บทที่ 2

ทฤษฎีและการศึกษาที่ผ่านมา

2.1 การละลาย[12, 14]

การละลายของสารโดยทั่วไป จะเกิดในลักษณะที่สารอย่างน้อยสองชนิดผสมกันได้จนเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) เราจะได้สารละลาย (Solution) ถ้าพิจารณาในระดับโมเลกุล สารละลายคือของผสมระหว่างโมเลกุลของสารทั้งสองกระจายปนกันอย่างสม่ำเสมอ โดยนิยามแล้วสารละลายเป็นวัฏภาคเดียวกันหรือเฟสเดียวกัน (Single Phase) ที่ประกอบด้วยสารองค์ประกอบมากกว่าหนึ่งขึ้นไป สารละลายอาจเป็นก๊าซ ของเหลว หรือของแข็งก็ได้ ถ้าประกอบด้วยสารสองชนิดเรียกว่าสารละลายทวิภาค (Binary Solution) ถ้ามีสารสามชนิดเรียกว่าไตรภาค (Ternary Solution) สารที่มีปริมาณมากที่สุดเรียกว่าตัวทำละลาย (Solvent) สารอื่นๆที่มีปริมาณน้อยกว่าเรียกว่าตัวถูกละลาย (Solute) สารละลายจะมีทั้งสามสถานะ สารละลายก๊าซ (Gaseous Solution) องค์ประกอบทั้งหมดจะต้องเป็นก๊าซ สารละลายของแข็ง (Solid Solution) และสารละลายของเหลว (Liquid Solution) ตัวถูกละลายเป็นก๊าซ ของเหลว หรือของแข็งก็ได้ การละลายเกิดจากโมเลกุลของตัวถูกละลายแทรกตัวไปตามช่องว่างระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลาย สารบางชนิดละลายรวมกันได้มาก บางชนิดละลายเข้ากันได้น้อย ทั้งนี้เนื่องจากคุณสมบัติทางกายภาพของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย

การละลายของก๊าซในน้ำเกิดจาก โมเลกุลของก๊าซแทรกตัวลงไปอยู่ ตามช่องว่างระหว่างโมเลกุลของน้ำ มีปัจจัยทางความดัน อุณหภูมิ และคุณสมบัติทางกายภาพของก๊าซเป็นตัวบ่งชี้ว่าก๊าซแต่ละชนิดจะแทรกตัวลงในน้ำได้มากน้อยเพียงใด ปัจจัยทางความดันจะเป็นแรงผลักให้โมเลกุลของก๊าซแทรกตัวลงในน้ำมากขึ้นถ้าความดันมากขึ้น ปัจจัยทางอุณหภูมิ เมื่อสารละลายมีอุณหภูมิต่ำทำให้ระบบมีความเป็นระเบียบมากกว่า สารละลายที่มีอุณหภูมิสูง ดังนั้นก๊าซละลายน้ำได้มากขึ้น เมื่ออุณหภูมิลดลง นอกจากนี้ยังมีปัจจัยทางกายภาพของก๊าซเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย

ในการระบุถึงองค์ประกอบของสารในสารละลาย นิยมใช้เป็นหน่วยของความเข้มข้นต่างๆ เช่น สัดส่วนโมล (x) มีนิยามคือ จำนวนโมลของสาร (ชนิดหนึ่ง) ต่อจำนวนโมลทั้งหมดที่มีใน

สารละลาย ดังนั้นถ้าสารละลายประกอบด้วยสาร A, B, C ปริมาณจะเป็น n_A, n_B และ n_C โมล ตามลำดับ เศษส่วนโมลของ A คือ

$$x_A = n_A / (n_A + n_B + n_C) \quad (2.1)$$

ถ้าสารละลายนั้นค่อนข้างเจือจาง นิยมใช้ความเข้มข้นเป็นโมลาริตี (Molarity) และโมแลลิตี (Molality) โมลาริตีของตัวถูกละลาย A คือ c_A จำนวนโมล n_A ที่ละลายในสารละลายปริมาตร 1000 ลบ.ซม.

$$c_A = (n_A/V) \times 1000 \quad (2.2)$$

เมื่อ V = ปริมาตรของสารละลายในหน่วย ลบ.ซม.

c_A = ความเข้มข้นของสารละลายในหน่วย โมล/ลิตร

n_A = จำนวนโมลของสาร A ในสารละลายในหน่วย โมล

ส่วนโมแลลิตีของสาร A (m_A) คือจำนวนโมลของสาร A (n_A) ในตัวทำละลาย 1000 กรัม

$$m_A = (n_A/W_B) \times 1000 \quad (2.3)$$

W_B = น้ำหนักของตัวทำละลาย B ที่ใช้ในการทำสารละลาย ในหน่วย กรัม

m_A = ความเข้มข้นของสารละลายในหน่วย โมล/ก.ก.

ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโมลและโมแลลิตี คำนวณได้ไม่ยากนัก ถ้าสนใจเฉพาะสารละลายทวิภาค ประกอบด้วยสาร A และ B จากสมการ (2.1)

$$x_A = m_A/((1000/M_B) + m_A) = M_B m_A/(1000 + M_B m_A) \quad (2.4)$$

เมื่อ M_B = น้ำหนักโมเลกุลของสาร B คิดน้ำหนักทั้งหมดของสาร B ในสารละลาย (W_B) เท่ากับ 1000 กรัม

$$m_A = n_A$$

ถ้าสารละลายเจือจางมากๆ $M_B m_A \ll 1000$ จะได้

$$x_A = M_B m_A/1000 \quad (2.5)$$

ส่วนความสัมพันธ์ระหว่าง x_A กับ c_A นั้นค่อนข้างยุ่งยากกว่าในกรณีของ m_A ถ้าให้ ρ เป็นความหนาแน่นของสารละลาย และสมมุติให้มีสารละลาย 1000 ลบ.ซม. น้ำหนักของสารละลายคือ 1000ρ กรัม เราจะได้น้ำหนักของสาร B ดังสมการ

$$W_B = (1000\rho - c_A M_A) \quad (2.6)$$

เมื่อ $c_A M_A$ เป็นน้ำหนักทั้งหมดของสาร A ในสารละลาย จำนวนโมลของสาร B จะได้ดังสมการ

$$n_B = (1000\rho - c_A M_A) / M_B \quad (2.7)$$

จากสมการ (2.1) ได้

$$x_A = c_A / ((1000\rho - c_A M_A)/ M_B + c_A) = c_A M_B / (1000\rho - c_A M_A + c_A M_B) \quad (2.8)$$

ในกรณีของสารละลายเจือจางมากๆ ρ จะมีค่าเท่ากับ ρ_B ความหนาแน่นของตัวทำละลาย B และ $(c_A M_B - c_A M_A) << 1000\rho$ ดังนั้น

$$x_A = c_A M_B/1000\rho_B \quad (2.9)$$

จากสมการ (2.5) และ (2.9) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างโมลาริตี c_A กับโมแลลิตี m_A สำหรับสารละลายเจือจางมาก ได้

$$m_A \rho_B \approx c_A \quad (2.10)$$

2.2 <u>สารละลายของเหลว</u>

เมื่อกล่าวถึงก๊าซในอุดมคติ หมายถึงก๊าซที่ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุล แต่สำหรับสารละลายในอุดมคติ หมายถึงแรงกระทำระหว่างโมเลกุลเหมือนกันหมด ไม่ว่าจะเป็นแรงกระทำระหว่างโมเลกุลชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกัน

สมบัติที่สำคัญของสารละลายคือ ความดันไอของสารแต่ละชนิดในสารละลายนั้นเมื่ออยู่ในสภาวะสมดุล ความดันย่อยเป็นเครื่องวัดแนวโน้มที่สารจะหนีออกจากสารละลายโมเลกุลของก๊าซจากวัฏภาคของไอไปสู่วัฏภาคของสารละลายแสดงโดยปฏิกิริยาการละลายของสาร A ดังสมการ

$$A\ (\text{วัฏภาคของไอ}) \rightleftharpoons A\ (\text{สารละลาย}) \qquad (2.11)$$

ที่สภาวะสมดุล อัตราส่วนของสาร A ในวัฏภาคทั้งสองแสดงโดยค่าคงที่สมดุล

เงื่อนไขสำหรับสารละลายที่จะอยู่ในสมดุลกับไอของสารละลายนั้นคือ

$$\mu_i\,(i) = \mu_i(v) \qquad (2.12)$$

เมื่อ $\mu_i\,(i)$ และ $\mu_i(v)$ เป็นศักยเคมีของ i ในสารละลาย (ของเหลว) และในไอของสารละลายตามลำดับ

สำหรับของเหลวบริสุทธิ์ ถ้าให้ P_i° เป็นความดันไอของของเหลวบริสุทธิ์นั้น จะได้ว่าที่อุณหภูมิ T

$$\mu_i^*(l, P_i^\circ, T) = \mu \quad P_i^\circ, T) \qquad (2.13)$$

สัญญลักษณ์ * นั้นมีไว้สำหรับระบุว่าเป็นสารบริ ธิ์

เมื่อเราเติมสารชนิดอื่น ๆ ลงไปเพื่อทำให้เป็นสารละลาย เราพบว่า ความดันไอจะเปลี่ยนจาก P_i° ไปเป็น P ความดันไอเหนือสารละลาย นั่นหมายความว่าค่าของศักยเคมีใน (2.13) ของทั้งของเหลวและไอจะเปลี่ยนไปด้วย แต่เงื่อนไขสำหรับสภาวะสมดุลจะคงเดิมคือ

$$\mu_i\,(i, P, T) = \mu_i(v, P, T) \qquad (2.14)$$

เพื่อที่จะคำนวนการเปลี่ยนแปลงนี้ เราจะเริ่มด้วยความสัมพันธ์

$$d\mu_i = (\partial\mu_i/\partial P)T, x_i\, dP + (\partial\mu_i/\partial x_i)P, T\, dx_i \qquad (2.15)$$

เนื่องจาก $\mu_i = \mu_i(T, P, x_i)$ และเราพิจารณากรณีที่อุณหภูมิคงที่ โดยที่ x_i เป็นเศษส่วนโมลของสาร i

เราทราบว่า $(\partial\mu_i/\partial P)T, x_i = V_i'$ และ $(\partial\mu_i/\partial x_i)P, T = RT/x_i$ เพราะฉะนั้น

$$d\mu_i = V_i' \, dP + (RT/ x_i) \, d x_i$$
$$= V_i' \, dP + RT \ln x_i \qquad (2.16)$$

