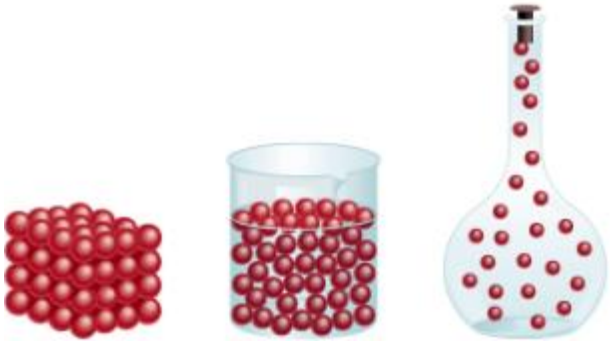
หน่วยเรียนที่ 5
สมบัติของแก๊ส ของแข็ง ของเหลว และสารละลาย
(Properties of Gas, Solid, Liquid and Solutions)

สสารที่อยู่ในธรรมชาติมักอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งที่อุณหภูมิและความดันปกติ สถานะของสสารอาจเป็นของแข็ง (solid) ของเหลว (liquid) และแก๊ส (gas) สมบัติของสสารแต่ละชนิดที่มีสถานะต่างกันจึงแตกต่างกัน หรือแม้แต่สารชนิดเดียวกันแต่สามารถดำรงอยู่ในทั้งสามสถานะยังมีสมบัติไม่เหมือนกันกัน เช่นน้ำ (H_2O) อาจอยู่ในสถานะที่เป็นผลึกของแข็ง (น้ำแข็ง) ของเหลว (น้ำ) และแก๊ส (ไอน้ำ) ได้ในเวลาเดียวกัน แต่จะมีการจัดเรียงอนุภาคที่แตกต่างกัน ภาพที่ 5.1 แสดงการจัดเรียงอนุภาคหรือความหนาแน่นอนุภาคของสสารทั้ง 3 สถานะ



ภาพที่ 5.1 ความหนาแน่นของอนุภาคของของแข็ง ของเหลวและแก๊ส

การจัดเรียงตัวของอนุภาคสสารที่แตกต่างกันมีผลให้สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสสารจึงไม่เหมือนกัน ผลของปัจจัยความดัน อุณหภูมิ จะมีผลแตกต่างกันต่อสถานะของสสาร ในหน่วยนี้จึงเป็นการศึกษาสมบัติของสสารในสถานะแก๊ส ของแข็งและของหลว

5.1 แก๊ส

แก๊สเป็นสถานะของสสารที่มีแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคน้อยมาก สมบัติทางกายภาพของแก๊สจึงแตกต่างจากของแข็งและของเหลว เช่นแก๊สมีรูปร่างและปริมาตรไม่แน่นอน อนุภาคเคลื่อนที่อยู่ตลอดเวลาอย่างไร้ระเบียบและทิศทางไม่แน่นอน สามารถบีบอัดให้มีปริมาตรลดลงได้ มีอัตราการแพร่เร็วกว่าของแข็งและของเหลว แก๊สผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้ทุกอัตราส่วน แก๊สมีความหนาแน่นต่ำมาก (น้อยมาก) ความดันและอุณหภูมิมีอิทธิพลต่อปริมาตรของแก๊ส แก๊สโดยทั่วไปมีลักษณะโปร่งใส มองทะลุผ่านได้ แต่บางชนิดอาจมีสมบัติเฉพาะตัว เช่น สี กลิ่น และความเป็นพิษ

ประเภทของแก๊ส

1) แก๊สอุดมคติ (ideal gas) หรือแก๊สสมบูรณ์ (perfect gas) เป็นแก๊สที่สมมติขึ้นมาใช้เพื่ออธิบายพฤติกรรมบางอย่างของแก๊ส ดังนั้น แก๊สอุดมคติไม่มีอยู่จริงในธรรมชาติ โดยแก๊สอุดมคติจะคิดโดยไม่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล (ถือว่าเป็นเพียงจุดที่อยู่ในภาชนะที่บรรจุแก๊สเท่านั้น ซึ่งมีค่าน้อยมากจนถือว่าไม่มีปริมาตร)

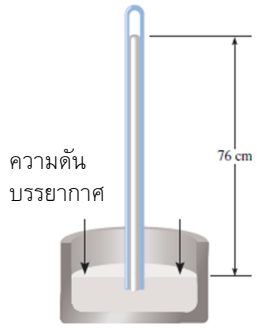
2) แก๊สจริง (real gas) เป็นแก๊สที่มีอยู่จริงในธรรมชาติ มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล ซึ่งมีพฤติกรรมที่ไม่เป็นไปตามกฎของแก๊ส แต่แก๊สจริงจะมีพฤติกรรมคล้ายกับแก๊สอุดมคติเมื่ออยู่ที่อุณหภูมิสูง ๆ และความดันต่ำ ๆ ซึ่งจะทำให้โมเลกุลของแก๊สอยู่ห่างกันมาก ทำให้มีจำนวนโมเลกุลน้อย ซึ่งถือว่าแก๊สไม่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล

การศึกษาทดลองเกี่ยวกับแก๊สเริ่มตั้งแต่ เฮลมอนท์ (Jan baptista van Helmont, ค.ศ.1577–1644) นักฟิสิกส์ชาวเบลเยียม ซึ่งได้เริ่มพิจารณาว่าอากาศจริง ๆ แล้วประกอบด้วยสารหลาย ๆ ชนิดที่เรียกรวม ๆ ว่า “แก๊ส” เขาได้ทำการทดลองศึกษาแก๊สที่เกิดจากการเผาไม้ ซึ่งจะเกิดแก๊สชนิดหนึ่งที่ไม่ใช่อากาศแต่มีสมบัติหลาย ๆ ประการที่คล้ายอากาศ ในขณะนั้นยังไม่ทราบว่าเป็นแก๊สชนิดใด ตอนหลังทราบคือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)

ความดันบรรยากาศ

ในปี ค.ศ.1643 ทอร์รีเชลลี (Evangelista Torricelli) นักฟิสิกส์ชาวอิตาเลียนทดลองพบว่าอากาศที่อยู่ในบรรยากาศนั้นมีความดัน ทอร์รีเชลลีได้ออกแบบสร้างมาตรวัดความดันอากาศที่เรียกว่า บารอมิเตอร์ (barometer) โดยการนำหลอดที่ปลายด้านหนึ่งปิดที่บรรจุด้วยปรอทคว่ำลงในถาดของปรอทดังภาพที่ 5.2 แล้วพบว่าระดับของปรอทในหลอดปลายปิดนี้จะมีความสูง 760 มิลลิเมตร (mm) ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากความดันของบรรยากาศ

ความดันบรรยากาศ (atmospheric pressure, atm) คือความดันของบรรยากาศโลก หรือความดันของอากาศในชั้นบรรยากาศต่ำสุดที่ปกคลุมพื้นผิวโลก ความดันนี้จะแปรเปลี่ยนไปตามสภาพอากาศและความสูงจากพื้นดินที่ระดับน้ำทะเล ความดันบรรยากาศจะมีค่าโดยเฉลี่ยเท่ากับ 101,325 พาสคัล (Pa) เรียกว่า ความดัน 1 บรรยากาศ (atm)



ภาพที่ 5.2 บารอมิเตอร์แบบทอร์รีเชลลี
ที่มา: Chang and Goldsby. Chemistry. 2013. p176

อุปกรณ์ที่ใช้วัดความดันในบรรยากาศส่วนใหญ่จะวัดระดับความสูงของปรอท ดังนั้น หน่วยของความดันโดยทั่วไปจึงนิยมใช้เป็นมิลลิเมตรปรอท (mmHg) ที่อาจเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า ทอร์ (torr) เพื่อเป็นเกียรติแก่ทอร์รีเชลลี

