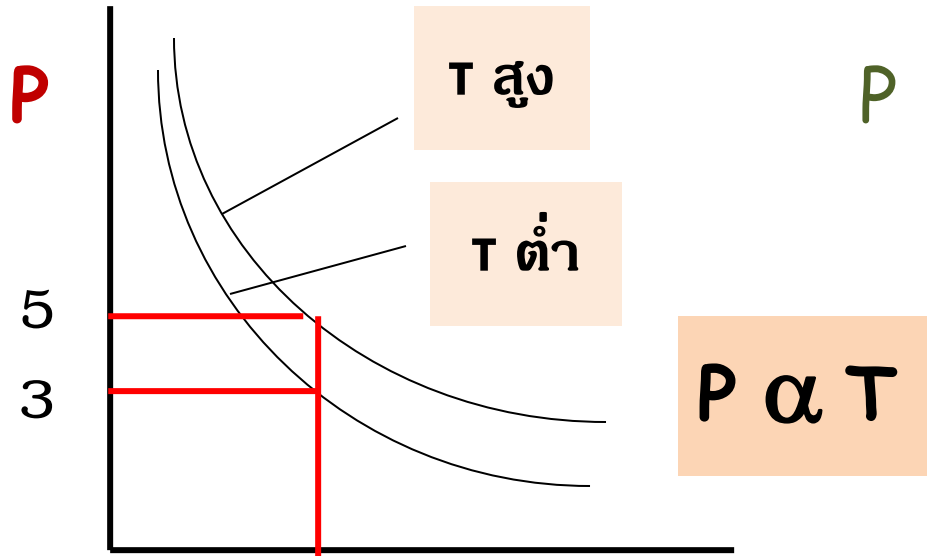


Volume (in ³)	Pressure (in of Hg)	Pressure × Volume (in of Hg × in ³)
48.0	29.1	14.0×10^2
40.0	35.3	14.1×10^2
32.0	44.2	14.1×10^2
24.0	58.8	14.1×10^2
20.0	70.7	14.1×10^2
16.0	87.2	14.0×10^2
12.0	117.5	14.1×10^2



$$PV = k$$

Fig 3 การพล็อตแบบต่างๆจากข้อมูลในตารางที่ 1



EX 1 บอลลูกหนึ่งบรรจุด้วยก๊าซไฮโดรเจนมีปริมาตร 1.05 dm^3 ที่อุณหภูมิ 20°C ความดัน 755 mmHg เมื่อปล่อยให้บอลลูกลอยสู่อากาศ สูงขึ้น 2.5 km ปริมาตรของก๊าซไฮโดรเจนจะเป็นเท่าใด ถ้าในระดับความสูงทุกๆ 500 m ความดันของก๊าซในบอลลูกลดลง 26 mmHg

500 m ความดันของก๊าซลดลง 26 mmHg

$\therefore 2500 \text{ km}$ ความดันลดลง $= 26 \times 2500 / 500 = 130 \text{ mmHg}$

$$P_2 = 755 - 130 = 625 \text{ mmHg}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$V_2 = P_1 V_1 / P_2$$

$$= \frac{755 \times 1.05}{625}$$

$$625$$

$$V_2 = 1.27 \text{ dm}^3$$

กฎของชาร์ลส์ (Charles's Law)

➤ Jacques Charles (1746-1823)

- เป็นคนแรกที่เดินทางโดยบอลลูนบรรจุด้วย H_2
- พบว่าที่ความดันคงที่ ปริมาตรแปรผันเป็นเส้นตรงกับอุณหภูมิ (1787)

$$V \propto T$$

$$V = bT \quad \text{หรือ} \quad V_1/T_1 = V_2/T_2 = \dots = b$$

T = อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน (K)

k = ค่าคงที่สัดส่วนของแก๊ส ที่ความดันหนึ่ง ๆ

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

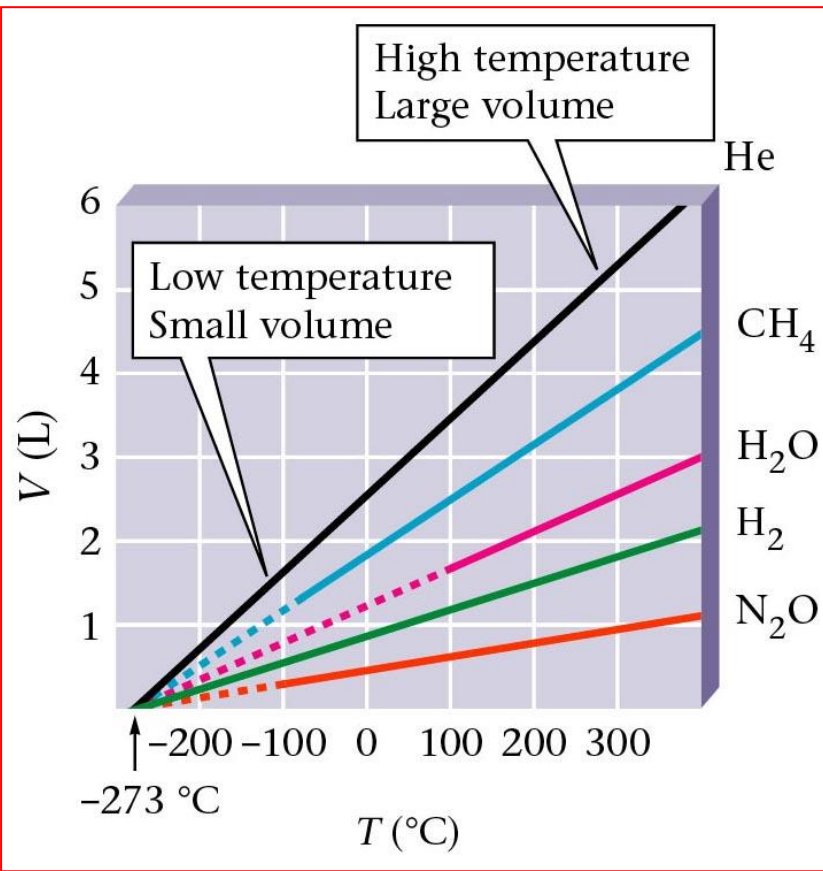


Fig 4 การพล็อต V เทียบกับ T ($^{\circ}\text{C}$) สำหรับแก๊สต่างๆ

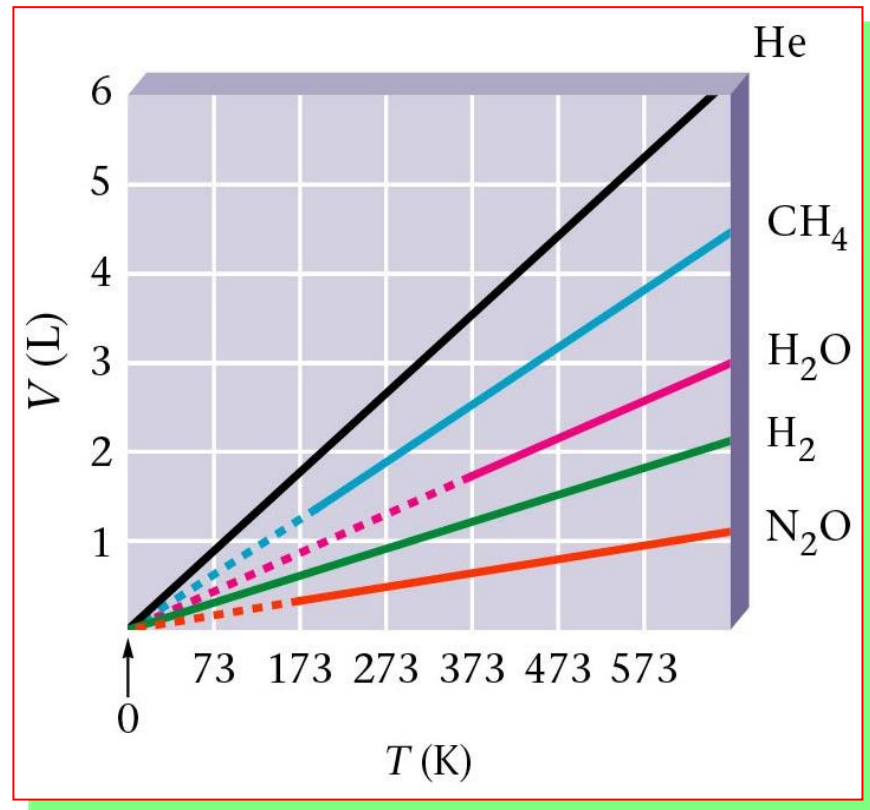


Fig 5 การพล็อต V เทียบกับ T (K) สำหรับแก๊สต่างๆ

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

EX 2 แก๊สอาร์กอนที่อุณหภูมิ 15 °C 1 atm มี $V = 2.58 \text{ L}$ แก๊สนี้จะมีปริมาตรเท่าไรที่ 38 °C ความดัน 1 atm

$$V/T = b$$

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 = b$$

$$V_2 = (V_1/T_1)T_2$$

$$V_1 = 2.58 \text{ L}, \quad T_1 = 15 + 273 = 288 \text{ K}$$

$$T_2 = 38 + 273 = 311 \text{ K}$$

$$V_2 = (311 \text{ K}/288 \text{ K})(2.58 \text{ L})$$

$$V_2 = 2.79 \text{ L}$$

เมื่อ P คงที่ V จะเพิ่มขึ้นเมื่อ T เพิ่มขึ้น เป็นไปตาม Charles's law

Combined Gas Law

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

ถ้า n คงที่ $n_1 = n_2 = n_3 = \dots$ จะได้

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_3 V_3}{T_3} = \dots = k$$

EX 3 แก๊สมีเทนที่ 15 °C ความดัน 1 atm มี $V = 2.58$ L ถ้าแก๊สนี้ขยายตัวมีปริมาตร 3.2 L จะมีอุณหภูมิเป็นกี่ °C ที่ $P = 1.5$ atm