ในการคำนวนนี้ เราเริ่มด้วยสารบริสุทธิ์ นั่นคือ $x_i = 1$ ความดันไอ P_i° แล้วทำให้เป็นสารละลายมีเศษส่วนโมลเท่ากับ x_i และมีความดันไอ P_i ศักยเคมีที่เปลี่ยนไปจะได้จากการอินติเกรดสมการที่ (2.16) เมื่อความดันเปลี่ยนจาก P_i° เป็น P และเศษส่วนโมลเปลี่ยนจาก 1 เป็น x_i

$$\mu_i (P, T) = \mu_i^* (P_i^\circ, T) + \int_{P_i^\circ}^{P} Vi' \, dP + RT \ln X_i \qquad (2.17)$$

ต่อไปนี้จะใช้สัญลักษณ์ x_i เป็นเศษส่วนโมลของ i ในสารละลาย (ของเหลว) และ y_i เป็นเศษส่วนโมลของ i ในไอของสารละลาย

จาก (2.13), (2.14) และ (2.17) เขียนได้ว่า

$$\int_{P_i^\circ}^{P} Vi' \, (l) \, dP + RT \ln x_i = \int_{P_i^\circ}^{P} V_i(v) dP + RT \ln y_i \qquad (2.18)$$

ถ้าถือเอาว่า ไอของสารละลายมีพฤติกรรมเป็นสมบูรณ์แบบ $V_i'(v) = RT/P$ สำหรับของเหลวนั้น จะถือว่าปริมาตรไม่เปลี่ยนแปลงแม้เมื่อความดันจะเปลี่ยน

เพราะฉะนั้น $V_i'(l)[P - P_i^\circ] + RT \ln x_i = RT \ln (P/P_i^\circ) + RT \ln y_i$

$$V_i'(l)[P - P_i^\circ] + RT \ln x_i P_i^\circ = RT \ln Py_i \qquad (2.19)$$

เขียนได้อีกรูปหนึ่งว่า $$y_iP = x_iP_i^{\circ} \exp[V_i'(i)(P - P_i^{\circ})] \quad (2.20)$$

กำลังของเอ็กซโปเนนเชียลนั้นมีค่าน้อยมาก จนถือได้ว่าเข้าใกล้ศูนย์ สำหรับกรณีส่วนใหญ่ เพราะฉะนั้นเราจึงเขียน

$$P_i = y_iP \approx x_iP_i^{\circ} \quad (2.21)$$

เมื่อ P_i = ความดันย่อยของสาร i ในไอของสารละลาย

y_i = สัดส่วนโมลของสาร i ในไอของสารละลาย

P = ความดันรวมของระบบ

P_i° = ความดันไอของสารบริสุทธิ์

อาจเขียนในเทอมของฟูกาซิตี (f) ได้

$$f_i = x_if_i^{\circ} \quad (2.22)$$

เมื่อ f_i เป็นฟูกาสิตีของไอของ i ในสารละลาย ส่วน f_i° เป็นฟูกาสิตีของสารบริสุทธิ์

เนื่องจากสูตรต่าง ๆ ที่ใช้ในการคำนวนความสัมพันธ์ของสมการ (2.21) นี้ เป็นสูตรสำหรับพฤติกรรมแบบสมบูรณ์แบบทั้งสิ้น จึงกล่าวได้ว่าสารละลายสมบูรณ์แบบคือ สารละลายที่มีพฤติกรรมตามกฎของราอูลท์

อันที่จริงเราอาจแสดงให้ดูได้โดยใช้สมการกิบบส์-ดูเฮมว่า ถ้ากฎของราอูลท์ใช้ได้สำหรับคอมโพเนนท์หนึ่งในสารละลายไบนารี กฎของเฮนรี่ก็จะใช้ได้สำหรับคอมโพเนนท์ที่เหลือดังต่อไปนี้

จากสมการกิบบส์-ดูเฮม เราเขียนได้ว่า

$$x_A \partial\mu_A/\partial x_A + x_B \partial\mu_B/\partial x_A = 0 \quad (2.23)$$

โดยที่ $\mu_A = \mu_A^{\circ} + RT \ln f_A$

และ $\mu_B = \mu_B^{\circ} + RT \ln f_B$

เพราะฉะนั้น จากสมการที่ (2.23) เราจะได้

$$x_A \partial \ln f/\partial x_A + x_B \partial \ln f/\partial x_A = 0 \qquad (2.24)$$

ถ้าให้กฎของราอูลท์ใช้ได้สำหรับ A นั่นคือ $f_A = x_A f_A^{\circ}$

เพราะฉะนั้น $$\partial \ln f_A/\partial x_A = \partial x_A \ln f_A^{\circ}/\partial x_A = 1/x_A \qquad (2.25)$$

และสำหรับ $$\partial \ln f_B/\partial x_A = \partial \ln f_B/\partial(1-x_B) = -\partial \ln f_B/\partial x_B \qquad (2.26)$$