เมื่อระดับปรอทในหลอดแก้วคงที่แสดงว่า ความดัน (P) ของอากาศที่กดบนผิวปรอทในอ่างเท่ากับความดันปรอทที่อยู่ในหลอดกดลงมา ซึ่งความดันปรอท คือแรงกดจากน้ำหนักของปรอทที่อยู่ในหลอดที่กระทำต่อพื้นที่หน้าตัดของหลอด ดังนั้น แรงกดที่เกิดจากลำปรอทในหลอดแก้วสามารถคำนวณได้จาก

$$F = ma \quad \text{.....(5.1)}$$

เมื่อ F = แรงกดของปรอท

m = น้ำหนักของปรอท

a = ความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วงของโลก

เนื่องจากน้ำหนักของเหลวในทรงกระบอกขึ้นอยู่กับปริมาตรและความหนาแน่นของของเหลว ดังสมการ

$$m = V\rho \quad \text{.....(5.2)}$$

ถ้าความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วงของโลกแทนด้วยแรงโน้มถ่วงของโลก (g) ดังนั้น แรงกดปรอทในหลอดแก้ว เขียนได้เป็น

$$F = V\rho g \quad \text{.....(5.3)}$$

ปริมาตรของเหลว (V) ในหลอดแก้ว คำนวณได้จาก

$$V = \pi r^2 h \quad \text{.....(5.4)}$$

ดังนั้น แรงกดปรอทในหลอดแก้ว คือ

$$F = [(\pi r^2 h)\rho]g \quad \text{.....(5.5)}$$

เมื่อ F = แรงกดของปรอท

r = รัศมีของหลอดแก้ว

h = ความสูงของปรอทในหลอดแก้ว

ρ = ความหนาแน่นของปรอท (13.47 g/cm^3)

g = แรงโน้มถ่วงของโลก (980.7 cm/s^2)

เนื่องจาก ความดัน คือแรงที่กระทำต่อหน่วยพื้นที่

$$P = \frac{F}{A} \quad \text{.....(5.6)}$$

ดังนั้น
$$P = \left[\frac{(\pi r^2 h)\rho}{A}\right]g \quad \text{.....(5.7)}$$

หรือ
$$P = \left[\frac{(\pi r^2 h)\rho}{\pi r^2}\right]g \quad \text{.....(5.8)}$$

$$P = \rho gh \quad \text{.....(5.9)}$$

เมื่อ P = ความดันบรรยากาศ

จากสมการ (5.9) เมื่อ ρ และ g เป็นค่าคงที่ ดังนั้น ความดัน (P) จึงแปรผันกับความสูงของปรอท ถ้าลำปรอทมีระดับสูง แสดงว่ามีความดันบรรยากาศสูง

ความดันมาตรฐาน

ความดันมาตรฐาน คือความดัน 1 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 0°C ซึ่งเป็นความดันเฉลี่ยของบรรยากาศที่ระดับน้ำทะเล จากการทดลองของทอร์รีเชลลี ที่พบว่าที่ความดัน 1 บรรยากาศ ระดับปรอทสูงเท่ากับ 760 มิลลิเมตร เมื่อความหนาแน่นของปรอทเท่ากับ 13.47 g/cm^3 และความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วงของโลกเท่ากับ 980.7 cm/s^2 ดังนั้น ความดันบรรยากาศคำนวณได้จากสมการ (5.9) ดังนี้

$$\begin{aligned} P &= \rho gh \\ &= (76\ cm)(13.47\ g/cm^3)(980.7\ cm/s^2) \\ &= 1.013\times10^5\ g/cm\cdot s^2 \\ &= 1.013\times10^2\ kg/cm\cdot s^2 \end{aligned}$$

ดังนั้น ความดัน 1 บรรยากาศ เท่ากับ $1.013\times10^2\ kg/cm\cdot s^2$

ความดันมีหน่วยในระบบ SI เป็นนิวตันต่อตารางเมตร (N/m^2) หรือเรียกอีกชื่อว่า พาสคัล (Pascal, ตัวย่อ Pa) ซึ่งมาจากชื่อนักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศสที่ชื่อพาสคัล (Blaise Pascal) โดย 1 Pa เท่ากับ 1 N/m^2 หน่วยของความดันนิยมใช้อีกหลายหน่วย เช่น บาร์ (bar) ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (psi) มิลลิเมตรปรอท (mmHg) และ ทอรร์ (torr) การเทียบหน่วยความดัน แสดงดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 หน่วยความดันแก๊สและการเทียบหน่วยความดันแก๊ส

	Pa	bar	atm	torr	psi
1 Pa	1	10^{-5}	9.869×10^{-6}	7.500×10^{-3}	1.450×10^{-4}
1 bar	10^5	1	0.9869	750.0	14.50
1 atm	1.013×10^5	1.013	1	760	14.69
1 torr	133.3	1.333×10^{-3}	1.315×10^{-3}	1	1.933×10^{-2}
1 psi	6.894×10^3	6.894×10^{-2}	6.804×10^{-2}	51.71	1

หมายเหตุ 1 Pa = 1 N/m^2
1 bar = 10^6 dyn/cm^2
1 torr = 1 mmHg
1 psi = 1 lb/in^2

การเปลี่ยนความดันแก๊ส ทำได้โดยนำความดัน (หน่วยเริ่มต้น) คูณกับแฟกเตอร์เปลี่ยนหน่วย เช่น

เปลี่ยนความดัน torr เป็น atm $\quad P_{(atm)} = P_{(torr)}\left(\dfrac{1\ atm}{760\ torr}\right)$

เปลี่ยนความดัน torr เป็น Pa $\quad P_{(Pa)} = P_{(torr)}\left(\dfrac{1\ Pa}{7.500\times10^{-3}\ torr}\right)$

เปลี่ยนความดัน atm เป็น Pa $\quad P_{(Pa)} = P_{(atm)}\left(\dfrac{1\ Pa}{9.869\times10^{-6}\ atm}\right)$

ตัวอย่าง 5.1 การเปลี่ยนหน่วยความดันเป็น atm, Pa และ mmHg จากความดันแก๊สที่วัดได้ 49 torr

วิธีคิด

$$P_{(atm)} = 49\ torr\left(\frac{1\ atm}{760\ torr}\right) = 0.064\ atm$$

$$P_{(Pa)} = 49\ torr\left(\frac{1\ Pa}{7.500x10^{-3}\ torr}\right) = 6.533x10^{3}\ Pa$$

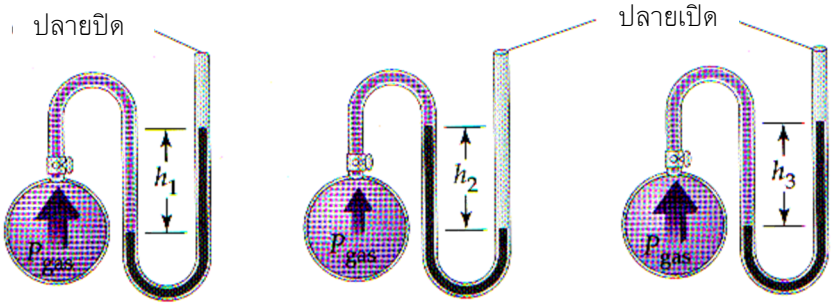
$$P_{(mmHg)} = 49\ torr\left(\frac{1\ mmHg}{1\ torr}\right) = 49\ mmHg$$

การวัดความดันแก๊ส

อุปกรณ์ที่ใช้วัดความดันของแก๊ส เรียกว่า แมนอมิเตอร์ (manometer) ซึ่งเป็นหลอดแก้วรูปตัวยู ภายในบรรจุปรอท ปลายอีกข้างหนึ่งนั้นต่อกับภาชนะบรรจุแก๊สที่ต้องการวัดความดัน ส่วนปลายอีกข้างอาจเป็น 2 แบบคือ

1) แมนอมิเตอร์ ชนิดปลายปิด ดังภาพที่ 5.3(ก) ช่องว่างเหนือสารปรอทที่ปลายหลอดข้างปิดเป็นสุญญากาศ (ไม่มีอากาศ) ถ้าภาชนะบรรจุแก๊สเป็นสุญญากาศเช่นกัน ระดับสารปรอททั้งสองข้างของปลายหลอดจะเท่ากัน แต่เมื่อมีแก๊สใดๆ แก๊สจะดันสารปรอทให้สูงขึ้นไปทางด้านปลายปิด

2) แมนอมิเตอร์ ชนิดปลายเปิด (ภาพที่ 5.3 ข และ ค) แก๊สใดๆ ที่บรรจุในภาชนะมีความดันน้อยกว่าความดันบรรยากาศ ระดับสารปรอทจะสูงทางด้านที่ต่อกับภาชนะ ดังภาพที่ 5.3(ข) แต่ถ้าแก๊สใดๆ นั้นมีความดันสูงกว่าความดันบรรยากาศ ระดับสารปรอทจะสูงทางด้านปลายเปิด ดังภาพที่ 5.3(ค)



ภาพที่ 5.3 แมนอมิเตอร์สำหรับวัดความดันของแก๊ส (ก) แบบปลายปิด และ (ข) และ (ค) แบบปลายเปิด