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$$

$$T_2 = P_2 V_2 T_1 / P_1 V_1$$

$$T_1 = 15 + 273 = 288 \text{ K}$$

$$T_2 = \frac{1.5 \times 3.2 \times 288}{1.0 \times 2.58}$$

$$\begin{aligned} T_2 &= 535.81 \text{ K} \\ &= 262.81 \text{ }^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

กฎของเอวอกาโดร (Avogadro's Law)

➤ Avogadro เสนอกฎที่ว่า ที่อุณหภูมิและความดันเดียวกัน แก๊สใดๆ ที่มีปริมาตรเท่ากัน จะมีจำนวนอนุภาคเท่ากันเสมอ (1811)

$$V \propto n$$

$$V = an \text{ หรือ } V/n = a$$

$$V_1/n_1 = V_2/n_2 = V_3/n_3 = \dots = a$$

V = ปริมาตรแก๊ส

n = จำนวนโมล

a = ค่าคงที่สัดส่วนของแก๊ส ที่ P และ T หนึ่งๆ

แก๊สจริงจะประพฤติตามกฎนี้ที่ P ต่ำๆ

กฎของแก๊สสมบูรณ์แบบ (The Ideal Gas Law)

จากสามกฎที่ สังเกตได้จากการทดลอง

Boyle's law: $V = k/P$ (เมื่อ T และ n คงที่)

Charles's law: $V = bT$ (เมื่อ P และ n คงที่)

Avogadro's law: $V = an$ (เมื่อ T และ P คงที่)

สมการรวม: กฎของแก๊สสมบูรณ์แบบ

$$V = R(Tn/P)$$

$$PV = nRT$$

หรือเรียกว่าสมการสถานะของแก๊สสมบูรณ์แบบ (Equation of State)

R = ค่าคงที่สัดส่วนรวม (Universal gas constant)

เมื่อ $P \Rightarrow \text{atm}$ และ $V \Rightarrow \text{L} \Rightarrow R = 0.08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$PV = nRT$$

R มีหลายค่าขึ้นอยู่กับหน่วยของความดัน

$$R = 0.08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 1.98772 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

แก๊สใด ๆ ที่ประพฤติเป็นไปตามสมการสถานะหรือกฎของแก๊ส

เรียกว่าแก๊สอุดมคติหรือแก๊สสมบูรณ์แบบ

แก๊สจริงจะมีพฤติกรรมใกล้เคียงแก๊สสมบูรณ์แบบ เมื่อ $P < 1 \text{ atm}$

ในการคำนวณเกี่ยวกับแก๊สจริง ที่ **P ต่ำ ๆ** **T สูง** จะใช้สมการสถานะ
ของแก๊สสมบูรณ์แบบ

EX 4 $\text{H}_2(\text{g})$ ที่ 0°C 1.5 atm มี $V = 8.56\text{ L}$ จงคำนวณจำนวน
โมลของแก๊สนี้

$$PV = nRT$$

$$n = (PV)/(RT)$$

$$n = \frac{(1.5\text{ atm})(8.56\text{ L})}{(0.08206\text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(273\text{ K})} = 0.57\text{ mol}$$

EX 5 $\text{NH}_3(\text{g})$ มี $V = 3.5\text{ L}$ ที่ 1.68 atm ถ้าแก๊สนี้ถูกลดปริมาตร
ลงเหลือ 1.35 L ที่ อุณหภูมิคงที่ จงคำนวณความดันสุดท้ายของ
แก๊สนี้

$$PV = nRT$$

แก๊สเดิม n และ T คงที่:

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$P_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)P_1 = \left(\frac{3.5\text{ L}}{1.35\text{ L}}\right)(1.68\text{ atm}) = 4.4\text{ atm}$$

Molar mass determination

ຈາກ

$$PV = nRT \quad \text{ແລະ} \quad n = \frac{m}{M}$$

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

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

$$P = \frac{d RT}{M}$$

Ex 6 แก๊ส X ที่ 20°C และ $d = 0.83 \text{ g/L}$ มี $P = 345 \text{ mmHg}$
แก๊ส X ควรเป็นใดระหว่าง CO_2 กับ H_2S ($\text{S}=32, \text{C}=12, \text{O}=16$)

$$P = dRT/MW$$

$$MW = dRT/P$$

$$= \frac{0.83 \times 0.082 \times 293}{345/760}$$

$$= 43.9 \text{ g/mol}$$

$$= 43.9 \text{ g/mol}$$

$$= \text{CO}_2$$

ปริมาณสัมพันธ์ของแก๊ส (Gas Stoichiometry)

ในการคำนวณเกี่ยวกับปริมาณของแก๊ส สมมติว่าแก๊สสมบูรณ์
1 mole ที่ 0 °C และ 1 atm จะมี $V = 22.42 \text{ L}$ หาได้จาก

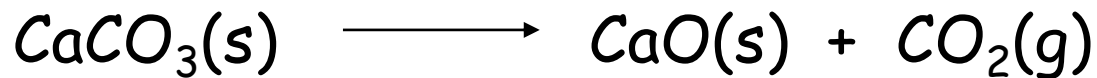
$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1.000 \text{ mol})(0.08206 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})(273.2 \text{ K})}{1.000 \text{ atm}} = 22.42 \text{ L}$$

$V = 22.42 \text{ L} =$ ปริมาตรต่อโมล (Molar volume)

ของแก๊สสมบูรณ์แบบ ที่ 0 °C และ 1 atm

สภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน
(Standard Temperature and Pressure, STP) ของแก๊สคือ
ที่ 0 °C และ 1 atm

EX 7 Quicklime (CaO) ได้จากการสลายด้วยความร้อน CaCO_3 จงคำนวณปริมาตร CO_2 ที่ STP ที่เกิดจากการสลาย CaCO_3 152 g



$$152 \text{ g CaCO}_3 \times \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100.09 \text{ g CaCO}_3} = 1.52 \text{ mol CaCO}_3$$

ถ้าใช้ CaCO_3 1.52 mol จะเกิด CO_2 1.52 mol
แก๊ส 1 mol ที่ STP จะมีปริมาตร 22.42 L

$$1.52 \text{ mol CO}_2 \times \frac{22.42 \text{ L CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = 34.1 \text{ L CO}_2$$

$$\text{mol CaCO}_3 = \text{mol CO}_2$$

$$\frac{152}{100} = \frac{V}{22.4}$$
$$V = 34.1 \text{ L}$$

จะเกิด CO_2 34.1 L ที่ STP

กฎความดันย่อยของดาลตัน (Dalton's Law of Partial Pressures)

➤ **John Dalton (1803)** ได้สรุปผลของการสังเกตและเสนอเป็นกฎเกี่ยวกับความดันย่อยว่า ในภาชนะที่มีแก๊สผสม ความดันรวมเป็นผลรวมของความดันแก๊สแต่ละชนิดที่ผสมกันอยู่

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{V}, P_2 = \frac{n_2 RT}{V}, P_3 = \frac{n_3 RT}{V}$$

P_1, P_2, P_3 = ความดันย่อย (partial pressures) ของแก๊สแต่ละชนิด

n_1, n_2, n_3 = จำนวนโมลของแก๊สแต่ละชนิด

V = ปริมาตรรวมของภาชนะ

$$P_{\text{Total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \frac{n_3 RT}{V} + \dots$$

$$P_{\text{Total}} = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V}$$

$$P_{\text{Total}} = n_{\text{Total}} \frac{RT}{V}$$

Mole fraction

$$X_1 = \frac{n_1}{n_{\text{Total}}}, \quad X_2 = \frac{n_2}{n_{\text{Total}}}, \quad X_3 = \frac{n_3}{n_{\text{Total}}}$$

$$X_1 = \frac{P_1 V / RT}{\frac{P_1 V}{RT} + \frac{P_2 V}{RT} + \frac{P_3 V}{RT} + \dots}$$

$$X_1 = \frac{P_1}{P_1 + P_2 + P_3 + \dots} = \frac{P_1}{P_{\text{Total}}}$$

$$P_1 = X_1 P_{\text{Total}}, \quad P_2 = X_2 P_{\text{Total}}, \quad P_3 = X_3 P_{\text{Total}}$$

