สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

เคมีเชิงฟิสิกส์
Physical Chemistry

ฉบับพิมพ์ครั้งที่ 2 แก้ไขเพิ่มเติม

ดร.พัชราภรณ์ วุฒิเจริญมงคล

เคมีเชิงฟิสิกส์
Physical Chemistry

ถ่ายเอกสารแทนการใช้หนังสือ
คือการทำลายภูมิปัญญาสร้างสรรค์

เคมีเชิงฟิสิกส์
Physical Chemistry

ฉบับพิมพ์ครั้งที่ 2 แก้ไขเพิ่มเติม

ดร.พัชราภรณ์ วุฒิเจริญมงคล
ผู้ช่วยศาสตราจารย์
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
2562

พัชราภรณ์ วุฒิเจริญมงคล.
เคมีเชิงฟิสิกส์ = Physical chemistry.
1. เคมีฟิสิคัล.

QD453.3

ISBN 978-616-314-493-5
ISBN (E-BOOK) 978-616-314-572-7

ลิขสิทธิ์ของ**ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พัชราภรณ์ วุฒิเจริญมงคล**
สงวนลิขสิทธิ์

ฉบับพิมพ์ครั้งที่ 2 เดือนกรกฎาคม 2562
จำนวน 100 เล่ม
ฉบับอิเล็กทรอนิกส์ (e-book) เมษายน 2563
จัดพิมพ์และจำหน่ายโดย**สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์**
ท่าพระจันทร์: อาคารธรรมศาสตร์ 60 ปี ชั้น U1 มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ถนนพระจันทร์ กรุงเทพฯ 10200 โทร. 0-2223-9232
ศูนย์รังสิต: อาคารโดมบริหาร ชั้น 3 ห้อง 317 มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12121
โทร. 0-2564-2859-60 โทรสาร 0-2564-2860
http://www.thammasatpress.tu.ac.th, e-mail: unipress@tu.ac.th

พิมพ์ที่**ห้างหุ้นส่วนจำกัด เอ เอ เอ เซอร์วิส**
นายอาทิตย์ พงษ์ภัทระวิทย์ ผู้พิมพ์ผู้โฆษณา

พิมพ์ครั้งที่ 1 เดือนมิถุนายน 2561 จำนวน 100 เล่ม
พิมพ์ครั้งที่ 2 เดือนกรกฎาคม 2562 จำนวน 100 เล่ม

ราคาเล่มละ 240.- บาท

สารบัญ

คำนำ **(13)**

บทที่ 1 สมบัติของแก๊ส (Properties of Gases) **1**

1.1 ความดัน 2
1.2 อุณหภูมิ 7
1.3 ปริมาณของสาร 7
1.4 กฎของบอยล์ 8
1.5 กฎของชาร์ลส 10
1.6 กฎของอาโวกาโดร 11
1.7 กฎของแก๊สสมบูรณ์ 12
1.8 ความดันย่อย 15
1.9 ทฤษฎีจลน์ของแก๊ส 17
1.10 การแพร่และการแพร่ผ่านของแก๊ส 23
1.11 การชนกันของโมเลกุลแก๊ส 24
1.12 แก๊สจริง 26
สรุปท้ายบท บทที่ 1 29
แบบฝึกหัดบทที่ 1 30

บทที่ 2 เธอร์โมไดนามิกส์ กฎข้อที่หนึ่ง **32**

2.1 กฎการอนุรักษ์พลังงาน 32
2.2 กระบวนการที่เกิดขึ้นได้เอง 32
2.3 ระบบและสิ่งแวดล้อม 34
2.4 ตัวแปร 34
2.5 สภาวะ และฟังก์ชันสภาวะ 35
2.6 พลังงาน 36
2.7 การคำนวณงาน 37
2.8 พลังงานภายใน 42
2.9 กฎข้อที่หนึ่งของเธอร์โมไดนามิกส์ 43
2.10 ความจุความร้อน 44

2.11 บอมบ์แคลอริมิเตอร์ 46
2.12 เอนธาลปี 48
2.13 เอนธาลปีของกระบวนการต่าง ๆ 48
2.13.1 เอนธาลปีสำหรับการกลายเป็นไอ 49
2.13.2 เอนธาลปีสำหรับการหลอมเหลว 49
2.13.3 เอนธาลปีสำหรับการระเหิด 51
2.13.4 เอนธาลปีสำหรับการแตกตัวเป็นไอออน 52
2.13.5 เอนธาลปีสำหรับการรับอิเล็กตรอน 54
2.13.6 เอนธาลปีสำหรับการทำลายพันธะ 55
2.13.7 เอนธาลปีสำหรับการกลายเป็นอะตอม 56
2.13.8 เอนธาลปีสำหรับการเผาไหม้ 57
2.14 เอนธาลปีจำเพาะ 60
2.15 เอนธาลปีมาตรฐานสำหรับการเกิดสาร 60
2.16 เอนธาลปีมาตรฐานของปฏิกิริยา 62
2.17 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อเอนธาลปีของปฏิกิริยา 64
2.18 กฎของเฮสส์ 66
สรุปท้ายบท บทที่ 2 67
แบบฝึกหัดบทที่ 2 68

