สมการสภาวะของแก๊สอินอุดมคติ (The ideal gas equation of state)

สำหรับสารตัวกลางทางเทอร์โมไดนามิกส์ ค่าคุณสมบัติต่างๆ สามารถหาได้จากตาราง โดยค่าคุณสมบัตินั้นสามารถคำนวณได้จากสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ ความดัน และปริมาตรจำเพาะของสารบริสุทธิ์ชนิดนั้นๆ เรียกสมการนั้นว่า "สมการสภาวะ" (equation of state) สมการที่มีรูปแบบง่ายที่สุด และเป็นที่รู้จักกันมากที่สุด ได้แก่ สมการสภาวะของแก๊สอินอุดมคติ

ก่อนที่จะกล่าวถึงแก๊สอินอุดมคติ ควรที่จะทำความเข้าใจเกี่ยวกับความหมายคำว่า "ไอ" และ "แก๊ส" กล่าวคือ สำหรับสารที่มีสถานะเป็นไอ (vapor) จะเรียกว่า แก๊ส (gas)

จากการทดลองเกี่ยวกับสมการสภาวะสำหรับสารตัวกลางที่เป็นแก๊ส สรุปได้ว่าที่ความดันต่ำจะได้

$$P = R\left[\frac{T}{v}\right]$$

หรือ $$Pv = RT \qquad \text{——— ①}$$

เมื่อ R = ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant)

P = ความดันสัมบูรณ์ (absolute pressure)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature)

v = ปริมาตรจำเพาะ

เรียกสมการ ① ว่า สมการสภาวะของแก๊สอินอุดมคติ ค่าคงที่ของแก๊สแต่ละชนิดจะมีค่าไม่เท่ากัน และสามารถคำนวณได้จาก

$$R = \frac{Ru}{M} \qquad (kJ/kg.K)$$

โดยที่ Ru คือค่าคงที่ของแก๊สสากล และ M เป็นน้ำหนักโมเลกุลของแก๊สชนิดนั้น และค่า Ru จะมีค่าเท่ากันสำหรับแก๊สทุกชนิด และมีค่าดังนี้

$Ru = 8.314 \quad kJ/kmol.k$

$Ru = 0.08314 \quad bar.m^3/kmol.k$

$Ru = 1.986 \quad Btu/lbmol.R$

เขียนว่า $V = mv$

ดังนั้น $PV = mRT$

ตัวอย่าง Determine the mass of the air in a room whose dimension are 4m x 5m x 6m at 100 kPa at 25°C

วิธีทำ

910 | Thermodynamics

TABLE A – 1

Molar mass, gas constant, and critical-point properties

Substance	Formula	Molar mass, M kg/kmol	Gas constant, R kJ/kg · K*	Critical-point properties: Temperature, K	Pressure, MPa	Volume, m^3/kmol
Air	—	28.97	0.2870	132.5	3.77	0.0883
Ammonia	NH_3	17.03	0.4882	405.5	11.28	0.0724
Argon	Ar	39.948	0.2081	151	4.86	0.0749
Benzene	C_6H_6	78.115	0.1064	562	4.92	0.2603
Bromine	Br_2	159.808	0.0520	584	10.34	0.1355
n-Butane	C_4H_{10}	58.124	0.1430	425.2	3.80	0.2547
Carbon dioxide	CO_2	44.01	0.1889	304.2	7.39	0.0943
Carbon monoxide	CO	28.011	0.2968	133	3.50	0.0930
Carbon tetrachloride	CCl_4	153.82	0.05405	556.4	4.56	0.2759
Chlorine	Cl_2	70.906	0.1173	417	7.71	0.1242
Chloroform	$CHCl_3$	119.38	0.06964	536.6	5.47	0.2403
Dichlorodifluoromethane (R-12)	CCl_2F_2	120.91	0.06876	384.7	4.01	0.2179
Dichlorofluoromethane (R-21)	$CHCl_2F$	102.92	0.08078	451.7	5.17	0.1973
Ethane	C_2H_6	30.070	0.2765	305.5	4.48	0.1480
Ethyl alcohol	C_2H_5OH	46.07	0.1805	516	6.38	0.1673
Ethylene	C_2H_4	28.054	0.2964	282.4	5.12	0.1242
Helium	He	4.003	2.0769	5.3	0.23	0.0578
n-Hexane	C_6H_{14}	86.179	0.09647	507.9	3.03	0.3677
Hydrogen (normal)	H_2	2.016	4.1240	33.3	1.30	0.0649
Krypton	Kr	83.80	0.09921	209.4	5.50	0.0924
Methane	CH_4	16.043	0.5182	191.1	4.64	0.0993
Methyl alcohol	CH_3OH	32.042	0.2595	513.2	7.95	0.1180
Methyl chloride	CH_3Cl	50.488	0.1647	416.3	6.68	0.1430
Neon	Ne	20.183	0.4119	44.5	2.73	0.0417
Nitrogen	N_2	28.013	0.2968	126.2	3.39	0.0899
Nitrous oxide	N_2O	44.013	0.1889	309.7	7.27	0.0961
Oxygen	O_2	31.999	0.2598	154.8	5.08	0.0780
Propane	C_3H_8	44.097	0.1885	370	4.26	0.1998
Propylene	C_3H_6	42.081	0.1976	365	4.62	0.1810
Sulfur dioxide	SO_2	64.063	0.1298	430.7	7.88	0.1217
Tetrafluoroethane (R-134a)	CF_3CH_2F	102.03	0.08149	374.2	4.059	0.1993
Trichlorofluoromethane (R-11)	CCl_3F	137.37	0.06052	471.2	4.38	0.2478
Water	H_2O	18.015	0.4615	647.1	22.06	0.0560
Xenon	Xe	131.30	0.06332	289.8	5.88	0.1186