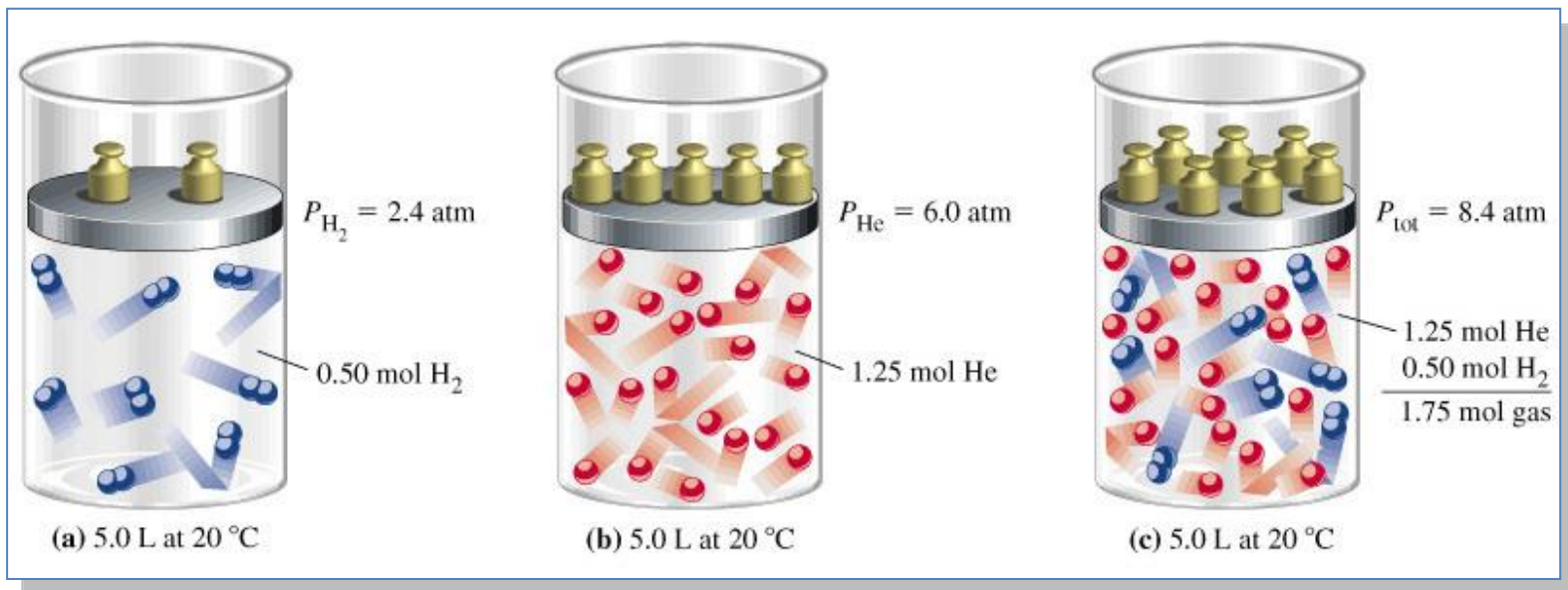
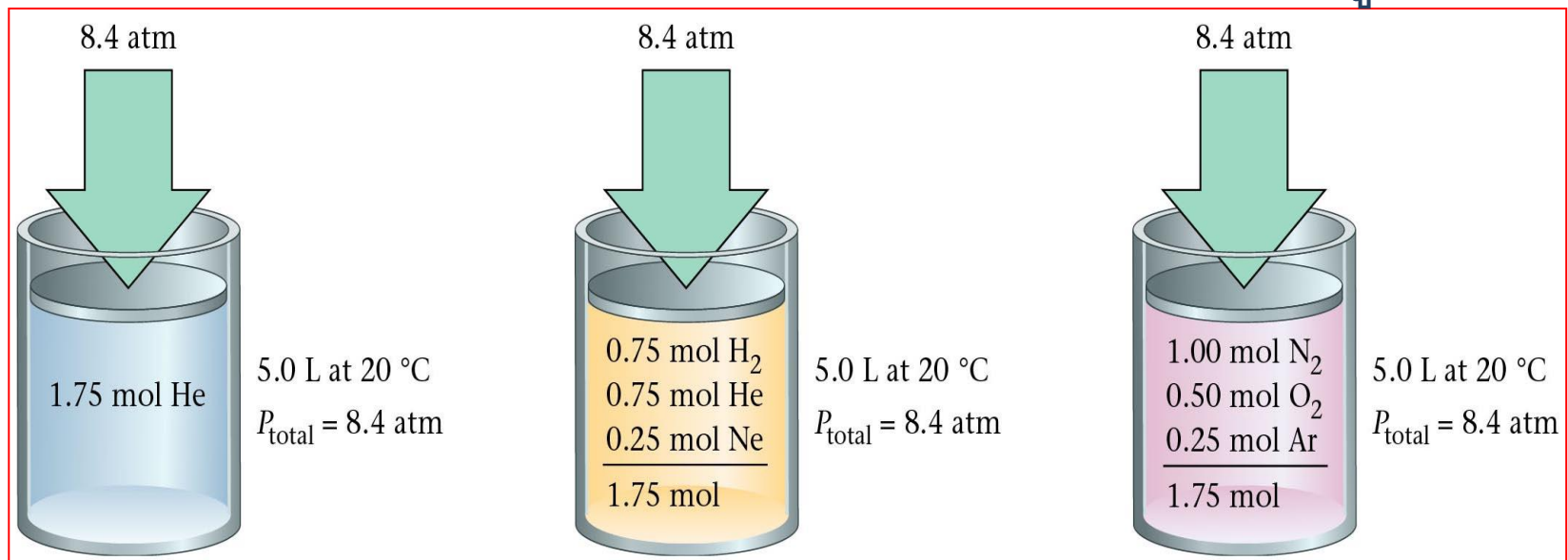


Fig 6 ความดันย่อยของแต่ละแก๊สในแก๊สผสม

ความดันรวมจะขึ้นกับจำนวนโมลของแก๊สที่ผสมกันอยู่



Ex 8 แก๊สผสม X,Y,Z อย่างละ 0.15,0.32 และ 0.50 mol อยู่ในภาชนะ 2 L ที่ 40°C มี P_{total} เท่าใด

$$P_{\text{Total}} = n_{\text{Total}} \frac{RT}{V}$$

$$= \frac{(0.15+0.32+0.50) \times 0.082 \times 313}{2}$$

$$= 12.45 \text{ atm}$$

EX 9 แก๊สที่ใช้ในการดำน้ำได้จากการปั๊ม He 46 L ที่ 25 °C 1 atm และ O₂ 12 L ที่ 25 °C 1 atm ลงในถังปริมาตร 5 L จงคำนวณความดันย่อยของแต่ละแก๊สและความดันรวม ที่ 25 °C

$$n = PV/RT$$

$$n_{\text{He}} = \frac{(1 \text{ atm})(46 \text{ L})}{(0.08206 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})} = 1.9 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{(1 \text{ atm})(12 \text{ L})}{(0.08206 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})} = 0.49 \text{ mol}$$

$$P_{\text{He}} = \frac{(1.9 \text{ mol})(0.08206 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})}{5.0 \text{ L}}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{(0.49 \text{ mol})(0.08206 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})}{5.0 \text{ L}}$$

$$P_{\text{Total}} = n_{\text{Total}} \frac{RT}{V}$$

$$= \frac{(1.9+0.49)0.082 \times 298}{5}$$

$$= \underline{11.7 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{He}} = 9.3 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = 2.4 \text{ atm}$$

$$P_{\text{total}} = P_{\text{he}} + P_{\text{O}_2} = 9.3 + 2.4 = 11.7 \text{ atm}$$