บทที่ 3 เธอร์โมไดนามิกส์ กฎข้อที่สอง (Thermodynamics: The Second Law) 70
3.1 กระบวนการที่เกิดขึ้นได้เอง 70
3.2 เอนโทรปี 71
3.3 เอนโทรปีในระดับโมเลกุล 72
3.4 การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี 74
3.5 กฎข้อที่สองของเธอร์โมไดนามิกส์ 75
3.6 การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีสำหรับกระบวนการต่าง ๆ 76
3.6.1 กระบวนการที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊ส 76
3.6.2 กระบวนการที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ 77
3.6.3 กระบวนการหลอมเหลวและการกลายเป็นไอ 78
3.7 กฎข้อที่สามของเธอร์โมไดนามิกส์ 80
3.8 เอนโทรปีต่อโมลมาตรฐาน 81

3.9 เอนโทรปีมาตรฐานของปฏิกิริยา 83
3.10 ความสัมพันธ์ระหว่างเอนโทรปีและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง 84
3.11 พลังงานกิบส์ 85
3.12 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกิบส์และงาน 86
3.13 พลังงานกิบส์มาตรฐานของปฏิกิริยา 87
3.14 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง 88
3.15 พลังงานกิบส์มาตรฐานสำหรับการเกิดสาร 90
3.16 ความเสถียรทางเธอร์โมไดนามิกส์ 92
3.17 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกิบส์และค่าคงที่สมดุล 93
3.18 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์กับผลหารปฏิกิริยา 95
3.19 พลังงานกิบส์ของปฏิกิริยาที่สภาวะสมดุล 97
3.20 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าคงที่สมดุล 98
3.21 ผลของความดันที่มีต่อค่าคงที่สมดุล 98
สรุปท้ายบท บทที่ 3 99
แบบฝึกหัดบทที่ 3 100

บทที่ 4 สมดุลระหว่างเฟส (Phase Equilibria) 102
4.1 เฟส 102
4.2 การเปลี่ยนเฟส 103
4.3 เส้นโค้งการให้ความร้อน 105
4.4 แผนภาพของความดันไอ 106
4.5 ความสัมพันธ์ของความดันไอและการเดือด 108
4.6 แผนภาพเฟสของระบบ 1 องค์ประกอบ 109
4.7 กฎเฟสของกิบส์ 112
4.8 แผนภาพความสามารถในการละลาย 117
4.9 แผนภาพเฟสของเหล็ก 117
4.10 เส้นโค้งการเย็นตัวของโลหะและโลหะผสม 118
4.11 แผนภาพเฟสของระบบ 2 องค์ประกอบ 120
4.12 แผนภาพเฟสของระบบ 3 องค์ประกอบ 123
สรุปท้ายบท บทที่ 4 126
แบบฝึกหัดบทที่ 4 127

บทที่ 5 สมดุลเคมี (Chemical Equilibrium) **130**

5.1 ปฏิกิริยาผันกลับได้ 130

5.2 ค่าคงที่สมดุล 132

5.3 การคำนวณค่าคงที่สมดุล 135

5.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลเชิงความเข้มข้นกับค่าคงที่สมดุลเชิงความดัน 138

5.5 ผลหารปฏิกิริยา 140

5.6 ปัจจัยที่มีผลต่อสภาวะสมดุล 141

5.7 การเร่งปฏิกิริยา 149

5.8 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์กับผลหารปฏิกิริยา 150

สรุปท้ายบท บทที่ 5 152

แบบฝึกหัดบทที่ 5 153

บทที่ 6 จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics) **155**

6.1 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา 156

6.2 ชนิดของปฏิกิริยา 156

6.3 อัตราการเกิดปฏิกิริยา 157

6.4 กฎอัตราเชิงอนุพันธ์ 160

6.5 กฎอัตรา 161

6.6 การคำนวณหากฎอัตรา 163

6.7 กฎอัตราอินทิเกรตและครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา 165