แทนค่าสมการ (2.25) และ (2.26) ในสมการที่ (2.24) เราจะได้

$$x_A(1/x_A) = x_B (\partial \ln f_B/\partial x_B)$$

เพราะฉะนั้น $$d \ln f_B/d x_B = 1/x_B$$

$$d \ln f_B = d x_B/ x_B = d (\ln x_B)$$

แสดงว่า $f_B \propto x_B$ หรือ $f_B = Kx_B$

ซึ่งเป็นกฎของเฮนรีนั่นเอง แต่เขียนในรูปของฟูกาสิตี แทนที่จะเป็นความดันไอ

เนื่องจากเราใช้กฎของราอูลท์ และกฎของเฮนรีเป็นนิยามสำหรับสารละลายเจือจางสมบูรณ์แบบ ฉะนั้น การเบี่ยงเบนออกจากกฎทั้งสองนี้ จึงแสดงความไม่สมบูรณ์แบบ ซึ่งจะเขียนความสัมพันธ์ว่า

$$P_A = a_A P_A^{\circ} \quad \text{(สำหรับตัวทำละลาย)}$$
$$P_B = a_B K_B \quad \text{(สำหรับตัวถูกละลาย)} \qquad (2.27)$$

โดยใช้แอคติวิตีแทนเศษส่วนโมล

สภาวะมาตรฐานสำหรับตัวทำละลาย คือเมื่อตัวทำละลายเป็นสารบริสุทธิ์ตามกฎของราอูลท์ แต่สำหรับตัวถูกละลายเราอาจใช้สภาวะมาตรฐานสำหรับตัวถูกละลายบริสุทธิ์ซึ่งมีพฤติกรรม

ตามกฎของเฮนรีตลอดช่วงของเศษส่วนโมลจน $x_B = 1$ ซึ่งทำให้ $P_s = K_B$ (ในขณะที่ $P_A = P_s^\circ$ ที่ $x_A = 1$) จะเห็นว่าสภาวะมาตรฐานนี้ค่อนข้างจะเป็นสภาวะสมมติมากกว่า เราจึงนิยมใช้สภาวะอ้างอิง (reference state) แทนสำหรับตัวถูกละลาย ซึ่งจะหมายถึงสภาวะที่แอคติวิตีกับเศษส่วนโมลมีค่าเท่ากัน นั่นคือในกรณีของสารละลายเจือจางยิ่งเท่านั้น

ฉะนั้นสำหรับสารละลายที่เจือจางยิ่ง

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln x_B$$

แต่ถ้าสารละลายไม่เจือจางมากนัก

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B$$

การละลายของก๊าซในของเหลว : ในกรณีที่ก๊าซไม่ทำปฏิกิริยาเคมีกับของเหลว การละลายของก๊าซในของเหลวมักจะน้อยมากจนกระทั่งถือได้ว่าก๊าซและของเหลวประกอบกันเป็นสารละลายที่เจือจางพอที่จะมีพฤติกรรมตามกฎของเฮนรีได้

กฎของเฮ็นรี (Henry'S Law)

กฎของราอูลท์ใช้กับตัวทำละลายในสารละลายที่เจือจางยิ่ง ทั้งนี้เพราะโม กุลหนึ่งๆของตัวทำละลาย ที่เรียกว่า B นั้น ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของ B ด้วยกันแทบทั้งหม ในขณะที่ x_B มีค่าเข้าใกล้ 1 ดังนั้นการมีโมเลกุลของตัวถูกละลาย A อยู่ด้วย จะไม่เปลี่ยนสภาพแวดล้อมของโมเลกุล B ไปจากสภาพที่เป็นสารบริสุทธิ์เท่าใดนัก เป็นเหตุให้แนวโน้มที่ B จะหนีออกจากสารละลายไปเป็นไอขึ้นอยู่กับจำนวนของ A ที่อยู่ในสารละลายมากกว่าที่จะขึ้นกับสมบัติทางเคมีของ A ในทำนองเดียวกัน แต่ละโมเลกุลของตัวถูกละลาย A ในสารละลายเจือจางจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของ B เท่านั้น ดังนั้น A จะหนีไปเป็นไอจะขึ้นอยู่กับสัดส่วนโมลของ A ที่มีอยู่ในสารละลายโดยตรงนั่นคือ

$$P_A \propto x_A$$

$$\lim_{x_A \to 0} P_A = Kx_A \qquad (2.28)$$

เมื่อ x_A = สัดส่วนโมลของก๊าซในสารละลาย

P_A = ความดันของก๊าซในระบบ

ในกรณีที่ก๊าซไม่ทำปฏิกิริยากับของเหลว การละลายของก๊าซในของเหลวมักจะน้อยมากจนกระทั่งถือได้ว่าก๊าซและของเหลวประกอบกันเป็นสารละลายที่เจือจางพอที่จะมีพฤติกรรมตามกฎของเฮ็นรีได้

ในระบบทวิภาค (Binary System) ของ ก๊าซ-ของเหลว ได้มีผู้ทำการศึกษาไว้ดังต่อไปนี้

R. Wiebe (1941) [13] ทำการศึกษาระบบทวิภาคของ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำภายใต้ความดันสูงพบว่าการละลายของ คาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำจะแปรผันตามความดัน แต่แปรผกผันกับอุณหภูมิ จากข้อมูลการทดลองถ้าความดันคงที่ที่ 25 บรรยากาศ อุณหภูมิ 0 ถึง 100 องศาเซลเซียส ค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์จะลดลงจาก 30.51 ลบ.ซม./กรัม ของน้ำ เป็น 5.37 ลบ.ซม./กรัมของน้ำ ในขณะที่อุณหภูมิคงที่ที่ 50 องศาเซลเซียส ค่าการละลายจะเพิ่มขึ้นจาก 9.71 ลบ.ซม./กรัมของน้ำ เป็น 38.34 ลบ.ซม./กรัมของน้ำ เมื่อความดันเพิ่มขึ้นจาก 25 บรรยากาศ เป็น 700 บรรยากาศ แสดงดังตารางที่ 2.1