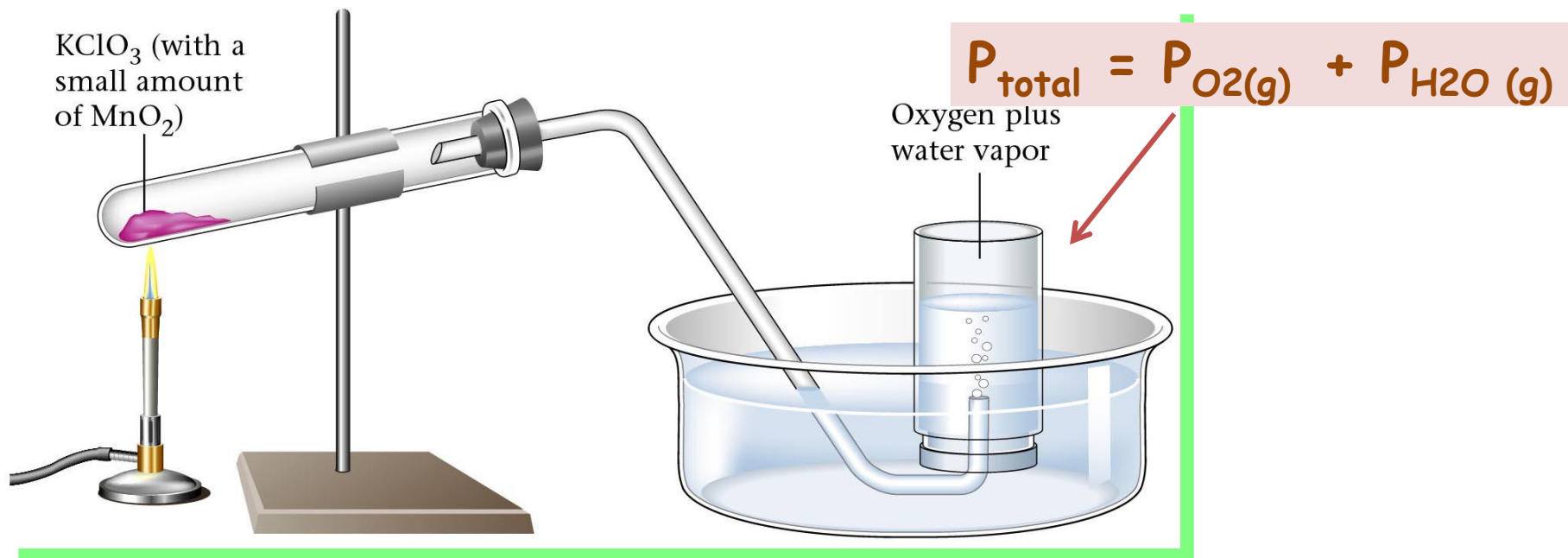
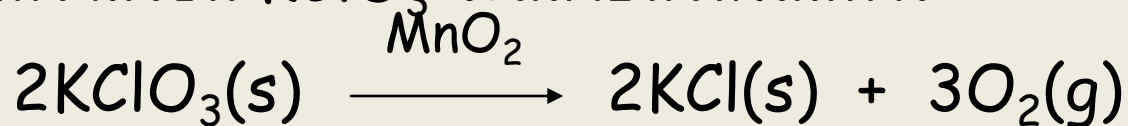


Fig 7 การเผา KClO₃ โดยมี MnO₂ เป็นตัวเร่งจะเกิดแก๊ส O₂ ที่เก็บโดยการแทนที่น้ำจึงผสมอยู่กับไอน้ำอึดตัว ณ อุณหภูมินั้น

EX 10 เมื่อให้ความร้อน KClO₃ จะสลายตัวดังสมการ



O₂ ถูกเก็บโดยการแทนที่น้ำที่ 22 °C ที่ ความดันรวม 754 torr เก็บปริมาตรของแก๊สได้ 0.650 L ความดันไอน้ำที่ 22 °C เท่ากับ 21 torr จงคำนวณความดันย่อยของ O₂ และมวลของ KClO₃ ที่สลายตัว



$$P_{\text{Total}} = P_{\text{O}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{O}_2} + 21 \text{ torr} = 754 \text{ torr}$$

$$P_{\text{O}_2} = 754 - 21 = 733 \text{ torr}$$

$$P_{\text{O}_2} = 733 \text{ torr} = \frac{733 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}} = 0.964 \text{ atm}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2} V}{RT}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{(0.964 \text{ atm})(0.650 \text{ L})}{(0.08206 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(295 \text{ K})} = 2.59 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$2.59 \times 10^{-2} \text{ mol O}_2 \times \frac{2 \text{ mol KClO}_3}{3 \text{ mol O}_2} = 1.73 \times 10^{-2} \text{ mol KClO}_3$$

$$1.73 \times 10^{-2} \text{ mol KClO}_3 \times \frac{122.6 \text{ g KClO}_3}{1 \text{ mol KClO}_3} = 2.12 \text{ g KClO}_3$$

$$\frac{\text{mol O}_2}{3} = \frac{\text{mol KClO}_3}{2}$$

$$\frac{2.59 \times 10^{-2}}{3} = \frac{m}{2 \times 122.6}$$

$$m \text{ KClO}_3 = 2.12 \text{ g}$$

ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส (The Kinetic Molecular Theory of Gases)

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายพฤติกรรมของแก๊สสมบูรณ์แบบ กล่าวถึงการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของแก๊ส จากสมมติฐานต่อไปนี้

- โมเลกุลมีขนาดเล็กมาก ($V_{\text{โมเลกุล}} = 0$) อยู่ห่างกันมาก
- โมเลกุลเคลื่อนที่ตลอดเวลาด้วยความเร็วคงที่ การชนผนังทำให้เกิดความดัน การชนเป็นแบบยืดหยุ่น
- โมเลกุลไม่มีแรงกระทำต่อกัน
- พลังงานจลน์เฉลี่ยเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอุณหภูมิเคลวิน



ความหมายของอุณหภูมิ (The Meaning of Temperature)

จาก KMT

$$\frac{PV}{n} = RT = \frac{2}{3}(\text{KE})_{\text{avg}}$$
$$(\text{KE})_{\text{avg}} = \frac{3}{2}RT$$

T (K) เป็นตัวบ่งบอกการเคลื่อนที่ของอนุภาคแก๊ส
การเพิ่ม T => $(\text{KE})_{\text{av}}$ เพิ่มขึ้น => random motion เพิ่มขึ้น

ความเร็วรากกำลังที่สองเฉลี่ย (Root Mean Square Velocity)

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{u^2}}$$
$$(\text{KE})_{\text{avg}} = N_A \left(\frac{1}{2} m \overline{u^2} \right) = \frac{3}{2} RT$$
$$\overline{u^2} = \frac{3RT}{N_A m}$$

การใช้ u_{rms} เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาของทิศทางการเคลื่อนที่ (ไปข้างหน้าหรือถอยหลัง) ซึ่งอาจทำให้เกิดการหักล้างกันได้ก่อนทำการเฉลี่ย การยกกำลังสองแล้วถอดรากจึงเป็นความเร็วเฉลี่ยของอนุภาคทั้งหมด

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{u^2} = \sqrt{\frac{3RT}{N_A m}}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

N_A = Avogadro number = 6.02×10^{23} อนุภาค/mol

m = มวลของ 1 อนุภาค (kg)

M = มวลโมเลกุล = mN_A (kg/mol)

$R = 8.3145 \text{ J/K.mol} = 8.3145 \text{ kg.m}^2/\text{s}^2.\text{K.mol}$ ได้ u_{rms} ในหน่วย m/s

Ex 11. แก๊ส Ar มวลโมเลกุล 40 ที่อุณหภูมิ 25 °C จะมีความเร็วรากกำลังที่สองเฉลี่ยเท่าไร

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$U_{\text{rms}} = \frac{(3 \times 8.3145 \text{ kg.m}^2/\text{s}^2.\text{K.mol} \times 298\text{K})^{1/2}}{(40 \times 10^{-3} \text{ kg/mol})^{1/2}}$$

$$U_{\text{rms}} = 431 \text{ m/s}$$

การเคลื่อนที่ของแก๊สจริง

- ✓ การเคลื่อนที่แบบขาดรูปแบบ (Erratic motion)
- ✓ เกิดการชนระหว่างอนุภาคมาก
- ✓ มีระยะทางเฉลี่ยอิสระ (mean free path) สั้นมาก ซึ่งเป็นระยะเฉลี่ยที่อนุภาคหนึ่งเคลื่อนที่ได้ระหว่างการชน
- ✓ เกิดการกระจายเนื่องจากอนุภาคมีความเร็วไม่เท่ากัน
- ✓ ที่อุณหภูมิสูงขึ้นอนุภาคส่วนใหญ่มีความเร็วมากขึ้น

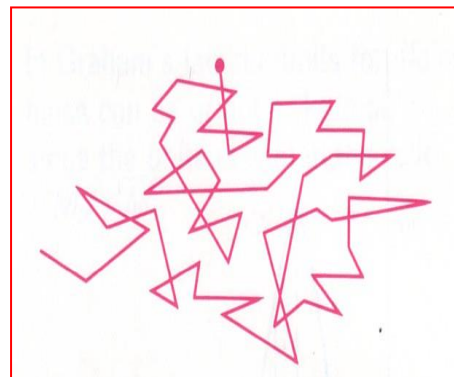


Fig 8 ทิศทางการเคลื่อนที่ของแก๊ส 1 อนุภาค

การแพร่ผ่านและการแพร่กระจาย (Effusion & Diffusion)