6.8 การทดสอบอันดับของปฏิกิริยา 172

6.9 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับจลนพลศาสตร์ 176

6.9.1 ทฤษฎีการชน 176

6.9.2 ทฤษฎีสภาวะทรานซิชัน 177

6.10 การกระจายพลังงานแบบแมกซ์เวลล์-โบลท์ซมาน 178

6.11 สมการอาร์เรเนียส 179

6.12 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับกลไกการเกิดปฏิกิริยา 182

6.13 การประมาณโดยสภาวะคงตัว 185

6.14 การเร่งปฏิกิริยา 186

6.15 กฎของไมเคิลลิส-เมนเทน 189

สรุปท้ายบท บทที่ 6 191

แบบฝึกหัดบทที่ 6 192

บทที่ 7 สารละลาย (Solution) **194**

7.1 ชนิดของสารละลาย 195

7.2 หน่วยความเข้มข้นของสารละลาย 195

7.3 กระบวนการเกิดสารละลาย 199

7.4 ความร้อนของการละลาย 201

7.5 ความสามารถในการละลาย 205

7.6 ปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการละลายของสาร 206

7.7 สมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลาย 207

7.7.1 ความดันไอของสารละลาย 208

7.7.2 จุดเดือดของสารละลายที่สูงขึ้น 211

7.7.3 จุดเยือกแข็งของสารละลายที่ลดต่ำลง 212

7.7.4 ความดันออสโมติก 214

7.8 สารละลายที่ประกอบด้วยองค์ประกอบระเหยง่ายและการกลั่น 217

สรุปท้ายบท บทที่ 7 232

แบบฝึกหัดบทที่ 7 234

บทที่ 8 เคมีพื้นผิว (Surface Chemistry) **236**

8.1 แรงตึงผิว 236

8.2 พลังงานอิสระกิบส์ของพื้นผิว 239

8.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อแรงตึงผิว 241

8.4 แรงตึงผิวของของผสม 242

8.5 ปรากฏการณ์ท่อแก้วรูเล็ก 242

8.6 การเปียกผิว 243

8.7 การวัดแรงตึงผิว 244

8.7.1 วิธีการไหลเข้าท่อแก้วรูเล็ก 244

8.7.2 วิธีวงแหวน 246

8.7.3 วิธีแผ่น 248

8.7.4 วิธีน้ำหนักของหยด 249

8.8 แรงตึงระหว่างผิวหน้า 250

8.9 งานแอดฮีชันและงานโคฮีชัน 251

8.10 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวบนพื้นผิว 253

8.11 การดูดซับ 254

8.12 สารลดแรงตึงผิว 256
8.12.1 การดูดซับบนพื้นผิวของสารลดแรงตึงผิว 259
8.12.2 สมบัติของของเหลวที่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว 261
8.13 เธอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับ 262
8.14 ไอโซเทอร์มของการดูดซับ 266
8.15 แบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับ 268
8.15.1 ไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์ 268
8.15.2 ไอโซเทอร์มการดูดซับของฟรุนดลิช 272
8.15.3 ไอโซเทอร์มการดูดซับของบรูนาวเออร์-เอ็มเมต-เทลเลอร์ 274
สรุปท้ายบท บทที่ 8 276
แบบฝึกหัดบทที่ 8 277

บทที่ 9 เคมีไฟฟ้า (Electrochemistry) 279
9.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน–รีดักชัน 279
9.2 เลขออกซิเดชัน 280
9.3 การดุลสมการรีดอกซ์ 282
9.4 เซลล์กัลวานิกหรือเซลล์โวลตาอิก 286
9.5 แผนภาพของเซลล์ 286
9.6 แรงเคลื่อนทางไฟฟ้าหรือศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ 288
9.7 ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้า 294
9.8 เธอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์ไฟฟ้าเคมี 295
9.9 สมการของเนินสต์ 298
9.10 เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบความเข้มข้น 299
9.11 การประยุกต์ใช้งานของเซลล์กัลวานิก 300
9.11.1 เซลล์ปฐมภูมิ 300
9.11.2 เซลล์ทุติยภูมิ 303
9.12 เซลล์อิเล็กโตรไลต์ 304
9.13 ปรากฏการณ์ในชีวิตประจำวันที่เกี่ยวกับไฟฟ้าเคมี 307
สรุปท้ายบท บทที่ 9 308
แบบฝึกหัดบทที่ 9 309