*The unit kJ/kg · K is equivalent to kPa · m^3/kg · K. The gas constant is calculated from $R = R_u/M$, where R_u = 8.31447 kJ/kmol · K and M is the molar mass.

Source: K. A. Kobe and R. E. Lynn, Jr., *Chemical Review* 52 (1953), pp. 117–236; and ASHRAE, *Handbook of Fundamentals* (Atlanta, GA: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., 1993), pp. 16.4 and 36.1.

จากตาราง A-1 จะได้ $R = 0.2870$ kJ/kg.k

$T = 25 + 273 = 298$ k

$V = 4 \times 5 \times 6 = 120$ m^3

จาก $PV = mRT$

ตัวอย่าง A tank has a volume of 0.5 m^3 and contains 10 kg of an ideal gas having a molecular weight of 24. The temperature is 25 °C. What is the pressure?

วิธีทำ

ตัวอย่าง Determine the mass of the Nitrogen in a tank whose volume is 2.5 m^3 at 100 kPa and 30 °C

วิธีทำ

การตั้งสมมุติฐานให้แก๊สทั่วไปเป็นแก๊สอุดมคติตลอดนั้น อาจทำให้เกิดค่าผิดพลาดสูงมาก โดยเฉพาะบริเวณที่ภาวะไอ่มตัว และที่ความดันสูง ค่าความผิดพลาดเกิดจากความแตกต่างระหว่างพฤติกรรมของแก๊สจริง กับแก๊สอุดมคติ การปรับปรุงพฤติกรรมของแก๊สจริงให้เข้าใกล้พฤติกรรมของแก๊สอุดมคตินั้น ทำได้โดยศึกษาพฤติกรรมของแก๊สจริง โดยการใช้ตัวแปรอุณหภูมิ และความดันอีกแบบหนึ่ง แต่จะขอกล่าวถึง แฟคเตอร์ความอัดตัวได้ (compressibility factor, Z) เสียก่อน

จาก $Z = \frac{Pv}{RT}$ หรือ $Pv = ZRT$

หรือ $Z = \frac{v_{actual}}{v_{ideal}}$

โดยที่ $v_{ideal} = \frac{RT}{P}$

และสำหรับแก๊สอุดมคติตลอด $Z = 1$ ส่วนแก๊สจริง $Z > 1$ หรือ $Z < 1$

ถ้าหากค่า Z มีค่าห่างไปจาก 1 มากเท่าใด ก็หมายความว่าแก๊สนั้นมีพฤติกรรมเปลี่ยงเบนจากพฤติกรรมของแก๊สอุดมคติตลอดมากเท่านั้น

จากการศึกษาพฤติกรรมของแก๊สโดยใช้ตัวแปรเป็นอุณหภูมิ และความดันปกติพบว่าที่อุณหภูมิและความดันค่าหนึ่ง แก๊สที่ต่างชนิดกันจะแสดงพฤติกรรมต่างกัน แต่แก๊สชนิดต่างๆ เหล่านั้น จะแสดงพฤติกรรมเหมือนกัน เมื่อแปลงรูปตัวแปรดังกล่าว โดยใช้ค่าที่สภาวะวิกฤติเป็นฐาน

$$P_R = \frac{P}{P_{cr}} \quad \text{หรือ} \quad T = \frac{T}{T_{cr}}$$

เมื่อค่า P_R และ T_R เรียกว่า ความดันลดรูป (reduced pressure) และอุณหภูมิลดรูป (reduced temperature)

โดยศึกษาทดลองกับแก๊สหลายๆ ชนิด พบว่าที่ P_R และ T_R เดียวกัน แก๊สชนิดต่างๆ จะมีค่า Z เท่ากัน นอกจากนี้ยังสรุปได้อีกว่า

1. ที่ความดันต่ำมาก ($P_R << 1$) แก๊สจะมีพฤติกรรมเช่นเดียวกับแก๊สอุดมคติโดยที่อุณหภูมิจะมีค่าเท่าไหร่ก็ได้

2. ที่อุณหภูมิสูง ($T_R > 2$) แก๊สจะมีพฤติกรรมเช่นเดียวกับแก๊สอุดมคติ (ยกเว้นเมื่อความดันสูงมาก $P_R >> 1$)

ตัวอย่าง A 2 m^3 rigid tank containing oxygen at 50 kPa and 60°C is connected by a valve to another 2 m^3 rigid tank that holds oxygen at 30 kPa and 40°C. Now the valve is opened, and the system is allowed to reach thermal equilibrium with the surroundings which are 20°C. Determine the final pressure in the tank.