การแพร่ผ่าน → การกระจายโมเลกุลจากด้านความดันสูง
ไปยังสุญญากาศผ่านช่องเล็ก ๆ

การแพร่กระจาย → การกระจายโมเลกุลจากด้านความเข้มข้น
สูงไปต่ำ

การแพร่ผ่าน (Effusion)

➤ **Thomas Graham (1805-1869)** พบว่าอัตราการแพร่ผ่านเป็น
สัดส่วนผกผันกับรากที่สองของมวลโมเลกุล (M) หรือความหนาแน่น (D)

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}} = \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}$$

มวลโมเลกุล หรือความหนาแน่นของแก๊สน้อย
เคลื่อนที่เร็ว

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{u_{\text{rms } 1}}{u_{\text{rms } 2}} = \frac{\sqrt{\frac{3RT}{M_1}}}{\sqrt{\frac{3RT}{M_2}}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Graham's Law of Effusion

R_1, R_2 = อัตราการแพร่ผ่านของแก๊ส 1 และ 2

M_1, M_2 = มวลโมเลกุลของแก๊ส 1 และ 2

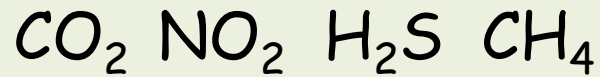
การแพร่กระจาย (Diffusion)

➤ แก๊สเคลื่อนที่ได้เองผ่านอากาศจากบริเวณที่มีความเข้มข้นมากไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{u_{\text{rms } 1}}{u_{\text{rms } 2}} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$$

S_1, S_2 = ระยะทางที่เคลื่อนที่ของแก๊ส 1 และ 2

Ex 12. แก๊สใดต่อไปนี้ เคลื่อนที่ได้เร็วที่สุดระหว่าง



(AW, C=12 O=16 N=14 S=32 H=1)

$$\text{CO}_2 = 44$$

$$\text{NO}_2 = 46$$

$$\text{H}_2\text{S} = 34$$

$$\text{CH}_4 = 16$$

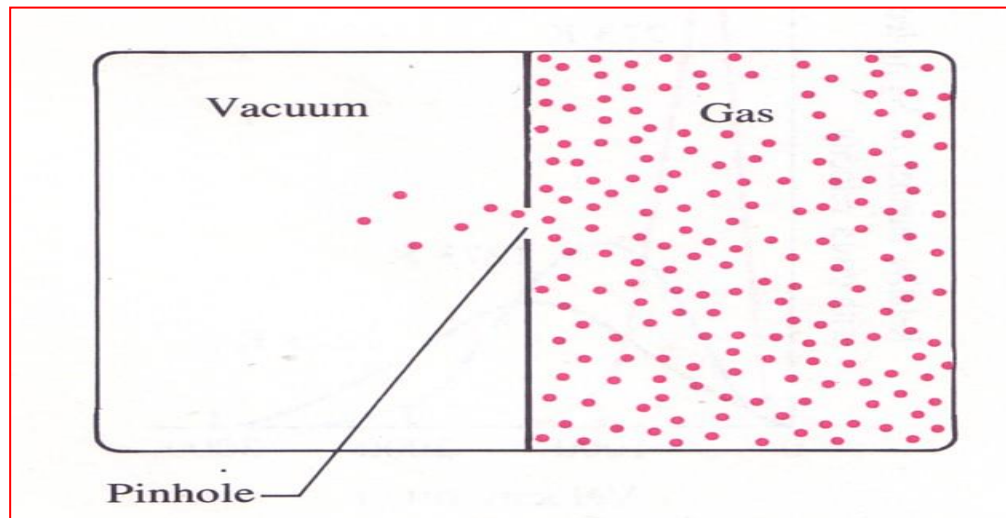


Fig 9 การแพร่ผ่านของแก๊สไปทางด้านสุญญากาศ

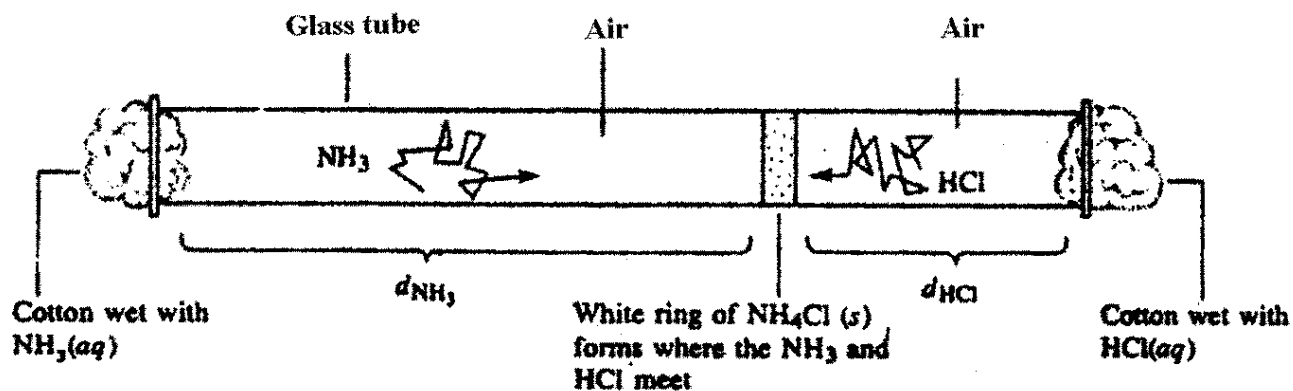


Fig 10 การแพร่สัมผัสของแก๊ส NH_3 กับ HCl

Ex .13 แก๊ส CO_2 เคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็ว 40 cm/s

เปรียบเทียบกับ แก๊ส H_2 จะเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วกี่ cm/s
($\text{C}=12, \text{O}=16, \text{H}=1$)

$$R_1 = \text{H}_2, R_2 = \text{CO}_2$$

$$R_1/R_2 = (M_2/M_1)^{1/2}$$

$$R_1/40 = (44/2)^{1/2}$$

$$R_1 = 4.69 \times 40$$

$$= 187.6 \text{ cm/s}$$

H_2 เคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็ว 187.6 cm/s

Ex .14 แก๊ส B เคลื่อนที่ผ่านเครื่องวัดแก๊ส ใช้เวลา 20 วินาที
แก๊ส SO_3 เคลื่อนที่ผ่านเครื่องเดียวกัน ใช้เวลา 45 วินาที
แก๊ส B คือแก๊สใดระหว่าง NH_3 , CH_4 , Cl_2 ($S=32, O=16, H=1$)

$R_1 = B$, $R_2 = SO_3$ (rate = s/t , ระยะทางเท่ากัน)

$$R_1/R_2 = t_2/t_1 = (M_2/M_1)^{1/2}$$

$$45/20 = (80/M_2)^{1/2}$$

$$R_1 = 4.69 \times 40$$

$$= 15.8 \sim 16$$

$$CH_4 = 16$$

Ex .15 หลอดแก้วยาว 100 cm บรรจุแก๊ส X และ แก๊ส Y ที่ปลายหลอดทั้ง 2 ด้าน เมื่อปล่อยให้แพร่เข้าหากัน จงหา ระยะทางที่ แก๊ส X เคลื่อนที่ได้ MW แก๊ส X = 25 แก๊ส Y = 64

$$R_1 = X, R_2 = Y \text{ (rate = } s/t \text{ , เวลาเท่ากัน)}$$

$$R_1/R_2 = s_1/s_2 = (M_2/M_1)^{1/2}$$

$$X / 100 - X = (64/25)^{1/2}$$

$$X = 1.26(100 - X)$$

$$= 126 - 1.26X$$

$$2.26X = 126$$

$$\text{แก๊ส X เคลื่อนที่ได้ , } X = 55.78 \text{ cm}$$

แก๊สจริง (Real Gases)

แก๊สจริงมีอยู่ในธรรมชาติ มีพฤติกรรมเบี่ยงเบน
ไปจากแก๊สสมบูรณ์แบบ เนื่องจากแก๊สจริงมี

1. ปริมาตรของอนุภาค
2. มีแรงกระทำระหว่างอนุภาค

Johannes van der Waals (1837-1923)