ที่มา: ดัดแปลงจาก http://www.cem.msu.edu

การวัดความดันของแก๊สในภาชนะด้วยแมนอมิเตอร์ ภาพที่ 5.3(ก) ความดันของแก๊สเท่ากับ ρgh_1, (ข) ความดันของแก๊สเท่ากับความดันบรรยากาศ - $\rho g\ h_2$ และ (ค) ความดันของแก๊ส เท่ากับความดันบรรยากาศ + $\rho g\ h_3$

ปริมาตร

ปริมาตรของแก๊ส (volume, V) จะขึ้นกับภาชนะที่บรรจุ หรืออาจกล่าวได้ว่า ปริมาตรของแก๊สหมายถึง ปริมาตรของภาชนะของแก๊สที่บรรจุแก๊สนั้นๆ หน่วยวัดปริมาตรของแก๊สที่ใช้กันทั่วไปคือ

1) หน่วยระบบ SI คือ ลูกบาศก์เดซิเมตร (dm^3) และ ลูกบาศก์เซนติเมตร (cm^3)

2) หน่วยระบบเมตริก คือ ลิตร (L) หรือ มิลลิลิตร (mL)

ดังนั้น หน่วยปริมาตรจึงนิยมใช้กันทั้งสองระบบ โดย

1 L = 1000.027 cm^3 = 1 dm^3 (โดยประมาณ)

1 mL = 1.000027 cm^3 = 1 cm^3 (โดยประมาณ)

ดังนั้น 1 dm^3 = 10^3 cm^3 = 1 L = 10^3 mL

<u>หมายเหตุ</u> การศึกษาเกี่ยวกับแก๊สในหน่วยเรียนนี้ จะใช้หน่วยวัดปริมาตรของแก๊สระบบเมตริก คือ L และ mL เพื่อสะดวกในการคำนวณค่าต่างๆ

อุณหภูมิ

อุณหภูมิ (temperature, T) เป็นมาตราวัดระดับความร้อนของสาร เครื่องมือที่ใช้วัดอุณหภูมิเรียกว่า เทอร์โมมิเตอร์ หน่วย SI ของอุณหภูมิคือ เคลวิน (K) แต่หน่วยของอุณหภูมิอีกหลายหน่วยที่นิยมใช้ เช่น องศาเซลเซียส (°C) และองศาฟาเรนไฮต์ (F) การกำหนดมาตราส่วนของอุณหภูมิในเทอร์โมมิเตอร์มักจะใช้จุดเยือกแข็งและจุดเดือดของน้ำที่ความดัน 1 บรรยากาศเป็นหลัก แล้วแบ่งช่วงระยะระหว่างจุดเดือดกับจุดเยือกแข็งเป็นช่องมาตราส่วนเท่าๆ กัน การศึกษาสมบัติของแก๊สหรือการคำนวณเกี่ยวกับแก๊ส จะใช้หน่วยอุณหภูมิเป็นหน่วยเคลวินเสมอ การเปลี่ยนหน่วยองศาเซลเซียสให้เป็นหน่วยเคลวิน ทำได้โดย

อุณหภูมิ (K) = 273.15 + °C

หรือ อุณหภูมิ (°C) = K - 273.15

<u>หมายเหตุ</u> เพื่อความสะดวกในการคำนวณจึงใช้ตัวเลข 273 แทน 273.15

การเปลี่ยนหน่วยฟาเรนไฮต์ให้เป็นหน่วยเคลวิน หรือหน่วยองศาเซลเซียส ทำได้โดย

$$\text{อุณหภูมิ (K)} = \frac{5}{9}(F + 459.7)$$

หรือ

$$\text{อุณหภูมิ (°C)} = \frac{5}{9}(F - 32)$$

อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน

เนื่องจากปริมาตรของแก๊สเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิและความดันที่เปลี่ยนไป เพื่อให้การเปรียบเทียบปริมาตรของแก๊สถูกต้องตรงกัน จึงมีการตั้งอุณหภูมิมาตรฐานและความดันมาตรฐาน เรียกว่า อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (standard temperature and pressure, STP) หมายถึง “สภาวะที่อุณหภูมิ 273 เคลวิน และความดัน 1 บรรยากาศ”

5.1.1 กฎของแก๊ส

กฎของแก๊ส (gas law) เป็นกฎที่อธิบายพฤติกรรมของแก๊สอุดมคติที่เกี่ยวกับปริมาตร ความดัน อุณหภูมิ และจำนวนโมล

เพื่อสะดวกในการศึกษาและการคำนวณเกี่ยวกับกฎของแก๊ส จึงใช้อักษรย่อและหน่วยระบบเมตริก หรือหน่วยที่นิยมใช้โดยมาก ดังนี้

ปริมาตร ตัวย่อคือ V หน่วยเป็น มิลลิลตร (mL) หรือลิตร (L)

ความดัน ตัวย่อคือ P หน่วยเป็น ความดัน บรรยากาศ (atm) หรือ มิลลิเมตรปรอท (mmHg) หรือ พาสคัล (Pa)

อุณหภูมิ ตัวย่อคือ T หน่วยเป็น องศาเซลเซียส ($^{\circ}C$) หรือ องศาเคลวิน (K)

จำนวนโมล ตัวย่อคือ n หน่วยเป็น โมล (mol)

กฎของบอยล์

ปี ค.ศ.1662 บอยล์ (Robert Boyle) นักเคมีชาวอังกฤษ ศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของแก๊สที่อุณหภูมิคงที่ โดยใช้หลอดแก้วตัวเจ (J-shape) ที่ปลายด้านหนึ่งปิด บอยล์ทดลองเปลี่ยนความดันโดยการบรรจุปรอทลงไปในหลอดแก้ว และพบว่าปริมาตรของแก๊สลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น เรียกว่า กฎของบอยล์ (Boyle's law) กล่าวคือ "ที่อุณหภูมิคงที่ ปริมาตรของแก๊สแปรผกผันกับความดัน" เขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$V \alpha \frac{1}{P} \qquad \text{.....(5.10)}$$

$$V = \frac{k}{P} \qquad \text{.....(5.11)}$$

$$PV = k \quad (\text{เมื่อ } k = \text{ค่าคงที่}) \qquad \text{.....(5.12)}$$

กฎของบอยล์ ใช้คำนวณปริมาตรของแก๊สเมื่อความดันเปลี่ยน หรือคำนวณความดันเมื่อปริมาตรของแก๊สเปลี่ยน จากสภาวะหนึ่งไปอีกสภาวะหนึ่ง จากสมการ

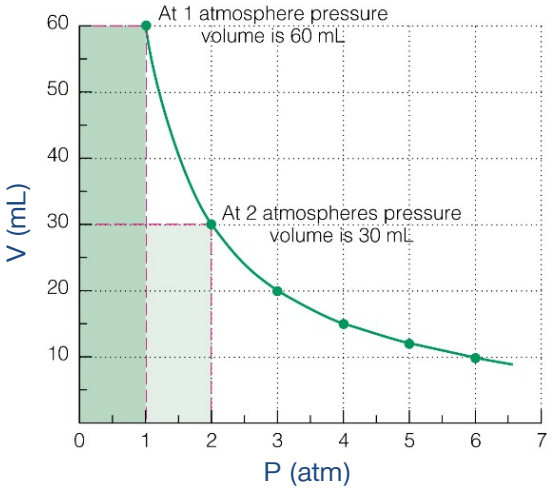
$$P_1V_1 = P_2V_2 \qquad \text{.....(5.13)}$$

เมื่อ P_1 และ P_2 = ความดันสภาวะเริ่มต้น และความดันสภาวะสุดท้าย ตามลำดับ

V_1 และ V_2 = ปริมาตรสภาวะเริ่มต้น และปริมาตรสภาวะสุดท้าย ตามลำดับ

จากกฎของบอยล์ นำผลการทดลองไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรและความดัน จะได้ลักษณะของกราฟซึ่งมี 2 แบบดังนี้

แบบที่ 1 กราฟไฮเปอร์โบลา (hyperbola) เมื่อเขียนกราฟระหว่าง P กับ V โดยพบว่าปริมาตรจะลดลงครึ่งหนึ่ง เมื่อมีความดันเพิ่มขึ้น 2 เท่า ดังภาพที่ 5.4



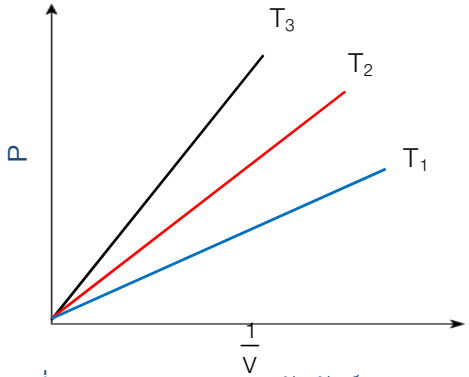
ภาพที่ 5.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง P กับ V
ที่มา: Burns. Fundamentals of Chemistry. (Online).