บทที่ 10 ของแข็ง (Solid) **311**

10.1 สมบัติของของแข็ง 311

10.2 ประเภทของของแข็ง 311

10.3 ของแข็งผลึก 312

10.4 ประเภทของแข็งผลึก 312

10.5 โครงผลึกและหน่วยเซลล์ 314

10.6 การหาโครงสร้างผลึก 317

10.7 การนับจำนวนอะตอมในหน่วยเซลล์ 320

10.8 ประสิทธิภาพการบรรจุ 321

10.9 เลขโคออร์ดิเนชัน 323

10.10 รูปแบบการบรรจุอะตอมในโครงผลึก 324

10.11 รูของโครงผลึก 328

10.12 การคำนวณรัศมีอะตอม 331

10.13 ชนิดของผลึกแบบจัดแน่นที่สุด 333

10.14 ความบกพร่องในผลึก 337

สรุปท้ายบท บทที่ 10 340

แบบฝึกหัดบทที่ 10 341

บรรณานุกรม **342**

ภาคผนวก **344**

ค่าคงที่พื้นฐาน 344

แฟกเตอร์แปลงหน่วย (Conversion Factor) 345

หน่วยตามระบบพื้นฐาน SI (SI Base Unit) 346

สมบัติทางเธอร์โมไดนามิกส์ 347

ตารางธาตุ 359

ดัชนี **360**

คำนำ

วัตถุประสงค์แรกเริ่มในการเขียนหนังสือ*เคมีเชิงฟิสิกส์*เล่มนี้ คือการใช้ประกอบการเรียนการสอนในรายวิชา วค.201 เคมีเชิงฟิสิกส์ (AE201 Physical Chemistry) ซึ่งจัดเป็นวิชาบังคับในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ หลักสูตรฉบับปรับปรุง พ.ศ. 2556 หนังสือเล่มนี้มีจุดประสงค์เพื่อให้นักศึกษาได้ใช้อ่านประกอบการเรียนในชั้นเรียน ควบคู่ไปกับการอ่านตำราเคมีเชิงฟิสิกส์เล่มต่าง ๆ จะช่วยให้ทำความเข้าใจเนื้อหาเคมีเชิงฟิสิกส์ได้ดียิ่งขึ้น นักศึกษาบางท่านอาจคิดว่าเคมีเชิงฟิสิกส์เป็นเรื่องที่ยาก แต่ในความเป็นจริงแล้วเคมีเชิงฟิสิกส์เป็นเรื่องที่สนุก และมีความเกี่ยวข้องกับชีวิตประจำวันของคนเรามากมาย ปรากฏการณ์ต่าง ๆ ที่เราพบเห็นในชีวิตประจำวันสามารถอธิบายได้ด้วยความรู้เคมีเชิงฟิสิกส์ หากเรามีความกระตือรือร้นที่จะหาสาเหตุหรือคำอธิบายของปรากฏการณ์หรือเหตุการณ์นั้น ๆ เราจะพบว่าเคมีเชิงฟิสิกส์เป็นวิชาน่าสนใจและมีประโยชน์ไม่น้อย ผู้เขียนเล็งเห็นว่าหนังสือ*เคมีเชิงฟิสิกส์*เล่มนี้จะช่วยอำนวยความสะดวกให้แก่นักศึกษาและผู้ที่สนใจศึกษาเนื้อหาวิชานี้ได้ ผู้เขียนได้แปล รวบรวม และเรียบเรียงความรู้จากตำราและเอกสารอ้างอิงต่าง ๆ และเขียนอธิบายเนื้อหาต่าง ๆ ไว้เป็นอย่างดี โดยอธิบายความรู้พื้นฐานจากง่ายไปยาก มีตัวอย่างประกอบเพื่อให้เข้าใจเนื้อหาได้ชัดเจนขึ้น ทั้งตัวอย่างเชิงพรรณนาและตัวอย่างเชิงคำนวณ และมีรูปภาพประกอบ โดยรูปภาพเกือบทั้งหมดในหนังสือเล่มนี้เป็นรูปภาพที่ผู้เขียนได้วาดหรือจัดทำขึ้นเอง โดยอ้างอิงความรู้หรือข้อมูลจากเอกสารอ้างอิงต่าง ๆ ในการจัดทำรูป ในแต่ละบทมีแบบฝึกหัดท้ายบทเพื่อให้นักศึกษาได้ฝึกฝนมากขึ้น นอกจากนี้ในการพิมพ์ครั้งที่ 2 ได้มีการเพิ่มสรุปท้ายบทเพื่อให้เข้าใจภาพรวมได้ดียิ่งขึ้น เนื้อหาในหนังสือแบ่งออกเป็น 10 บท ดังนี้