ได้ดัดแปลงสมการสถานะเพื่อใช้กับแก๊สจริง

ส่วนของปริมาตร

$$V_{\text{ideal}} = V_{\text{real}} - nb$$

n = จำนวนโมลของแก๊ส, b = ค่าคงที่จากการทดลอง

$V - nb$ = ปริมาตรว่างในภาชนะที่อนุภาคเคลื่อนที่ได้จริง

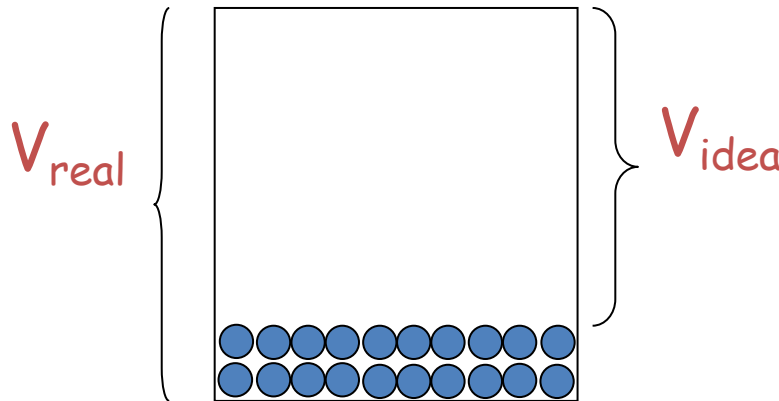
The van der Waals Equation of State

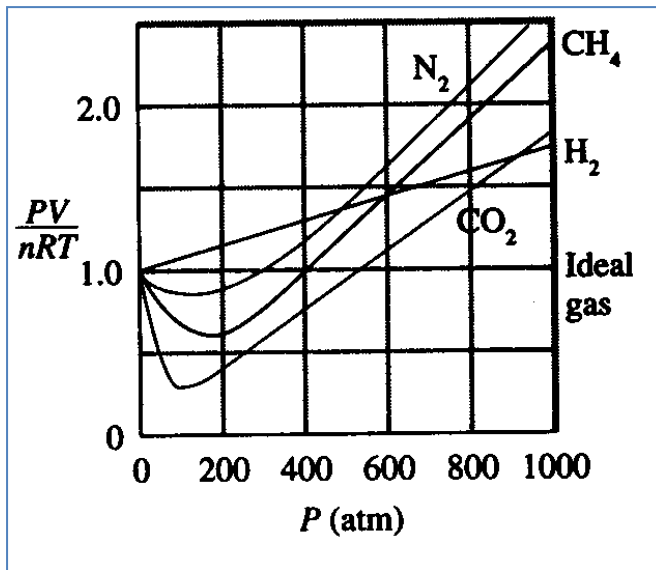
จากกฎของแก๊สสมบูรณ์แบบ $PV = nRT$

เนื่องจากแก๊สจริงมีปริมาตรของโมเลกุล ดังนั้นปริมาตรช่องว่างที่แก๊สเคลื่อนที่ได้จริง (V_{ideal}) จะมีค่าน้อยกว่าปริมาตรของภาชนะ (V_{real})

$$V_{ideal} = V_{real} - nb$$

$nb = \text{excluded volume}$ (ปริมาตร
หวงห้าม)





แก๊สสมบูรณ์แบบ

$$\frac{PV}{nRT} = 1$$

แก๊สจริง

$$\frac{PV}{nRT} \neq 1$$

Fig 11 การพล็อต PV/nRT เทียบกับ P สำหรับแก๊สต่างๆที่ 200 K

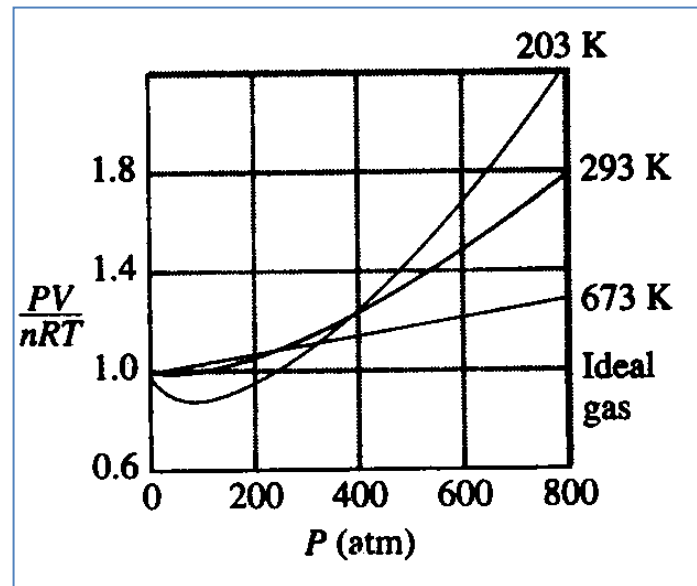


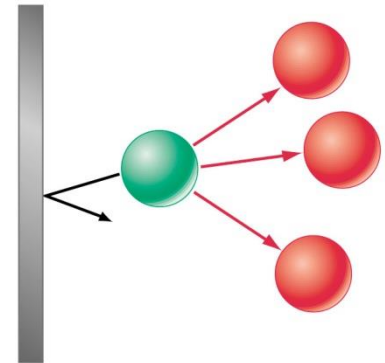
Fig 12 การพล็อต PV/nRT เทียบกับ P สำหรับแก๊ส N_2 ที่ 3 อุณหภูมิ

ส่วนของความดัน

ความดันของแก๊สจริงจะน้อยกว่าความดันของแก๊สสมบูรณ์
เนื่องจากแรงกระทำระหว่างอนุภาคของแก๊สจริง

ความดันที่ลดลงเป็นส่วนกับ

1. แรงที่ลดลงในการชนแต่ละครั้ง ซึ่งแปรผันโดยตรงกับ
ความเข้มข้น (n/V)
2. ความถี่ของการชนที่ลดลง ซึ่งแปรผันโดยตรงกับความ
เข้มข้น (n/V)



ความดันที่ลดลงเนื่องจาก 2 factors

$$(n/V)(n/V)a = (n^2/V^2)a$$

$$P_{\text{ideal}} = P_{\text{real}} + (n^2/V^2)a$$

a = ค่าคงที่

ถ้า N = จำนวนอนุภาค

$(1/2)N(N-1)$ = จำนวนคู่ของอนุภาคที่ชนกันได้

ถ้า N มาก : $N(N-1)/2 \approx N^2/2 = (n^2/V^2)/2$

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

van der Waals Equation of state

P = Observed pressure

$(n^2/V^2) a$ = Pressure correction

V = Volume of container

nb = Volume correction

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


Corrected P Corrected V

ที่ P ต่ำ : V ของอนุภาคน้อยมาก $\Rightarrow nb$ น้อยมาก $\Rightarrow V_{\text{real}} \sim V_{\text{ideal}}$

ที่ T สูง : อนุภาคเคลื่อนที่ได้เร็วมากขึ้น แรงดึงดูดระหว่างอนุภาคมีผลน้อยมาก

แก๊สจริงจะมีพฤติกรรมใกล้เคียงแก๊สสมบูรณ์แบบ

Fig 13 ปริมาตรอนุภาคแก๊สมีความสำคัญน้อยที่ (a) แก๊สความดันต่ำ (ภาชนะใหญ่) แต่มีผลมากที่ (b) แก๊สความดันสูง (ภาชนะเล็ก)

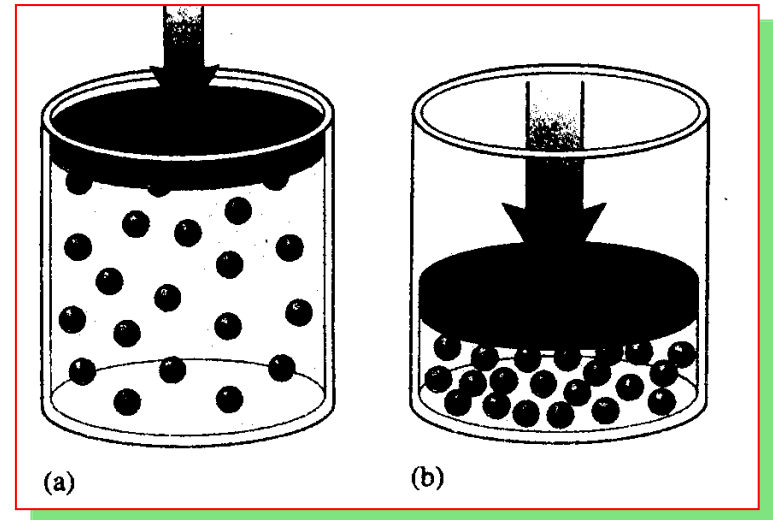


Table 2 แวนเดอร์วาลส์ของแก๊สบางชนิด

Gas	$a \left(\frac{\text{atm L}^2}{\text{mol}^2} \right)$	$b \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)$
He	0.034	0.0237
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.35	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0511
H ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.0391
O ₂	1.36	0.0318
Cl ₂	6.49	0.0562
CO ₂	3.59	0.0427
CH ₄	2.25	0.0428
NH ₃	4.17	0.0371
H ₂ O	5.46	0.0305