แบบที่ 2 กราฟเส้นตรงที่ผ่านจุดกำเนิด (จุด 0) เมื่อเขียนกราฟระหว่าง P กับ $\frac{1}{V}$

จากสมการ (5.11) $V = k\frac{1}{P} + 0$

หรือ $P = k\frac{1}{V} + 0$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง V กับ $\frac{1}{P}$ หรือ P กับ $\frac{1}{V}$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับค่าคงที่ (k) และมีจุดตัดแกนที่จุด 0 ดังภาพที่ 5.5



ภาพที่ 5.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง P กับ $\frac{1}{V}$

เมื่อเขียนกราฟจะได้เส้นตรง ในแต่ละอุณหภูมิจะได้เส้นตรงที่มีความชันไม่เท่ากัน เส้นกราฟที่อุณหภูมิสูงจะมีความชันมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ แต่ถ้าต่อเส้นกราฟออกไป เส้นกราฟจะไปพบกันที่จุด 0

ตัวอย่าง 5.2 แก๊สออกซิเจนจำนวนหนึ่งมีปริมาตร 5.00 L ภายใต้ความดัน 740 mmHg จงหาปริมาตรของแก๊สจำนวนนี้โดยความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิคงที่

วิธีคิด ความดันบรรยากาศเท่ากับ 760 mmHg

P_1 = 740 mmHg P_2 = 760 mmHg

V_1 = 5.00 L V_2 = ?

จากกฎของบอยล์ $P_1V_1 = P_2V_2$

(740 mmHg)(5.00 L) = (760 mmHg)V_2

$$V_2 = \frac{(740\ \text{mmHg})(5.00\ \text{L})}{760\ \text{mmHg}} = 4.87\ \text{L}$$

ดังนั้น ปริมาตรแก๊สจะลดลงเหลือ 4.87 ลิตร

ตัวอย่าง 5.3 แก๊สฟรีออน (CCl_2F_2) ปริมาตร 1.53 L มีความดัน 5.6×10^3 Pa ถ้าปริมาตรของแก๊สลดลงเหลือ 0.52 L เมื่ออุณหภูมิคงที่ ความดันของแก๊สนี้จะเป็นกี่ mmHg

วิธีคิด $P_1 = 5.6\times10^3$ Pa P_2 = ?

V_1 = 1.53 L V_2 = 0.52 L

จากกฎของบอยล์ $P_1V_1 = P_2V_2$

$(5.6\times10^3\ \text{Pa})(1.53\ \text{L}) = P_2(0.52\ \text{L})$

$$P_2 = \frac{(5.6\times10^3\ \text{Pa})(1.53\ \text{L})}{0.52\ \text{Pa}} = 1.65\times10^4\ \text{Pa}$$

จาก 1 Pa = 7.500×10^{-3} mmHg

1.65×10^4 Pa = $(1.65\times10^4\ \text{Pa})(7.500\times10^{-3}\ \text{mmHg}) = 123.8$ mmHg

ดังนั้น ความดันแก๊สเท่ากับ 123.8 mmHg

กฎของชาร์ล

ปี ค.ศ.1778 ชาร์ล (Jacques-Alexander-Cesar Charles) นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส พบว่าอุณหภูมิมีผลต่อปริมาตรของแก๊ส สรุปเป็นกฎว่า “เมื่อความดันคงที่ ปริมาตรของแก๊สแปรผันกับอุณหภูมิสัมบูรณ์” ดังนั้น แก๊สจะขยายตัวเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และจะหดตัวเมื่ออุณหภูมิลดลง เขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$V \propto T \qquad \text{.....(5.14)}$$

$$V = kT \qquad \text{.....(5.15)}$$

$$\frac{V}{T} = k \qquad \text{(เมื่อ k = ค่าคงที่)} \qquad \text{.....(5.16)}$$

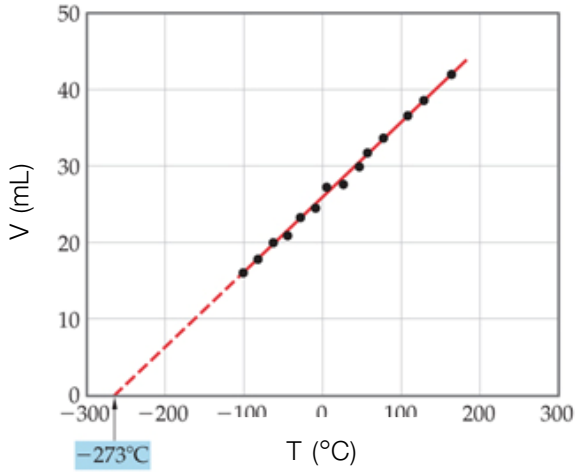
กฎของชาร์ลใช้หาปริมาตรของแก๊สเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน หรือหาอุณหภูมิเมื่อปริมาตรของแก๊สเปลี่ยน จากสมการ

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \qquad \text{.....(5.17)}$$

เมื่อ V_1 และ V_2 = ปริมาตรสภาวะเริ่มต้น และปริมาตรสภาวะสุดท้าย ตามลำดับ

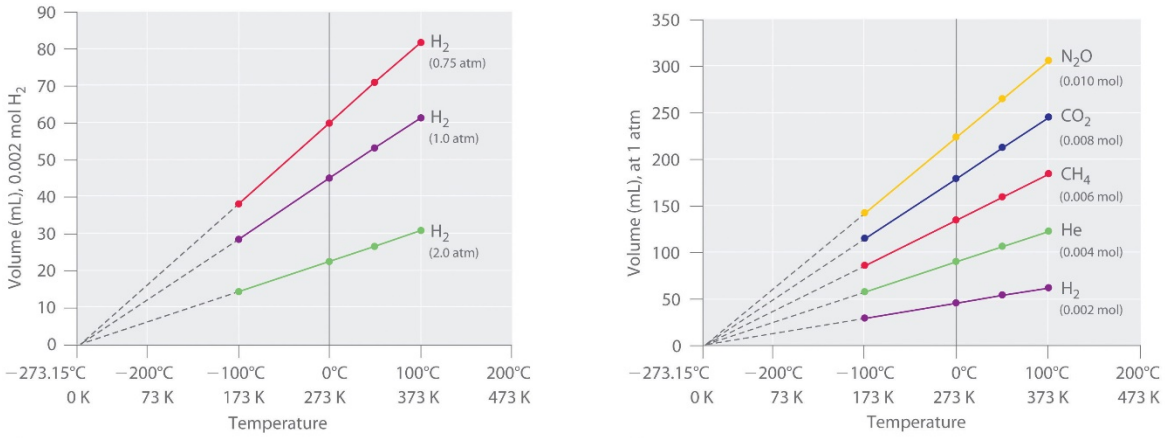
T_1 และ T_2 = อุณหภูมิสภาวะเริ่มต้น และอุณหภูมิสภาวะสุดท้าย ตามลำดับ

จากสมการ (5.17) ปริมาตรของแก๊สเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอุณหภูมิ เมื่อเขียนกราฟระหว่างปริมาตรกับอุณหภูมิ ดังภาพที่ 5.6 แล้วลากเส้นตรงมาตัดกับแกนอุณหภูมิ พบว่าแก๊สทุกชนิดจะตัดตรงจุดเดียวกันที่อุณหภูมิ -273°C แสดงว่าที่อุณหภูมินี้แก๊สทุกชนิดจะมีปริมาตรเท่ากับศูนย์ (หรือไม่มีปริมาตร) เรียกอุณหภูมิที่แก๊สมีปริมาตรเท่ากับศูนย์ว่า ศูนย์องศาสัมบูรณ์ (absolute zero)



ภาพที่ 5.6 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของแก๊สกับอุณหภูมิ
ที่มา: Brown et al. Chemistry. 2009. p400

จากกฎของชาร์ล สมการ (5.15) เมื่อเขียนกราฟระหว่างปริมาตรของแก๊สกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ จะได้กราฟเส้นตรงลากผ่านจุด 0 K (หรือ 273°C) และมีความชันเท่ากับ k ลักษณะของกราฟจะมีความชันแตกต่างกัน โดยแก๊สชนิดเดียวกันที่ความดันไม่เท่ากัน สภาวะความดันต่ำกราฟจะมีความชันมากกว่าสภาวะที่มีความดันสูง (ภาพที่ 5.7(ก)) ส่วนในกรณีแก๊สต่างชนิดกันที่ใช้ความดันเท่ากัน ความชันของกราฟจะแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊ส (ภาพที่ 5.7(ข))



(ก) (ข)

ภาพที่ 5.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรกับอุณหภูมิเคลวิน (ก) แก๊สชนิดเดียวกัน (P ไม่เท่ากัน) และ (ข) แก๊สต่างชนิดกัน (P เท่ากัน)
ที่มา: Averill. Principles of General Chemistry. 2012. (Online)

ตัวอย่าง 5.4 ปริมาตรแก๊ส H_2 ที่บรรจุในลูกบอลลูนเท่ากับ 1.00 L ที่ 25°C จงคำนวณปริมาตรบอลลูนจะเป็นเท่าเมื่อเย็นตัวลงสู่ที่อุณหภูมิ -78°C

วิธีคิด V_1 = 1.00 L V_2 = ?