บทที่ 1 เป็นเนื้อหาเกี่ยวกับสมบัติของแก๊สตั้งแต่ความรู้พื้นฐาน ทฤษฎีจลน์ของแก๊ส สมบัติและสมการของแก๊สจริงที่แตกต่างจากแก๊สสมบูรณ์

บทที่ 2-3 เป็นเนื้อหาเกี่ยวกับเธอร์โมไดนามิกส์เบื้องต้น ความร้อน งาน พลังงานภายใน กฎข้อที่หนึ่งถึงกฎข้อที่สาม การคำนวณเอนธาลปีชนิดต่าง ๆ เอนโทรปี และพลังงานกิบส์ ซึ่งจะเป็นความรู้พื้นฐานในการศึกษาเนื้อหารายวิชาทางวิศวกรรมเคมีขั้นสูงต่อไป

บทที่ 4 กล่าวถึงสมดุลระหว่างเฟสของสาร กฎเฟสของกิบส์ และการศึกษาแผนภาพเฟสชนิดต่าง ๆ

บทที่ 5 เป็นเนื้อหาเกี่ยวกับสมดุลเคมี โดยเน้นความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับพลังงานกิบส์

บทที่ 6 เป็นเนื้อหาเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์เคมี โดยกล่าวถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยา กฎอัตรา กฎอัตราอินทิเกรตและครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับต่าง ๆ การนำกฎอัตราไปเชื่อมโยงกับการอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยา การเร่งปฏิกิริยาและสมการที่เกี่ยวข้อง

บทที่ 7 เป็นเนื้อหาเกี่ยวกับสารละลาย กระบวนการและความร้อนของการละลาย สมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลาย การกลั่นลำดับส่วน และสมบัติอะซีโอโทรป

บทที่ 8 เป็นเนื้อหาเกี่ยวกับเคมีพื้นผิว การวัดแรงตึงผิวแบบต่าง ๆ สารลดแรงตึงผิว เธอร์โมไดนามิกส์และไอโซเทอร์มของการดูดซับ แบบจำลองการดูดซับชนิดต่าง ๆ

บทที่ 9 เป็นเนื้อหาเกี่ยวกับเคมีไฟฟ้า เซลล์กัลวานิกหรือเซลล์โวลตาอิก สมการของเนินสต์ การประยุกต์ใช้งานของเซลล์กัลวานิก และเซลล์อิเล็กโตรไลต์

บทที่ 10 เป็นเนื้อหาเกี่ยวกับของแข็ง โดยเน้นของแข็งผลึก เช่นโครงสร้างผลึก รูของโครงผลึก และความบกพร่องในผลึก

ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณบิดามารดา พี่ชายและพี่สาวทุกคนของผู้เขียน ซึ่งให้การอบรมเลี้ยงดูผู้เขียนมาเป็นอย่างดี และให้การศึกษาตั้งแต่เยาว์วัยจนเติบใหญ่ ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณครูบาอาจารย์ทุกท่าน ผู้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้ผู้เขียนมีความรู้ความสามารถจนถึงปัจจุบัน ผู้เขียนขอขอบคุณโครงการพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความรู้ความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท.) จากสถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สสวท.) ที่ให้ทุนการศึกษาแก่ผู้เขียนตั้งแต่ระดับปริญญาตรีจนถึงระดับปริญญาเอก ให้ผู้เขียนมีโอกาสศึกษาเล่าเรียนและนำความรู้ที่มีมาสร้างประโยชน์ให้แก่ผู้อื่นและสังคมได้ และท้ายสุดผู้เขียนขอขอบคุณสำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำแนะนำในการแก้ไขเรียบเรียงต้นฉบับ และตีพิมพ์เผยแพร่หนังสือเล่มนี้จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี หนังสือเล่มนี้จะสำเร็จได้ไม่ใช่เพราะผู้เขียนเพียงคนเดียว แต่เป็นเพราะผู้มีพระคุณดังที่ได้กล่าวไปทุกท่าน ผู้เขียนตระหนักและซาบซึ้งในความช่วยเหลือจากทุกฝ่ายเป็นอย่างยิ่ง

ผู้เขียนหวังเป็นอย่างยิ่งว่าหนังสือเล่มนี้จะเป็นประโยชน์แก่นักศึกษาหรือผู้สนใจศึกษาวิชาเคมีเชิงฟิสิกส์ หากมีข้อผิดพลาดประการใดในหนังสือเล่มนี้ ผู้เขียนยินดีน้อมรับคำแนะนำและจักนำไปแก้ไขในโอกาสต่อไปให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ด้วยความขอบพระคุณอย่างยิ่ง