Ex.16 จงคำนวณความดันของแก๊ส N_2 0.500 โมล ที่บรรจุในภาชนะ 1 ลิตร อุณหภูมิ $25^\circ C$

ก. Ideal gas law

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{0.500 \times 0.082 \times 298}{1.0} \quad P = 12.22 \text{ atm}$$

ข. Van der waals equation

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

$$P + \frac{(0.50)^2 \times 1.39}{(1)^2} [1.0 - (0.5 \times 0.0391)] = 0.5 \times 0.082 \times 298$$

$$P = 12.11 \text{ atm}$$

เคมีในบรรยากาศ

Chemistry in the Atmosphere



ในบรรยากาศประกอบด้วยแก๊สหลายชนิดที่ใกล้
ระดับน้ำทะเล: $N_2 > O_2 > Ar > CO_2 > Ne > He > CH_4 > Kr > H_2 > NO > Xe$

บรรยากาศในชั้นต่าง ๆ

<u>ชั้น</u>	<u>ความสูง (km)</u>	<u>ความดันเฉลี่ย (torr)</u>
Troposphere	10	100
Stratosphere	10-50	10
Mesosphere	50-85	10^{-1}
Thermosphere	85-115	10^{-4}

Table 3 องค์ประกอบของอากาศแห้งที่ใกล้ระดับน้ำทะเล

<u>Component</u>	<u>Mole Fraction</u>
N ₂	0.78084
O ₂	0.20946
Ar	0.00934
CO ₂	0.000345
Ne	0.00001818
He	0.00000524
CH ₄	0.00000168
Kr	0.00000114
H ₂	0.0000005
NO	0.0000005
Xe	0.000000087

* The atmosphere contains various amounts of water vapor, depending on conditions.

- แรงดึงดูดทำให้แก๊สหนักอยู่ใกล้ผิวโลกและแก๊สเบาอยู่ในระดับที่สูงกว่า
- การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิกับระดับความสูงเป็นไปอย่างไม่สม่ำเสมอ

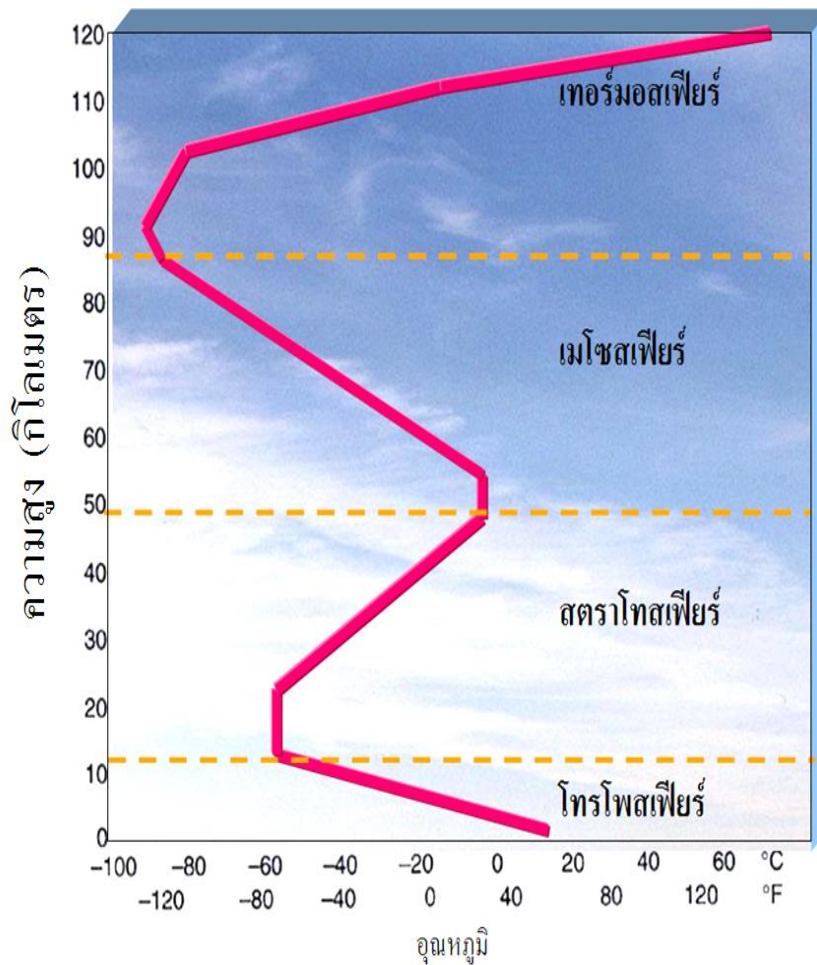


Fig 14 การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ
และความสูง

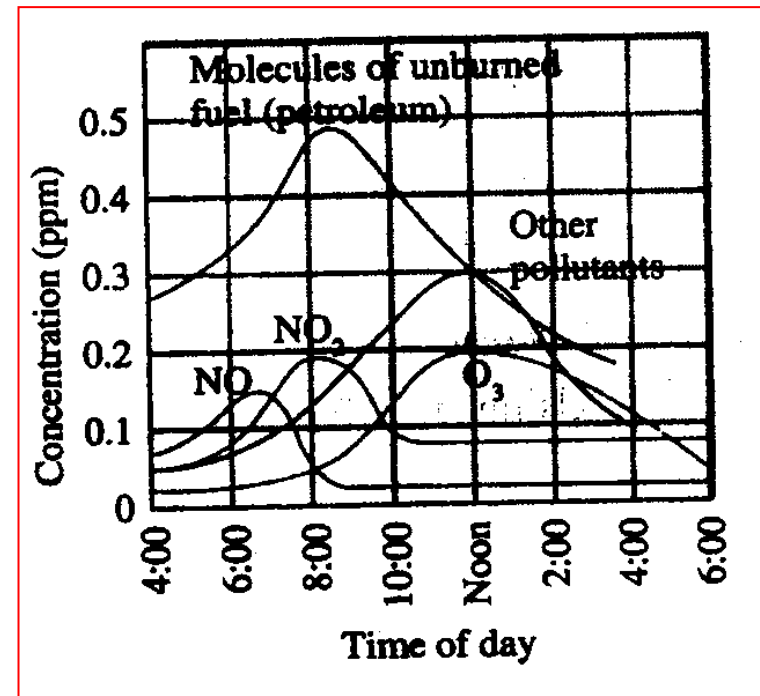


Fig 15 ความเข้มข้นของ
องค์ประกอบ smog ในช่วง
เวลาต่างๆแต่ละวัน

โอโซนในบรรยากาศ

Ozone in the Atmosphere

ข้อดี

O_3 ในบรรยากาศระดับสูงดูดกลืนแสง UV ที่เป็นอันตรายไว้ได้ดี

ข้อเสีย

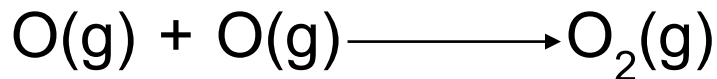
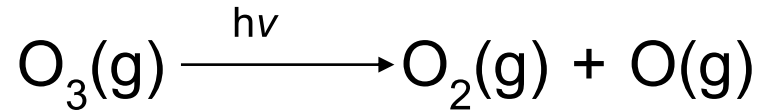
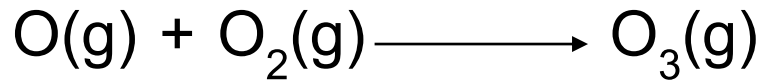
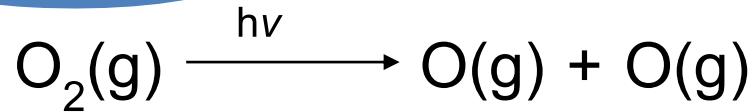
O_3 ในบรรยากาศระดับล่างเป็นพิษต่อระบบหายใจ

O_3 มีความหนาแน่นสูงสุดที่ระดับ 15-35 km

O_3 มีความหนาแน่นต่ำมากที่ระดับ >60 km

ที่ระดับต่ำกว่า 90 km แสงอาทิตย์ทำให้ N_2 และ O_2 แตกตัวเป็นอะตอม O จะรวมตัวกับ O_2 เป็น O_3 ได้

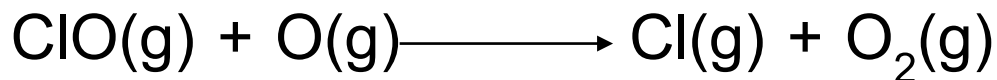
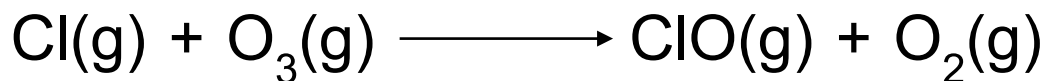
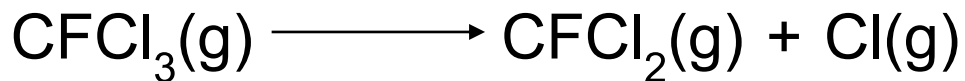
Cyclic process