T_1 = 273+25°C = 298 K T_2 = 273+(-78°C) = 195 K

จากกฎของชาร์ล (สมการ 5.17)

$$V_2 = \frac{(1.00\ L)(195\ K)}{298\ K} = 0.654\ L$$

ดังนั้น ปริมาตรแก๊สจะลดลงเหลือ 0.654 ลิตร เมื่อลดอุณหภูมิเหลือ -78°C

กฎของเก-ลูซัก (Gay-Lussac's law)

ในปี ค.ศ.1808 เก-ลูซัก (Joseph-Louis Gay-Lussac) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊สเมื่อนำแก๊ส 2 ชนิดขึ้นไปมาทำปฏิกิริยากันแล้วได้สารผลิตภัณฑ์เป็นแก๊ส ที่ความดันและอุณหภูมิคงที่สรุปเป็นกฎได้คือ "เมื่อความดันและจำนวนโมลของแก๊สคงที่ ปริมาตรของแก๊สแปรผันกับอุณหภูมิสัมบูรณ์"

$$P \propto T \qquad \text{.....(5.18)}$$

$$P = kT \qquad \text{.....(5.19)}$$

$$\frac{P}{T} = k \quad (\text{เมื่อ } k = \text{ค่าคงที่}) \qquad \text{.....(5.20)}$$

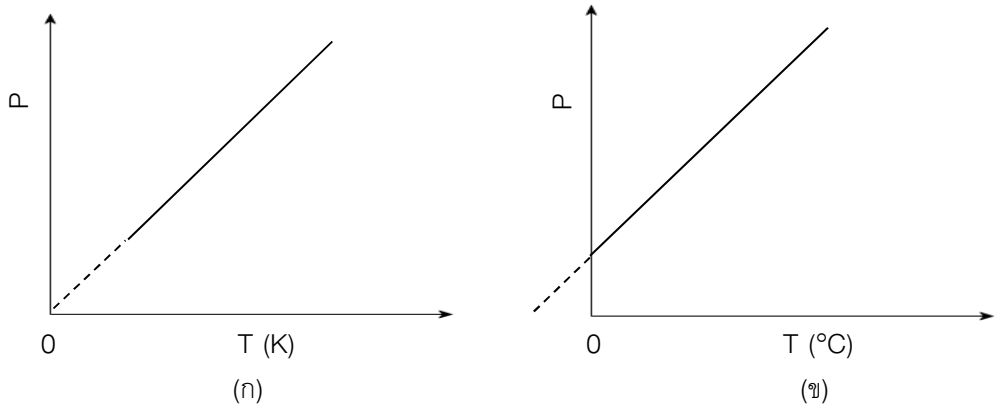
กฎของเก-ลูซักใช้หาความดันของแก๊สเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน ณ สภาวะต่างกัน จากสมการ

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \qquad \text{.....(5.21)}$$

เมื่อ P_1 และ P_2 = ความดันสภาวะเริ่มต้น และความดันสภาวะสุดท้าย ตามลำดับ

T_1 และ T_2 = อุณหภูมิสภาวะเริ่มต้น และอุณหภูมิสภาวะสุดท้าย ตามลำดับ

ผลการศึกษาของเก-ลูซัก สอดคล้องกับกฎของชาร์ล แต่ให้ผลการทดลองที่ละเอียดขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของแก๊สและความดันกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ เมื่อจำนวนโมลของแก๊สคงที่ อาจเรียกรวมว่า กฎของชาร์ล-เก-ลูซัก (Charles-Gay-Lussac's law) จากสมการ (5.19) กราฟระหว่าง P กับ T (หน่วย K) หรือ P กับ T (หน่วย °C) จะมีความชันเท่ากับ k (ภาพที่ 5.8)



ภาพที่ 5.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) P กับ T (หน่วย K) และ (ข) P กับ T (หน่วย °C)

กฎของอาโวกาโดร

ปี ค.ศ.1811 อาโวกาโดร (Amedeo Avogadro) ศึกษาพฤติกรรมของแก๊ส พบว่า “ภายใต้อุณหภูมิและความดันเดียวกัน แก๊สที่มีปริมาตรเท่ากันจะมีจำนวนโมเลกุลของแก๊สชนิดนั้นเท่ากัน”

เมื่อจำนวนโมเลกุลสัมพันธ์กับจำนวนโมล คือ 1 โมลเท่ากับ 6.02×10^{23} โมเลกุล

เมื่อปริมาตรสัมพันธ์กับจำนวนโมล คือ 1 โมลของแก๊สใดๆ มีปริมาตรเท่ากับ 22.4 ลิตร ที่ STP

กฎของอาโวกาโดร คือ “เมื่อความดันและอุณหภูมิคงที่ ปริมาตรของแก๊สแปรผันกับจำนวนโมลของแก๊ส” ดังสมการ

$$V \propto n \qquad \text{.....(5.22)}$$

$$V = kn \qquad \text{.....(5.23)}$$

$$\frac{V}{n} = k \quad \text{(เมื่อ k = ค่าคงที่)} \qquad \text{.....(5.24)}$$

กฎของอาโวกาโดรใช้หาปริมาตรของแก๊สและจำนวนโมล ณ สภาวะต่างกัน จากสมการ

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \qquad \text{.....(5.25)}$$

เมื่อ V_1 และ V_2 = ปริมาตรสภาวะเริ่มต้น และปริมาตรสภาวะสุดท้าย ตามลำดับ

n_1 และ n_2 = จำนวนโมลสภาวะเริ่มต้น และจำนวนโมลสภาวะสุดท้าย ตามลำดับ

<u>ตัวอย่าง 5.5</u> แก๊สออกซิเจน (O_2) 0.50 mol มีปริมาตร 12.2 L ที่ความดัน 1 atm และอุณหภูมิ 25°C เมื่อทำการเปลี่ยนเป็นแก๊สโอโซน (O_3) ที่อุณหภูมิและความดันเดียวกันจะได้แก๊สโอโซนปริมาตรเท่าใด

<u>วิธีคิด</u> จะต้องหาจำนวนโมลของ O_3 จากสมการเคมีของการเปลี่ยนแก๊ส O_2 เป็นแก๊ส O_3 ดังนี้

$$3O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$$

$$\text{n ของ } O_3 = 0.50 \text{ mol } O_2 \times \left(\frac{2 \text{ mol } O_3}{3 \text{ mol } O_2} \right) = 0.33 \text{ mol}$$

$n_1 = 0.50$ mol $\quad n_2 = 0.33$ mol

$V_1 = 12.2$ L $\quad V_2 = ?$

จากสมการ (5.25) $\quad \frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$

$$V_2 = \left(\frac{n_2}{n_1} \right) V_1 = \left(\frac{0.33 \text{ mol}}{0.50 \text{ mol}} \right) \times 12.2 \text{ L} = 8.1 \text{ L}$$

ดังนั้น ปริมาตรแก๊สโอโซนเกิดขึ้นเท่ากับ 8.1 ลิตร

กฎรวมแก๊ส

กฎรวมแก๊ส เป็นสมการรวมกฎของบอยล์และกฎของชาร์ล-เก-ลูซัก เข้าด้วยกัน เพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตร ความดัน และอุณหภูมิ ในขณะที่จำนวนโมลของแก๊สคงที่ ดังนี้