H. S. Harned และ R.. Davis, Jr. (1943) [4] ได้ทำการศึกษาหาค่าคงที่ความละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำและในน้ำเกลือที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยทำที่ความดันคงที่ 1 บรรยากาศ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองอยู่ในช่วง 0 ถึง 50 องศาเซลเซียส โดยใช้กฎของเฮนรีเป็นพื้นฐานในการทดลอง พบว่าค่าคงที่ของเฮนรี มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิและความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ที่ละลายอยู่ในน้ำ ถ้าให้อุณหภูมิคงที่ ค่าคงที่ของเฮนรีจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์เพิ่มขึ้น ถ้าให้ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์คงที่ ค่าคงที่ของเฮนรีจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังข้อมูลการทดลองในตารางที่ 2.2

J. Matous, J. Sobr, J. P. Novak และ J. Pick (1969) [8] ได้ทำการศึกษาค่าความละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำที่อุณหภูมิ 30 ถึง 80 องศาเซลเซียส ความดัน 10 ถึง 40 บรรยากาศ โดยใช้วิธีในการคำนวณผลหลายวิธี ดังสมการที่ (2.29), (2.30) และ (2.31) คือ

ตารางที่ 2.1 แสดงปริมาตรการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในวัฏภาคของน้ำ[9]

ความดันรวม (บรรยากาศ)	สภาพการละลายได้ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำ (ลบ.ซม./กรัม ของน้ำ)									
	0 (°ซ)	12 (°ซ)	18 (°ซ)	25 (°ซ)	31.04 (°ซ)	35 (°ซ)	40 (°ซ)	50 (°ซ)	75 (°ซ)	100 (°ซ)
25	30.51		19.51		14.18	12.95	11.62	9.71	6.82	5.37
50		35.54	32.03	27.23	24.15	22.21	20.35	17.25	12.59	10.18
75		36.33	33.85	31.17	29.33	27.84	25.81	22.53	17.04	14.29
100		36.77	33.98	31.75	30.17	29.13	27.81	25.63	20.61	17.67
125							28.71	26.77		
150		38.39	35.75		31.59	30.52	29.39	27.64	24.58	22.73
200		39.77	37.17		32.78	31.83	30.74	29.14	26.66	25.69
300		41.07	39.31					31.34	29.51	29.53
400				38.62	36.78	35.73	34.87	33.29	31.88	32.39
500				39.74	38.67	37.99	36.73			
600							36.73	36.73		
700								38.34	37.59	38.50

1. สัมประสิทธิ์การดูดซึมของบุนเซ็นส์

$$a = V_2^{\circ}/V_1P_2 = m_2v_2^{\circ}r_1/M_2m_2P_2 \qquad (2.29)$$

เมื่อ V_2° คือ ปริมาตรที่สภาวะมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ละลายได้ในน้ำ (ลบ.ซม.)

V_1 คือ ปริมาตรของน้ำที่อุณหภูมิและความดันของระบบ (ลบ.ซม.)

m_1 คือ มวลของน้ำที่สารละลายอิ่มตัว (กรัม)

m_2 คือ มวลของ คาร์บอนไดออกไซด์ ในสารละลายอิ่มตัว (กรัม)

v_2° คือ ปริมาตรโมลาร์ของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่สภาวะมาตรฐาน (22,258 ลบ.ซม./โมล)[2]

M_2 คือ มวลโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ (44.01)

r_1 คือ ความหนาแน่นของสารละลายที่อุณหภูมิและความดันของระบบ (กรัม/ลบ.ซม.)

$P_2 = (P' + P_b)y_2$ คือ ความดันย่อยของ คาร์บอนไดออกไซด์ (บรรยากาศ)

เมื่อ P' คือ ความดันรวมของระบบ

P_b คือ ความดันบารอมิเตอร์

y_2 คือ สัดส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ในเฟสของก๊าซ

ตารางที่ 2.2 แสดงค่าคงที่ของเฮนรีสำหรับคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำและในน้ำเกลือ

อุณหภูมิ ($^{\circ}$ซ)	Water $H=mCO_2/PCO_2$	0.2 M NaCl $H=mCO_2/PCO_2$	0.5 M NaCl $H=mCO_2/PCO_2$	1 M NaCl $H=mCO_2/PCO_2$	2 M NaCl $H=mCO_2/PCO_2$	3 M NaCl $H=mCO_2/PCO_2$
0	0.07726	0.07256	0.06708	0.05869	0.04608	0.03695
5	0.06402	0.06099	0.05593	0.04932	0.03910	0.03166
10	0.05359	0.05096	0.04714	0.04160	0.03339	0.02716
15	0.04554	0.04330	0.04009	0.03550	0.02886	0.02381
20	0.03923	0.03725	0.03450	0.03085	0.02504	0.02071
25	0.03438	0.03278	0.03054	0.02707	0.02223	0.01810
30	0.03026	0.02861	0.02674	0.02407	0.01971	0.01658
35	0.02678	0.02553	0.02388	0.02108	0.01763	0.01488
40	0.02407	0.02289	0.02141	0.01913	0.01566	0.01372
45	0.02192	0.02084	0.01955	0.01752	0.01492	0.01212
50	0.01982	0.01897	0.01753	0.01597	0.01317	0.01093