ดร.พัชราภรณ์ วุฒิเจริญมงคล

มิถุนายน 2562

บทที่ 1

สถานะแก๊ส
The Gaseous State

บทนำ

ในชีวิตประจำวันของเราเกี่ยวข้องกับแก๊สมากมายหลายชนิด เช่น อากาศประกอบด้วยแก๊สออกซิเจน (O_2) แก๊สไนโตรเจน (N_2) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ในชั้นบรรยากาศสตราโตสเฟียร์ (Stratosphere) มีแก๊สโอโซน (O_3) ที่ทำหน้าที่กันรังสี UV ไม่ให้ผ่านมายังผิวโลกมากเกินไป การสังเคราะห์แสงของพืชก็เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับแก๊สเช่นกัน โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในการสังเคราะห์แสง และปลดปล่อยแก๊สออกซิเจนออกมา ชนิดของแก๊สอาจแบ่งได้ 2 ประเภท คือ สารอินทรีย์ เช่น แก๊สมีเธน แก๊สอีเธน แก๊สโพรเพน และสารอนินทรีย์ เช่น แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO) แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และแก๊สไนตรัสออกไซด์ (N_2O) เป็นต้น

สถานะของสสาร

สสารมี 3 สถานะ ได้แก่

1) แก๊ส (Gas) มีลักษณะเป็นของไหล ปริมาตรของแก๊สเท่ากับภาชนะที่บรรจุ เนื่องจากแก๊สแพร่ได้ทั่วทั้งภาชนะ

2) ของเหลว (Liquid) มีลักษณะเป็นของไหล มีปริมาตรคงที่ แต่รูปร่างไม่คงที่ ซึ่งจะเปลี่ยนไปตามรูปร่างของภาชนะที่บรรจุ

3) ของแข็ง (Solid) จะมีรูปร่างที่แน่นอน ไม่เปลี่ยนไปตามภาชนะที่บรรจุ

สภาวะ (State)

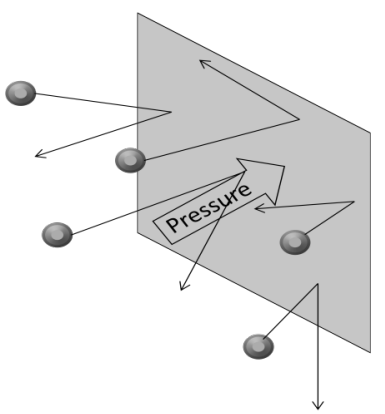
"สภาวะ" คือสภาวะใดๆ ของสสาร ซึ่งระบุได้จากปริมาตร ความดัน อุณหภูมิ และปริมาณของสสาร เช่น สภาวะของระบบ ก. มีแก๊สไฮโดรเจน (H_2) หนัก 1 กิโลกรัม บรรจุอยู่ในภาชนะปริมาตร 5 ลิตร ที่ 10 atm และ 0°C

สภาวะของระบบ ข. มีแก๊สไฮโดรเจน (H_2) หนัก 1 กิโลกรัม บรรจุอยู่ในภาชนะปริมาตร 20 ลิตร ที่ 10 atm และ 0°C

1.1 ความดัน (Pressure)

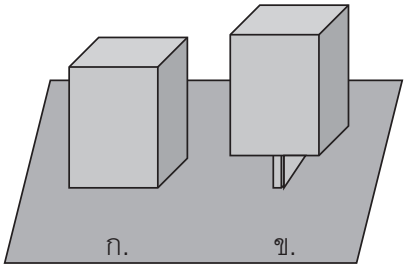
ความดัน คือ ปริมาณแรงที่กระทำบนพื้นผิวต่อขนาดพื้นที่ผิว ดังรูปที่ 1.1 ความดันเกิดจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลแก๊สไปชนผนังภาชนะด้วยแรง F บนพื้นที่ผิว A

$$\text{ความดัน (P)} = \frac{\text{แรง (F)}}{\text{พื้นที่ผิว(A)}}$$



รูปที่ 1.1 การเคลื่อนที่ของโมเลกุลแก๊สชนผนังภาชนะก่อให้เกิดความดัน

จากรูปที่ 1.2 หากมีวัตถุสองชิ้นที่มีมวลเท่ากัน ซึ่งหมายถึงมีแรงกระทำเท่ากัน วางอยู่บนพื้นผิวที่มีขนาดแตกต่างกัน จะพบว่าความดันสำหรับรูป ข. จะมีค่ามากกว่ารูป ก. เนื่องจากรูป ข. มีพื้นที่ผิวที่รับแรงกระทำน้อยกว่า