จากกฎของบอยล์ $\quad V \alpha \frac{1}{P} \quad$ (เมื่อ T และ n คงที่)

จากกฎของชาร์ล $\quad V \alpha T \quad$ (เมื่อ P และ n คงที่)

รวมกฎของบอยล์และกฎของชาร์ล

$$V \alpha \frac{T}{P} \qquad \text{.....(5.26)}$$

$$\frac{PV}{T} = k \qquad \text{(เมื่อ k = ค่าคงที่)} \qquad \text{.....(5.27)}$$

สมการ (5.28) เรียกว่า กฎรวมแก๊ส ซึ่งใช้หาความดัน ปริมาตรและอุณหภูมิของแก๊ส ณ สภาวะต่างกัน จำนวนโมเลกุลของแก๊สคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง (n คงที่) จากสมการ

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \qquad \text{.....(5.28)}$$

เมื่อ P_1 และ P_2 = ความดันสภาวะเริ่มต้น และความดันสภาวะสุดท้าย ตามลำดับ

V_1 และ V_2 = ปริมาตรสภาวะเริ่มต้น และปริมาตรสภาวะสุดท้าย ตามลำดับ

T_1 และ T_2 = อุณหภูมิสภาวะเริ่มต้น และอุณหภูมิสภาวะสุดท้าย ตามลำดับ

แต่ถ้า n ไม่คงที่ สมการ (5.27) เขียนได้เป็น

$$\frac{PV}{T} = nk \qquad \text{.....(5.29)}$$

$$PV = nRT \qquad \text{.....(5.30)}$$

เมื่อ P = ความดัน (atm)

V = ปริมาตรแก๊ส (L)

n = จำนวนโมล (mol)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (0.082 L·atm/K·mol)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

สมการ (5.30) เรียกว่า สมการสถานะของแก๊สอุดมคติ หรือ สมการแก๊สอุดมคติ

<u>ตัวอย่าง 5.6</u> คำนวณโมลของแก๊ส H_2 ปริมาตร 8.56 L ที่ 0°C และ 1.5 atm

<u>วิธีคิด</u>

P = 1.5 atm

V = 8.56 L

T = 0°C+273 = 273 K

R = 0.082 L·atm/K·mol

จากสมการ (5.30) n หาได้จาก $n = \frac{PV}{RT}$

$$n = \frac{(1.5\,\text{atm})(8.56\ \text{L})}{(0.082\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(273\ \text{K})} = 0.57\,\text{mol}$$

ดังนั้นจำนวนโมลของแก๊ส H_2 เท่ากับ 0.57 โมล

ตัวอย่าง 5.7 เมื่อเผาไดบอเรน (B_2H_6) กลายเป็นไอที่ความดัน 345 torr ที่ -15°C มีปริมาตรเท่ากับ 3.48 L คำนวณปริมาตรของแก๊สนี้ ถ้าเปลี่ยนสภาวะเป็นที่ 36°C และความดัน 468 torr

วิธีคิด เนื่องจากจำนวนโมล (n) ของแก๊สคงที่ ดังนั้นจึงใช้สมการกฎรวมแก๊ส สมการ (5.28)

P_1 = 345 torr P_2 = 468 torr

T_1 = -15°C+273 = 258 K T_2 = 36°C+273 = 309 K

V_1 = 3.48 L V_2 = ?

จากสมการ (5.28) $\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}$

$$V_2=\frac{P_1V_1T_2}{P_2T_2}=\frac{(345\ \text{torr})(3.48\ \text{L})(309\ \text{K})}{(468\ \text{torr})(258\ \text{K})}=3.07\ \text{L}$$

ดังนั้น ปริมาตรไดบอเรนเท่ากับ 3.07 ลิตร

ตัวอย่าง 5.8 แก๊สฮีเลียม (He) บรรจุในถังขนาด 2.5 ลิตร ที่ 27°C วัดความดันได้ 0.80 atm ถ้าเปลี่ยนถังบรรจุเป็น 1.5 ลิตร และลดอุณหภูมิลงเหลือ 10°C ความดันแก๊สจะเป็นกี่ atm

วิธีคิด จำนวนโมล (n) ของแก๊สคงที่ จึงใช้สมการกฎรวมแก๊ส สมการ (5.28)

P_1 = 0.80 atm P_2 = ?

T_1 = 27°C+273 = 300 K T_2 = 10°C+273 = 283 K

V_1 = 2.5 L V_2 = 1.5 L

จากสมการ (5.28) $\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}$

$$P_2=\frac{P_1V_1T_2}{V_2T_1}=\frac{(0.80\ \text{atm})(2.5\ \text{L})(300\ \text{K})}{(1.5\ \text{L})(283\ \text{K})}=1.41\ \text{atm}$$

ดังนั้น ความดันของแก๊ส He เท่ากับ 1.41 atm

ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant)

จากสมการแก๊สอุดมคติ สมการ (5.30) สามารถเขียนค่าคงที่ของแก๊ส ได้ดังนี้

$$R=\frac{PV}{nT} \qquad \text{.....(5.31)}$$

เมื่อพิจารณาจากแก๊สใดๆ จำนวน 1 โมล ซึ่งมีปริมาตร 22.4 ลิตรที่ STP เมื่อแทนค่า P, V, T และ n ลงในสมการ (5.31) จะได้ค่า R ดังนี้

$$R=\frac{(22.4\ \text{L})(1\ \text{atm})}{(273\ \text{K})(1\ \text{mol})}=0.082\ \text{L·atm/mol·K}$$

ค่า R ยังมีอีกหลายค่าขึ้นอยู่กับหน่วยของ P, V, T เช่น R = 8.314 J/mol·K

R = 1.987 cal/mol·K

R = 62.36 L·Torr/mol·K

หมายเหตุ สำหรับวิชาเคมีในระดับนี้ส่วนใหญ่ใช้ค่า R เท่ากับ 0.082 L·atm/K·mol

การคำนวณปริมาณสารสัมพันธ์ของแก๊ส

ปริมาณสารสัมพันธ์ของแก๊สเกี่ยวข้องกับน้ำหนัก จำนวนโมล ปริมาตรและจำนวนอนุภาค รายละเอียดกล่าวแล้วในหน่วยเรียนที่ 2

ตัวอย่าง 5.9 คำนวณจำนวนโมลของแก๊ส N_2 ที่มีปริมาตร 1.75 L ที่ STP

วิธีคิด เนื่องจาก 1 โมล ของแก๊สใดๆ ที่ STP มีปริมาตรเท่ากับ 22.4 L ดังนั้น จำนวนโมลของแก๊ส N_2 1.75 L ที่ STP จึงเท่ากับ

$$\text{n ของ } N_2 = 1.75\ \text{L}\left(\frac{1\ \text{mol}}{22.4\ \text{L}}\right) = 7.81\text{x}10^{-2}\ \text{mol}$$

ดังนั้นจำนวนโมลของแก๊ส N_2 เท่ากับ $7.81\text{x}10^{-2}$ โมล

ตัวอย่าง 5.10 ควิกไลม์ (quicklime, CaO) ถูกเตรียมขึ้นมาจากการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) คำนวณปริมาตรของแก๊ส CO_2 ที่ได้จากการสลายตัวของ $CaCO_3$ น้ำหนัก152 กรัม

ปฏิกิริยา $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

วิธีคิด จากสมการที่ดุลแล้ว อัตราส่วนโมลของ $CaCO_3$ ที่สลายตัวต่อแก๊ส CO_2 ที่เกิดขึ้น เป็น 1:1 ดังนั้น ถ้าทราบจำนวนโมลของ $CaCO_3$ ที่สลายตัวจะสามารถทราบจำนวนโมลของ CO_2 ที่เกิดขึ้น

$$\text{จำนวนโมลของ } CaCO_3 \text{ ที่สลาย} = \frac{152\,\text{g}}{100.1\ \text{g/mol}} = 1.52\ \text{mol}$$

ดังนั้น จำนวนโมลของแก๊ส CO_2 ที่เกิดขึ้นเท่ากับ 1.52 โมลด้วย

$$\text{ปริมาตรของแก๊ส } CO_2 \text{ จำนวน 1.52 โมล} = 1.52\,\text{mol}\ \text{x}\left(\frac{22.4\,\text{L}}{1\ \text{mol}}\right) = 34.1\ \text{L ที่ STP}$$

ดังนั้น ปริมาตรของแก๊ส CO_2 เท่ากับ 34.1 ลิตร ที่ STP

ตัวอย่าง 5.11 แก๊สมีเทน (CH_4) ปริมาตร 2.80 L ที่ 25°C 1.65 atm เผาไหม้กับออกซิเจนที่มากเกินพอ คำนวณปริมาตรของแก๊ส CO_2 ที่เกิดขึ้นที่ 2.50 atm 125°C