2. กฎของเฮนรี

$$P_2 = Hx_2 \qquad (2.30)$$

เมื่อ H คือ ค่าคงที่ของ เฮนรี (บรรยากาศ)

x_2 คือ สัดส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ในเฟสของเหลว

3. ค่าคงที่สมดุลของสภาพละลายได้

$$\ln (K_2)_T = \ln (v_2P_2/x_2) \qquad (2.31)$$

$(K_2)_T$ คือ ค่าคงที่สมดุลของสภาพละลายได้ของระบบขึ้นอยู่กับอุณหภูมิอย่างเดียว

v_2 คือ สัมประสิทธิ์ ฟูกาซิตี ของสารประกอบตัวที่ 2 ในก๊าซผสม

P_2 คือ ความดันย่อยของคาร์บอนไดออกไซด์ (บรรยากาศ)

x_2 คือ สัดส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ในเฟสของเหลว

พบว่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำที่อุณหภูมิ 30 , 50 และ 80 องศาเซลเซียส ความดัน 10 ถึง 40 บรรยากาศ ซึ่งแสดงในรูปของ a , H และ $(K_2)_T$ ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงสภาพละลายได้ของคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำ

อุณหภูมิ (°ซ)	P_{CO_2} (บรรยากาศ)	α (บรรยากาศ)$^{-1}$	H (บรรยากาศ)	$(K_2)_T$ (บรรยากาศ)
30	9.8	0.628	1934	1892
	19.0	0.609	2038	1889
	29.6	0.576	2170	1901
	38.4	0.566	2263	1885
50	9.8	0.417	2938	2867
	18.9	0.369	3121	2894
	29.5	0.392	3144	2838
	38.5	0.389	3213	2786
80	8.7	0.273	4406	4340
	9.7	0.271	4455	4375
	18.6	0.268	4570	4378
	29.4	0.257	4742	4405
	38.3	0.253	4821	4351

Y. H. Li และ T. F. Tsui (1971) [5] ได้ทำการศึกษาหาค่าสการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำ และในน้ำทะเล พบว่า ค่าคงที่สภาพการละลายได้ของคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำลดลงจาก 750.1 x 10^{-4} โมล/ลิตร-บรรยากาศ เป็น 299.7 x 10^{-4} โมล/ลิตร-บรรยากาศ ในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 0.7 เป็น 30 องศาเซลเซียส ที่ความดันคงที่ 1 บรรยากาศ นอกจากนี้ยังสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สภาพการละลายได้กับอุณหภูมิในรูปสมการพหุนามคือ

$$\alpha_o = 770.5 - 29.78T + 0.6823T^2 - 0.00709T^3 \quad (2.32)$$

H. R.. Froning, R. H. Jacoby และ W. L. Richards แห่งบริษัท Pan American Petroleum Corp., Tulsa, Okla. (1964) [3] ได้ศึกษาผลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนซัลไฟด์ (ก๊าซกรด) ต่อค่า K ของมีเทน พบว่า ที่ความดัน 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ค่า K ลดลงประมาณ 6 เปอร์เซ็นต์ เมื่อก๊าซกรดเพิ่มขึ้นจาก 2.5 เปอร์เซ็นต์เป็น 40 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้น ก๊าซกรด ที่เพิ่มขึ้นทำให้มีเทนมีค่าการละลายเพิ่มขึ้น ปรากฏการณ์นี้จะเห็นเด่นชัดขึ้นที่ความดันสูงขึ้น อีกปรากฏการณ์ที่มีผลต่อค่า K ของมีเทนคืออัตราส่วน R ของไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่อก๊าซกรด พบว่า เมื่อค่า R เปลี่ยนจาก 0.2 เป็น 0.8 ที่ 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ค่า K จะลดลง 9 เปอร์เซ็นต์ สำหรับค่า K ของคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า ผลกระทบจากค่า R เห็นได้ชัดเจนกว่าผลกระทบจากมีเทนและไฮโดรเจนซัลไฟด์ ส่วนค่า K ของไฮโดรเจนซัลไฟด์ พบว่า ที่ 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เพิ่มขึ้น 13 เปอร์เซ็นต์เมื่อก๊าซกรดเพิ่มขึ้นจาก 2.5 เปอร์เซ็นต์เป็น 40 เปอร์เซ็นต์ ผลของ R ที่มีต่อค่า K ในกรณีนี้จะมีค่าน้อยมากสามารถตัดทิ้งได้

จุดประสงค์ของการศึกษานี้ เป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นรวมของก๊าซกรดที่มีต่อค่า K ของมีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจนซัลไฟด์

จากการศึกษาได้สมการสหสัมพันธ์ของค่า K กับตัวแปรความดัน (P) อุณหภูมิ (T) ก๊าซกรด (AG) และอัตราส่วน R ระหว่างไฮโดรเจนซัลไฟด์กับก๊าซกรด ค่า K ต่าง ๆ แสดงดังสมการข้างล่าง

$$K_{CH_4} = 306000/P + 2.19T + 3910T/P - 145AG - 121.6R \quad (2.33)$$

$$K_{CO_2} = -3500/P + 0.12T + 360T/P - 8.3AG - 5825R/P \quad (2.34)$$

$$K_{H_2S} = 4.53 - 1087/P + 110T/P - 4.65AG \quad (2.35)$$

K = สัดส่วนโมลในวัฏภาคของไอ / สัดส่วนโมลในวัฏภาคของของเหลว

P = ความดันของระบบ (ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)