รูปที่ 1.2 วัตถุสองชิ้นที่มีมวลเท่ากัน วางอยู่บนพื้นผิวที่มีขนาดแตกต่างกัน

หน่วยของความดัน

หน่วยของความดันแสดงได้ดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 หน่วยของความดันและแฟกเตอร์แปลงหน่วย

pascal (Pa) (SI Unit)	1 Pa = 1N m^{-2}
bar	1 bar = 10^5 Pa
atmosphere (atm)	1 atm = 101.325 kPa 1 atm = 1.01325 bar
torr	760 Torr = 1 atm 1 Torr = 133.32 Pa

ตัวอย่างที่ 1.1 ความดัน 2.000 bar มีค่าเท่ากับกี่ atm

วิธีทำ

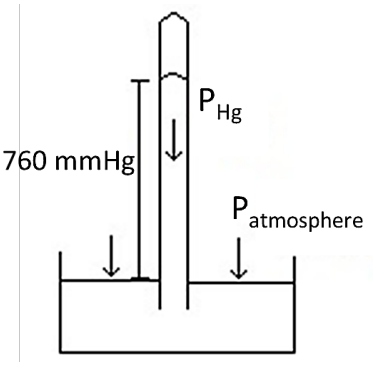
จากตารางที่ 1.1

$$\text{ความดัน (atm)} = (2.000\,\text{bar}) \times \left(\frac{1\,\text{atm}}{1.01325\,\text{bar}} \right) = 1.974\,\text{atm}$$

การวัดความดัน

1. บารอมิเตอร์

บารอมิเตอร์เป็นเครื่องมือสำหรับวัดความดันบรรยากาศ คิดค้นโดยอีวานจีลิสตา ตอร์ริเชลลี (Evangelista Torricelli) ในปี ค.ศ. 1643 อุปกรณ์แสดงดังรูปที่ 1.3 การวัดความดันทำได้โดยนำหลอดคาปิลลารีปลายปิดด้านหนึ่งมาจุ่มในภาชนะที่บรรจุปรอท ปรอทจะไหลเข้าสู่หลอดจนกระทั่งถึงสภาวะสมดุลระหว่างความดันภายนอกหลอดได้แก่ความดันบรรยากาศ และความดันภายในหลอดได้แก่ความดันจากน้ำหนักปรอท ที่ความสูงระดับน้ำทะเลและอุณหภูมิ 0°C พบว่าความสูงของปรอทมีค่าเท่ากับ 760 มิลลิเมตร เรียกว่า 760 mmHg ซึ่งถูกกำหนดให้เท่ากับ 1 atm



รูปที่ 1.3 แบบจำลองการวัดความดันด้วยบารอมิเตอร์

$P_{atm} = P_{Hg}$

P_{Hg} หาได้ดังนี้

$$P_{Hg} = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{\rho Vg}{A} = \rho gh$$

ดังนั้น $P_{atm} = \rho gh$ (1.1)

เมื่อ P = ความดัน

m = มวลของปรอทในคาปิลลารี

V = ปริมาตรของปรอทในคาปิลลารี

A = พื้นที่หน้าตัดของคาปิลลารี

ρ = ความหนาแน่นของปรอท (13.6 g cm^{-3})

g = อัตราเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วง (9.81 m s^{-2})

h = ความสูงของปรอทในคาปิลลารี

ที่ความสูงระดับน้ำทะเล วัดความสูงของปรอทในคาปิลลารีได้เท่ากับ 760 มิลลิเมตร

$P = \rho gh$

$P = (1.36 \times 10^{4} \text{ kg m}^{-3}) \times (9.81 \text{ m s}^{-2}) \times (0.760 \text{ m})$