วิธีคิด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการผสม CH_4 และ O_2 เป็นดังสมการ

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

คำนวณจำนวนโมล จากสมการแก๊สอุดมคติ (PV=nRT)

$$\text{n ของ } CH_4 = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.65\,\text{atm})(2.80\,\text{L})}{(0.082\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(298\,\text{K})} = 1.89\,\text{mol}$$

เนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลของ CH_4 ต่อ O_2 เป็น 1:1

ดังนั้น ถ้ามี CH_4 1.89 โมลจะเกิดแก๊ส CO_2 1.89 โมล

เนื่องจากสภาวะที่กำหนดไม่ได้เป็นสภาวะที่ STP ดังนั้น การคำนวณปริมาตรของ CO_2 จึงต้องอาศัยสมการแก๊สอุดมคติ

n = 0.189 mol

T = 125°C+273 = 398 K

P = 2.50 atm

จากสมการแก๊สอุดมคติ (PV=nRT)

$$V = \frac{(0.189\ \text{mol})(0.082\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(398\ \text{K})}{2.50\ \text{atm}} = 2.47\ \text{L}$$

ดังนั้น ปริมาตรแก๊ส CO_2 เท่ากับ 2.47 ลิตร

ความสัมพันธ์ระหว่างสมการแก๊สอุดมคติกับมวลโมเลกุลและความหนาแน่นของแก๊ส

สมการแก๊สอุดมคติสามารถคำนวณเกี่ยวกับมวลโมเลกุลและความหนาแน่นของแก๊สได้ ตามความสัมพันธ์ดังนี้

จากความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโมลกับน้ำหนัก คือ $n = \frac{g}{M}$ แทนลงในสมการ (5.30) จะได้

$$PV = \left(\frac{g}{M}\right)RT \qquad \text{.....(5.32)}$$

เพราะฉะนั้น

$$M = \left(\frac{g}{V}\right)\left(\frac{RT}{P}\right) \qquad \text{.....(5.33)}$$

จากความสัมพันธ์ความหนาแน่น (d) คืออัตราส่วนระหว่างน้ำหนัก (g) ต่อปริมาตร (V) คือ $d = \frac{g}{V}$ แทนค่าลงในสมการ (5.33) จะได้สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมวลโมเลกุลกับความหนาแน่นของแก๊ส ดังนี้

$$M = \frac{dRT}{P} \qquad \text{.....(5.34)}$$

หรือ $$d = M\left(\frac{P}{RT}\right) \qquad \text{.....(5.35)}$$

เมื่อ g = น้ำหนักของแก๊ส (g)

M = มวลโมเลกุลของแก๊ส (g/mol)

d = ความหนาแน่นของแก๊ส (g/mL)

<u>ตัวอย่าง 5.12</u> แก๊สชนิดหนึ่งมีความหนาแน่น 1.95 g/L ที่ 1.50 atm 27°C จงคำนวณมวลโมเลกุล

<u>วิธีคิด</u> จากสมการ (5.34) $M = \frac{dRT}{P}$

d = 1.95 g/L

T = 27°C+273 = 300 K

P = 1.50 atm

$$M = \frac{(1.95\ \text{g/L})(0.082\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(300\ \text{K})}{1.50\ \text{atm}} = 32.0\ \text{g/mol}$$

ดังนั้น แก๊สชนิดนี้มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 32.0 g/mol

ความดันย่อยของแก๊สผสม

การศึกษาพฤติกรรมเกี่ยวกับความดันของแก๊สผสม กล่าวคือ ถ้านำแก๊สสองชนิดหรือมากกว่าสองชนิดขึ้นไปมาผสมกัน โดยแก๊สเหล่านั้นต้องไม่ทำปฏิกิริยากัน ในปี ค.ศ.1801 ดอลตัน (John Dalton) พบว่า “ความดันรวมของแก๊สผสมจะเท่ากับผลรวมของความดันย่อยของแก๊สแต่ละชนิดที่ผสมกัน” เรียกกฎนี้ว่า กฎความดันย่อยของดอลตัน (Dalton’s law of partial pressure)

จากกฎความดันย่อยของดอลตัน ความดันแก๊สในแก๊สผสม มี 2 ประเภท คือ

ความดันรวม (total pressure) คือความดันทั้งหมดที่วัดได้หลังจากที่แก๊สสองชนิดหรือมากกว่าผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน

ความดันย่อย (partial pressure) คือความดันของแก๊สแต่ละชนิดที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในแก๊สผสม

กฎความดันย่อยของดอลตัน เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$P_{total} = P_A + P_B + P_C + \ldots \qquad \ldots\ldots(5.36)$$

เมื่อ P_{total} = ความดันรวม

P_A, P_B และ P_C = ความดันย่อยของแก๊ส A, B และ C ในแก๊สผสม ตามลำดับ

การหาความดันย่อยของแก๊สผสม สามารถทำได้ 2 วิธีดังนี้

<u>วิธีที่ 1</u> ใช้สมการแก๊สอุดมคติ

เมื่อทราบจำนวนโมล ปริมาตร และอุณหภูมิของแก๊สผสมนั้น ๆ สามารถคำนวณหาความดันย่อยของแก๊สแต่ละชนิดได้จากสมการแก๊สอุดมคติ (PV=nRT) ดังนี้

ความดันของแก๊ส A $\quad P_A = n_A \dfrac{RT}{V}$

ทำนองเดียวกัน ความดันของแก๊ส B และแก๊ส C คือ $P_B = n_B \dfrac{RT}{V}$ และ $P_C = n_C \dfrac{RT}{V}$ ตามลำดับ

จากสมการ (5.36)

$$P_{total} = n_A \frac{RT}{V} + n_B \frac{RT}{V} + n_C \frac{RT}{V} + \ldots$$

$$P_{total} = (n_A + n_B + n_C + \ldots)\frac{RT}{V}$$

$$P_{total} = n_t \frac{RT}{V} \qquad \ldots\ldots(5.37)$$

เมื่อ P_{total} = ความดันรวม

n_t = จำนวนโมลรวม ($n_A + n_B + n_C + \ldots$)

<u>ตัวอย่าง 5.13</u> ถังแก๊สประดาน้ำขนาดความจุ 5.0 L บรรจุแก๊สผสมระหว่าง O_2 ปริมาตร 46 L กับแก๊ส He ปริมาตร 12 L ที่ 25°C ที่ความดันบรรยากาศ คำนวณความดันย่อยของแก๊สแต่ละชนิด และความดันรวมของแก๊สผสมในถัง

<u>วิธีคิด</u> ความดันรวม หาได้จากสมการ (5.37) $P_{total} = n_t \frac{RT}{V}$

จะต้องหาจำนวนโมล O_2 และ He ที่ใช้ผสมในถังแก๊สนี้ โดยใช้สมการแก๊สอุดมคติ $n = \frac{PV}{RT}$

$$n_{O_2} = \frac{(1\text{ atm})(46\text{ L})}{(0.082\text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(298\text{ K})} = 1.9\text{ mol } O_2$$

$$n_{He} = \frac{(1\text{ atm})(12\text{ L})}{(0.082\text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(298\text{ K})} = 0.49\text{ mol He}$$

ดังนั้น ความดันรวมของแก๊ส หาได้จากสมการ (5.37)

$$P_{total} = (n_{O_2} + n_{He})\left(\frac{RT}{V}\right)$$

$$P_{total} = (1.9\text{ mol } O_2 + 0.49\text{ mol He})\left(\frac{(0.082\text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(298\text{ K})}{5.0\text{ L}}\right) = 11.7\text{ atm}$$

ดังนั้น ความดันรวมเท่ากับ 11.7 atm

หรืออาจคำนวณได้จากสมการ (5.36) โดยต้องหาความดันย่อยของ O_2 และ He จากสมการแก๊สอุดมคติ (PV=nRT) จะได้

$$P_{O_2} = \frac{(1.9\text{ mol})(0.082\text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(298\text{ K})}{5.0\text{ L}} = 9.3\text{ atm } O_2$$

$$P_{He} = \frac{(0.49\text{ mol})(0.082\text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(298\text{ K})}{5.0\text{ L}} = 2.4\text{ atm He}$$