T = อุณหภูมิของระบบ (ฟาเรนไฮต์)

AG = สัดส่วนโมลคาร์บอนไดออกไซด์ + ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (ในวัฏภาคของไอ)

R = สัดส่วนโมลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ / AG

$$K = a_g / f_g \quad (2.36)$$

เมื่อ a_g คือ กัมมันตภาพ (activity) ของก๊าซในสารละลาย

f_g คือ ฟูกาซิตีของก๊าซในวัฏภาคของไอ

ความสัมพันธ์นี้แสดงในสัญลักษณ์ค่าคงที่ตามกฎของเฮ็นรี

$$K^\circ = 1/K = f_g / a_g \quad (2.37)$$

การละลายของก๊าซในน้ำที่เป็นไปตามกฎของเฮ็นรี และสมมติให้สารละลายเป็นไปตามสารละลายในอุดมคติ ฉะนั้น f_g สามารถหาโดยใช้ฟูกาซิตีของก๊าซบริสุทธิ์ (f_g°) และสัดส่วนโมลในวัฏภาคของไอ (y) โดยใช้กฎของลิวอิสและแอนดอล

$$f_g = y f_g^\circ \quad (2.38)$$

ในสมการ (2.38) f_g° หาได้จากอุณหภูมิและความดันรวมในวัฏภาคของไอ ค่าฟูกาซิตีของก๊าซบริสุทธิ์สามารถคำนวณจากความดันและค่าสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตี

$$f_g^\circ = \phi_g P \quad (2.39)$$

เมื่อ ϕ_g เหมือน f_g° ที่หาจากอุณหภูมิและความดันรวมในวัฏภาคของไอ โดยปกติสัดส่วนโมล y หาได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบในวัฏภาคของไอ จากกฎของดอลตัน ความดันรวมในวัฏภาคของไอเท่ากับความดันย่อยของก๊าซ (P_g) บวกกับความดันของน้ำ ($P_{w,T}$) ดังนั้นจะเขียนสมการสัดส่วนโมลในรูปของความดันได้

$$y = P_g / P = (P - P_{w,T})/P \quad (2.40)$$

รวมสมการที่ (2.38), (2.39) และ (2.40) จะได้

$$f_g = \phi_g P_g \quad (2.41)$$

จากสมการ (2.41) แสดงให้เห็นว่าฟูกาซิตีของก๊าซเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดันย่อยของก๊าซและค่า ϕ_g จะเป็นตัวบ่งชี้ความเบี่ยงเบนจากก๊าซในอุดมคติมากน้อยเพียงใด สำหรับด้านวัฏภาคของของเหลวในทางปฏิบัติจะขียนในรูปของกัมมันตภาพ (activity) ของก๊าซในสารละลาย คือ

$$a_g = \gamma x_y \quad (2.42)$$

เมื่อ x_y = สัดส่วนโมลของก๊าซที่ละลายในน้ำ

γ = สัมประสิทธิ์กัมมันตภาพของก๊าซ

เมื่อแทนค่าสมการที่ (2.41) และ (2.42) ลงในสมการที่ (2.37) จะได้

$$K^\circ = \phi_g P_g / \gamma x_g \quad (2.43)$$

สำหรับสมการปรับปรุงค่าคงที่ของเฮ็นรีเป็นดังสมการข้างล่าง

$$K = \phi_g P_g / x_g \quad (2.44)$$

สำหรับสารละลายในอุดมคติ สัมประสิทธิ์กัมมันตภาพของก๊าซ (γ) ในสมการที่ (2.43) จะมีค่า = 1 ดังนั้น $K^\circ = K$

ในการทดลองนี้จะหาค่า x_g ที่ละลายในน้ำโดยการแยกก๊าซออกจากของเหลวหรือน้ำที่ความดันบรรยากาศ ก๊าซที่แยกตัวออกมานำไปวิเคราะห์เชิงคุณภาพ และวัดปริมาตรของก๊าซที่แแยกตัวออกมาจากสารละลาย เมื่อทราบน้ำหนักของสารละลายและปริมาตรของก๊าซที่แยกตัวออกจากสารละลาย จะสามารถหาค่าของ x_g ในน้ำได้โดยสมมติให้ความหนาแน่นของสารละลายคงที่ที่ 1 กรัม/ลบ.ซม. ความดันย่อยของน้ำน้อยกว่าความดันย่อยของก๊าซที่ใช้ศึกษามากจนคัดทิ้งได้ ก๊าซที่ใช้ในการศึกษาเป็นไปตามคุณสมบัติของก๊าซในอุดมคติ

$$P_{(i)} V_t = N_{(i)} RT \quad (2.45)$$

V_t = ปริมาตรของอุปกรณ์ทดลองในส่วนที่เป็นก๊าซ

เมื่อ i แทนองค์ประกอบของก๊าซแต่ละชนิดในระบบ

$$P_t = \sum P_{(i)} \quad (2.46)$$

$$P_{(i)} = y_{(i)}P_t \quad (2.47)$$

เมื่อ P_t = ความดันรวมของระบบ (อ่านได้จากอุปกรณ์ทดลอง)