$P = 1.01 \times 10^{5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$

ความดันดังกล่าวมีค่าเท่ากับ 101 kPa หรือ 1.00 atm

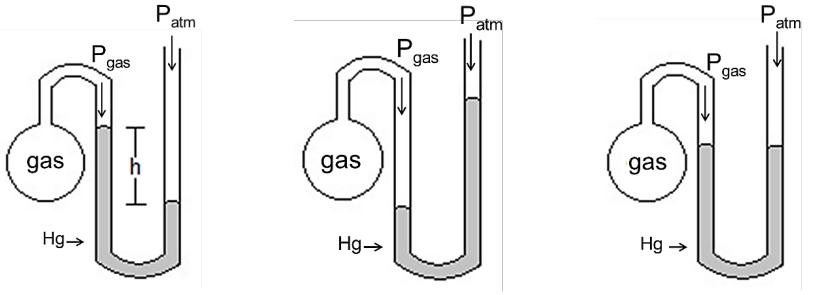
ในทางทฤษฎีสามารถใช้ของเหลวชนิดใดก็ได้สำหรับการวัดความดันด้วยบารอมิเตอร์ แต่ในทางปฏิบัติจะใช้ปรอท เนื่องจากปรอทมีความหนาแน่นสูง ทำให้ระดับความสูงในคาปิลลารีมีค่าไม่มากนัก หากใช้น้ำแทนปรอท จะพบว่าระดับความสูงของน้ำในคาปิลลารีจะมีค่าสูงถึง 34 ฟุต หรือประมาณ 100 เมตร อีกทั้งปรอทเป็นของเหลวที่มีความดันไอต่ำ นั่นคือระเหยได้ยาก จึงไม่จำเป็นต้องคำนึงถึงความดันไอของปรอท แต่หากใช้น้ำจะต้องคำนึงถึงความดันไอของน้ำที่อยู่เหนือพื้นผิวน้ำในคาปิลลารีด้วย ด้วยเหตุนี้การใช้ปรอทจึงมีความสะดวกมากกว่า

2. แอนารอยด์บารอมิเตอร์

แอนารอยด์บารอมิเตอร์ได้ถูกคิดค้นขึ้นมา อันเนื่องมาจากข้อจำกัดในการใช้งานของบารอมิเตอร์ซึ่งไม่สะดวกในการใช้งานในบางสภาวะ เช่นการวัดความดันบนเครื่องบินหรือบนเรือ เนื่องจากต้องอาศัยวัสดุอุปกรณ์หลายชนิด ได้แก่ภาชนะ คาปิลลารี และปรอท และวัสดุเหล่านี้อาจแตกได้ง่าย นักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศส ลูซีออง วีดี (Lucien Vidie) จึงได้ประดิษฐ์แอนารอยด์บารอมิเตอร์ขึ้นในปี ค.ศ.1843 ลักษณะของแอนารอยด์บารอมิเตอร์คล้ายกับนาฬิกา สามารถอ่านค่าความดันบรรยากาศได้จากเข็มชี้ที่หน้าปัด ภายในแอนารอยด์บารอมิเตอร์จะถูกดูดอากาศออก เพื่อทำให้เป็นสุญญากาศ และมีแผ่นที่ยืดหยุ่นได้เชื่อมต่ออยู่กับคานและเข็มชี้ เมื่อความดันบรรยากาศมีค่าเพิ่มขึ้นหรือลดลง แผ่นยืดหยุ่นนี้จะหดตัวหรือขยายตัว ทำให้เข็มชี้เคลื่อนที่ได้ ประกอบกับมีกลไกในการขยายขนาดในการเปลี่ยนแปลง ค่าความดันจึงสามารถอ่านได้จากหน้าปัดของแอนารอยด์บารอมิเตอร์

3. มานอมิเตอร์แบบปลายเปิด

มานอมิเตอร์แบบปลายเปิดใช้สำหรับวัดความดันแก๊สภายในภาชนะ ดังรูปที่ 1.4 และดังสมการต่อไปนี้



รูปที่ 1.4 แบบจำลองการวัดความดันด้วยมานอมิเตอร์แบบปลายเปิด

$P_{ซ้าย} = P_{ขวา}$

รูป ก. $P_{gas} + P_{Hg} = P_{atm}$

$P_{gas} = P_{atm} - P_{Hg}$

โดย $P_{Hg} = \rho gh$

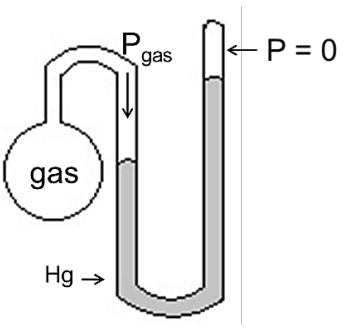
รูป ข. $P_{gas} = P_{atm} + P_{Hg}$

รูป ค. $P_{gas} = P_{atm}$

4. มานอมิเตอร์แบบปลายปิด

การวัดความดันด้วยมานอมิเตอร์แบบปลายปิดแสดงได้ดังรูปที่ 1.5 ความดันของแก๊สสามารถหาได้จากสมการต่อไปนี้

$P_{gas} = P_{Hg} = \rho gh$



รูปที่ 1.5 แบบจำลองการวัดความดันด้วยมานอมิเตอร์แบบปลายปิด