การเปลี่ยนแปลงปริมาณ O_3 จึงไม่มากนัก

สาเหตุที่ทำให้ O_3 ลดลง

Chlorofluorocarbon (CFC): CFCl_3 (Freon-11), CF_2Cl_2 (Freon-12)



แสง 190-225 nm ทำให้
Freon แตกตัวแล้วไปทำลาย
 O_3 Cl 1 atom ทำลายโอโซน
ได้ 10^6 โมเลกุล

เคมีในชั้นบรรยากาศ Troposphere

Troposphere อยู่ติดกับผิวโลก เคมีที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากกิจกรรมของมนุษย์ ซึ่งทำให้เกิดมลพิษขึ้นได้

สาเหตุหลักของการเกิดมลพิษ

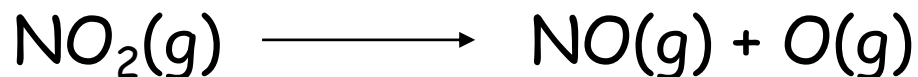
1. การขนส่ง
2. การผลิตไฟฟ้า
3. กิจกรรมอื่นๆ

ประเภทของมลภาวะทางอากาศ

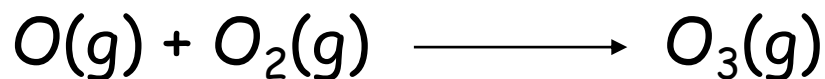
1. Photochemical smog
2. Acid rain
3. Greenhouse effect

การขนส่ง มีการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ก่อให้เกิด
 CO, CO_2, NO , และ NO_2

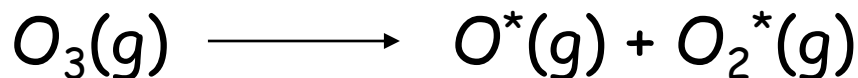
เมื่อ NO_2 ถูกแสงแดด



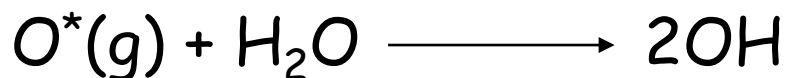
$O(g)$ ไวต่อปฏิกิริยา



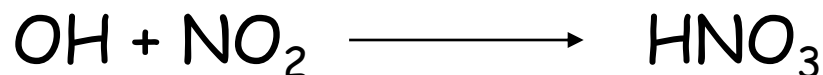
$O_3(g)$ ไวต่อปฏิกิริยามากกับสารอื่น หรืออาจเกิด



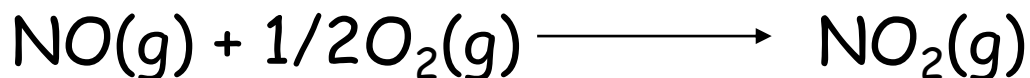
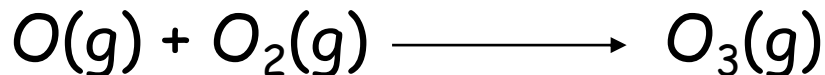
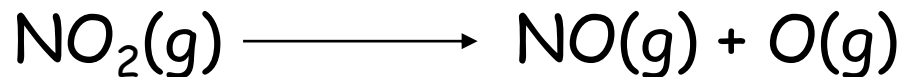
$O^*(g)$ และ $O_2^*(g)$ เป็น excited atom และ molecule



OH radical ทำปฏิกิริยาต่อ

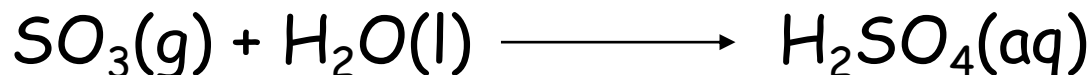
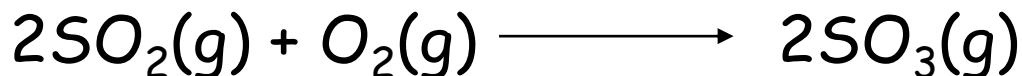
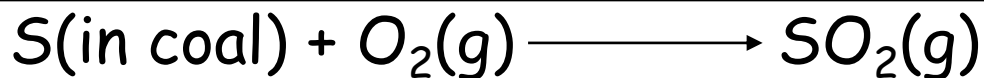


Photochemical smog



Smog เป็นของผสมของควัน ละออง แก๊สพิษต่างๆ

การผลิตไฟฟ้า มีการเผาไหม้ถ่านหินที่มี Sulfur เป็นองค์ประกอบ ซึ่งก่อให้เกิด SO_x



$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ ฝนกรด
ที่กัดกร่อนทั้ง
สิ่งมีชีวิตและไม่มีชีวิต

การกำจัด SO_2

ใช้วิธี scrubbing โดยเผา CaCO_3 ได้ CaO ไปจับ SO_2 ได้เป็น calcium sulfite (CaSO_3)

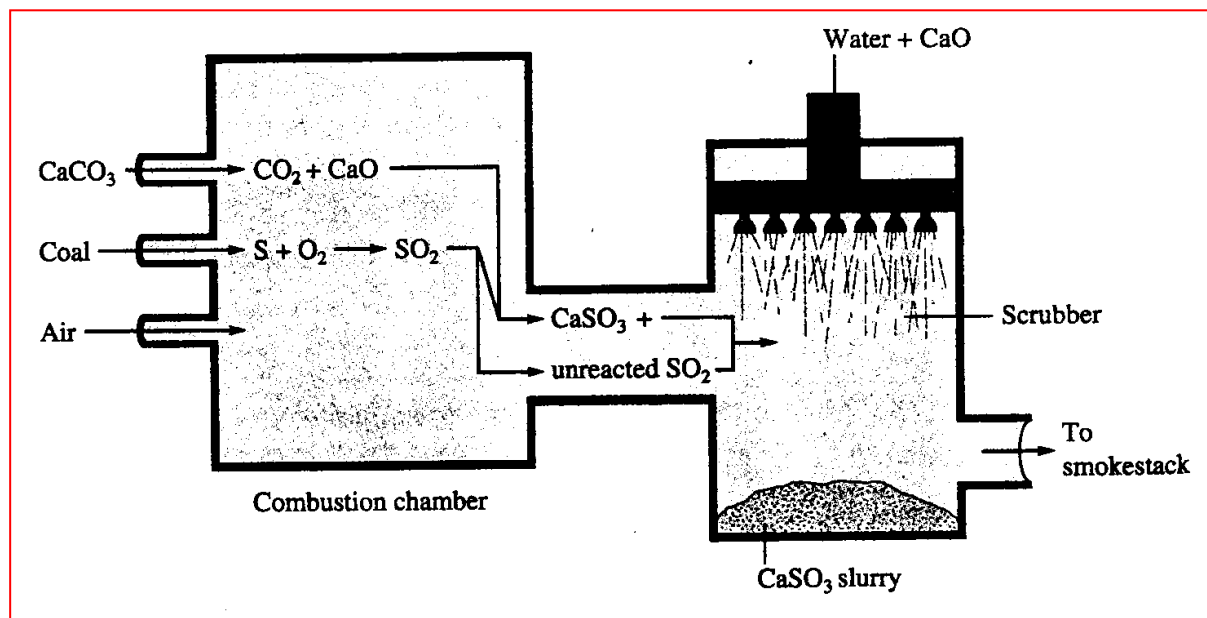
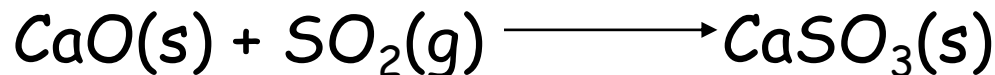
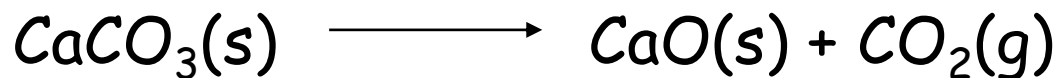


Fig 15 แผนภาพกระบวนการ scrubbing เพื่อกำจัด SO_2

ปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse Effect)

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ที่ถูกผลิตบนพื้นโลกจะไม่ทำปฏิกิริยากับแสงในช่วง UV-Vis จากนอกโลก แต่จะดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรด (IR) ที่ปล่อยจากพื้นโลก ทำให้กักเก็บความร้อนเอาไว้ ที่ผิวโลกจึงมีอุณหภูมิสูงขึ้น