$P_{(i)}$ = ความดันย่อยของสาร i

$y_{(i)}$ = สัดส่วนโมลของสาร i (วิเคราะห์จากผลของก๊าซโครมาโทกราฟี)

การละลายของก๊าซในน้ำโดยปริมาตรต่อน้ำหนักเขียนได้ดังสมการ

$$S_{v,g} = (V_{a,g} / W_{H_2O}) \times 100 \quad (2.48)$$

$S_{v,g}$ = ร้อยละการละลายของก๊าซในน้ำโดยปริมาตร/น้ำหนัก (ลบ.ซม./กรัม)

$V_{a,g}$ = ปริมาตรของก๊าซที่แยกตัวออกจากน้ำ ที่ 25 องศาเซลเซียส (ลบ.ซม.)

W_{H_2O} = น้ำหนักของสารละลายที่ชั่งได้ (กรัม)

การละลายของก๊าซในน้ำโดยน้ำหนักต่อน้ำหนักเขียนได้ดังสมการ

$$S_{w,g} = (V_{a,g} / V_{s,g} \cdot W_{H_2O}) \times 100 \quad (2.49)$$

$S_{w,g}$ = ร้อยละการละลายของก๊าซในน้ำโดยน้ำหนัก/น้ำหนัก (กรัม/100 กรัม)

$V_{s,g}$ = ปริมาตรจำเพาะของก๊าซที่ 25 องศาเซลเซียส

หาสัดส่วนโมลของก๊าซในวัฏภาคของเหลว

$$x_g = N_g / (N_g + N_{H_2O}) \quad (2.50)$$

$$N_g = V_{a,g} / (V_{s,g} \cdot MW_g) \quad (2.51)$$

$$N_{H_2O} = W_{H_2O} / MW_{H_2O} \quad (2.52)$$

x_g = สัดส่วนโมลของก๊าซในน้ำ

N_g = จำนวนโมลของก๊าซที่ละลายน้ำได้

N_{H_2O} = จำนวนโมลของน้ำที่ชั่งได้

MW_g = มวลโมเลกุลของก๊าซ

MW_{H_2O} = มวลโมเลกุลของน้ำ = 18

$V_{f,g}$ = ปริมาตรของก๊าซที่แยกตัวออกจากน้ำ โดยปกติจะสามารถวัดปริมาตรได้โดยตรงถ้าเป็นก๊าซบริสุทธิ์

ถ้าเป็นก๊าซผสมในการทดลองนี้จะนำก๊าซไปวิเคราะห์เชิงคุณภาพ โดยใช้เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟจะสามารถหาค่าสัดส่วนโมลของก๊าซผสมได้จากสมการ (2.50)

$$x_i = N_i / \sum_{i=1}^{j} N_i + N_{H_2O} \quad (2.53)$$

$$N_i = (x_{f,i} \cdot V_f) / (V_{s,} \cdot MW_i) \quad (2.54)$$

เมื่อ x_i = สัดส่วนโมลของก๊าซ i ในน้ำ

N_i = จำนวนโมลของก๊าซ i ที่ละลายน้ำได้

N_{H_2O} = จำนวนโมลของน้ำที่ชั่งได้จากการเก็บตัวอย่าง

$x_{f,i}$ = สัดส่วนโมลของก๊าซ i ในก๊าซที่แยกตัวออกจากน้ำ (ได้จากการวิเคราะห์ก๊าซด้วยเครื่องโครมาโทกราฟี)

V_f = ปริมาตรรวมของก๊าซที่แยกตัวออกจากน้ำ

$V_{s,i}$ = ปริมาตรจำเพาะของก๊าซ i ที่ 25 องศาเซลเซียสและความดัน 1 บรรยากาศ

MW_i = มวลโมเลกุลของก๊าซ i

j = จำนวนส่วนประกอบของสารทั้งหมด

หาสัดส่วนโมลของก๊าซในวัฏภาคของก๊าซ

$$P_i V_t = n_i RT \quad (2.55)$$

เมื่อ i แทนองค์ประกอบของก๊าซแต่ละชนิดในระบบ

$$P_t = \sum P_i \quad (2.56)$$

$$P_i = y_i P_t \quad (2.57)$$

เมื่อ P_t = ความดันรวมของระบบที่ใ ารทดลอง

y_i = สัดส่วนโมลของก๊าซ i อ่า ากโครมาโทแกรม

ดังนั้นเมื่อรวมสมการที่ (2.55) และ (2.57) จะได้

$$n_i = y_i P_t V_t / RT \quad (2.58)$$

เมื่อ P_t = ความดันรวมของระบบที่ใช้ในการทดลอง (บรรยากาศ)

V_t = ปริมาตรในส่วนที่เป็นก๊าซ (ลิตร)

y_i = สัดส่วนโมลของก๊าซ i

T = อุณหภูมิของระบบที่ใช้ในการทดลอง (เคลวิน)

R = ค่าคงที่ของก๊าซ (ลิตร.บรรยกาศ / โมล.เคลวิน)

หาค่าคงที่สภาพการละลายได้ (K) จาก

$$K_i = y_i / x_i \quad (2.59)$$

y_i = สัดส่วนโมลขององค์ประกอบในวัฏภาคของไอ

x_i = สัดส่วนโมลขององค์ประกอบในวัฏภาคของของเหลว