ดังนั้น $P_{total} = P_{O_2} + P_{He}$

$= 9.3 + 2.4 = 11.7$ atm

<u>วิธีที่ 2</u> ใช้ความสัมพันธ์เศษส่วนโมลของแก๊สผสม

ถ้าทราบจำนวนโมลหรือปริมาณแก๊สเป็นกรัมและความดันรวม สามารถคำนวณความดันย่อยของแก๊สแต่ละชนิด

$$P_A = X_A(P_{total}) \qquad \text{.....(5.38)}$$

เมื่อ P_A = ความดันย่อยของแก๊ส A

X_A = เศษส่วนโมลของแก๊ส A

P_{total} = ความดันรวม

เศษส่วนโมลของแก๊ส คืออัตราส่วนจำนวนโมลของแก๊สชนิดหนึ่งต่อจำนวนโมลทั้งหมดของแก๊สผสม

$$\text{เศษส่วนโมลของแก๊ส A} = \frac{\text{จำนวนโมลของแก๊ส A}}{\text{จำนวนโมลทั้งหมด}} \qquad \text{.....(5.39)}$$

ตัวอย่าง 5.14 คำนวณความดันย่อยของแก๊สผสมระหว่างแก๊ส F_2 50.0 g แก๊ส O_2 80.0 g และแก๊ส N_2 60.0 g ที่มีความดันรวมเท่ากับ 750 torr

วิธีคิด ความดันย่อยในกรณีนี้ไม่สามารถหาได้จากสมการแก๊สอุดมคติ และโจทย์กำหนดความดันรวม ดังนั้นความดันย่อยหาได้จากสมการ (5.38)

คำนวณจำนวนโมล

$$n_{F_2} = 50\,g\ F_2 \times \left(\frac{1\ mol\ F_2}{38.0\,g\ F_2}\right) = 1.31\ mol$$

$$n_{O_2} = 80\,g\ O_2 \times \left(\frac{1\ mol\ O_2}{32.0\,g\ O_2}\right) = 2.50\ mol$$

$$n_{N_2} = 60\,g\ N_2 \times \left(\frac{1\ mol\ N_2}{28.0\,g\ N_2}\right) = 2.14\ mol$$

จำนวนโมลรวม = 1.31 + 2.50 + 2.14 = 5.95 โมล

คำนวณเศษส่วนจำนวนโมลของแก๊สแต่ละชนิด

$$\text{เศษส่วนโมลของ } F_2 = \frac{1.31}{5.95} = 0.220$$

$$\text{เศษส่วนโมลของ } O_2 = \frac{2.50}{5.95} = 0.420$$

$$\text{เศษส่วนโมลของ } N_2 = \frac{2.14}{5.95} = 0.360$$

คำนวณความดันย่อยของแก๊สแต่ละชนิด จากสมการ (5.38) จะได้

P_{F_2} = 0.220 x 750 torr = 165 torr

P_{O_2} = 0.420 x 750 torr = 315 torr

P_{N_2} = 0.360 x 750 torr = 270 torr

กฎการแพร่ของแก๊ส

การแพร่ของแก๊ส (diffusion of gas) เป็นการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของแก๊สชนิดหนึ่งเคลื่อนที่กระจายออกไปจากบริเวณที่มีความหนาแน่นมากไปหาบริเวณที่มีความหนาแน่นน้อยกว่า โดยแก๊สจะกระจายตัวให้มีความเข้มข้นเฉลี่ยเท่า ๆ กันทุกบริเวณของภาชนะที่บรรจุ แก๊สนั้นจึงหยุดแพร่ แต่ยังคงมีการเคลื่อนที่โมเลกุลของแก๊สตลอดเวลา

ปี ค.ศ.1846 เกรแฮม (Thomas Graham) นักเคมีชาวสก๊อต พบว่าอัตราการแพร่ของแก๊สที่เบากว่า (แก๊สที่มีความหนาแน่นของโมเลกุลน้อยกว่า) จะแพร่ได้เร็วกว่าแก๊สที่หนักกว่า (แก๊สที่มีความหนาแน่นของโมเลกุลมากกว่า) เรียกว่า กฎการแพร่ของเกรแฮม (Graham's law of diffusion) กล่าวคือ เมื่อเปรียบเทียบอัตราการแพร่ของแก๊สสองชนิด ภายใต้ความดันและอุณหภูมิเดียวกัน พบว่า "อัตราการแพร่ของแก๊สหนึ่งๆ แปรผกผันกับรากที่สองของความหนาแน่นของโมเลกุลของแก๊สนั้นๆ"

$$R \propto \frac{1}{\sqrt{d}} \qquad \text{.....(5.40)}$$

$$R = \frac{k}{\sqrt{d}} \qquad \text{.....(5.41)}$$

เมื่อความหนาแน่นของโมเลกุลแก๊ส (d) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับมวลโมเลกุลของแก๊ส (M) สมการ (5.41) เขียนแสดงอัตราการแพร่ของแก๊สสัมพันธ์กับความหนาแน่นของโมเลกุลแก๊สและมวลโมเลกุลของแก๊ส ได้ดังนี้

$$R = \frac{k}{\sqrt{d}} = \frac{k}{\sqrt{M}} \qquad \text{.....(5.42)}$$

เมื่อ R = อัตราการแพร่ของแก๊ส
d = ความหนาแน่นของโมเลกุลแก๊ส
M = มวลโมเลกุลแก๊ส

เมื่อเปรียบเทียบแก๊สสองชนิด สมมติเป็นแก๊ส A กับแก๊ส B อัตราการแพร่ของแก๊สแต่ละชนิดตามสมการ (5.42) เขียนได้ดังนี้

แก๊ส A $\quad R_A = \frac{k}{\sqrt{d_A}} = \frac{k}{\sqrt{M_A}}$

แก๊ส B $\quad R_B = \frac{k}{\sqrt{d_B}} = \frac{k}{\sqrt{M_B}}$

เมื่อเปรียบเทียบอัตราการแพร่ของแก๊ส A ต่อแก๊ส B ได้ดังนี้

$$\frac{R_A}{R_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \qquad \text{.....(5.43)}$$

เมื่อ R_A และ R_B = อัตราการแพร่ของแก๊ส A และ B ตามลำดับ
d_A และ d_B = ความหนาแน่นของโมเลกุลแก๊ส A และ B ตามลำดับ
M_A และ M_B = มวลโมเลกุลของแก๊ส A และ B ตามลำดับ

จากอัตราการแพร่ของแก๊ส (R) แปรผกผันกับเวลา (t)

$$R \alpha \frac{1}{t} \qquad \text{.....(5.44)}$$

$$R = \frac{k}{t} \qquad \text{.....(5.45)}$$

$$Rt = k \qquad \text{.....(5.46)}$$

จากสมการ (5.46) ถ้าเปรียบเทียบระหว่าง แก๊ส A กับแก๊ส B จะได้

$$R_A t_A = R_B t_B \qquad \text{.....(5.47)}$$

$$\frac{R_A}{R_B} = \frac{t_B}{t_A} \qquad \text{.....(5.48)}$$

ถ้าเปรียบเทียบอัตราการแพร่ของแก๊สในรูปของระยะทาง (s) และเวลา (t)

จาก อัตราการแพร่ (R) = $\frac{\text{ระยะทาง (s)}}{\text{เวลา (t)}}$

ดังนั้น $R_A = \frac{s_A}{t_A}$ และ $R_B = \frac{s_B}{t_B}$ อัตราการแพร่ของแก๊ส A และแก๊ส B ในรูปของระยะทาง (s) และเวลา (t) เขียนได้เป็น

$$\frac{R_A}{R_B} = \left(\frac{s_A}{t_A}\right)\left(\frac{t_B}{s_B}\right) \qquad \text{.....(5.49)}$$

จากสมการ (5.43) และ (5.49) สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\frac{R_A}{R_B} = \left(\frac{s_A}{s_B}\right)\left(\frac{t_B}{t_A}\right) = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \qquad \text{.....(5.50)}$$

จากสมการ (5.50) ถ้าในกรณีที่การแพร่ของแก๊สมีระยะทางเท่ากัน ($s_A=s_B$) จะได้

$$\frac{R_A}{R_B} = \frac{t_B}{t_A} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}} \qquad \text{.....(5.51)}$$

จากสมการ (5.50) ในกรณีที่การแพร่ของแก๊สมีเวลาเท่ากัน ($t_A=t_B$) จะได้

$$\frac{R_A}{R_B} = \frac{s_A}{s_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}} \qquad \text{.....(5.52)}$$

ตัวอย่าง 5.15 คำนวณอัตราส่วนของอัตราการแพร่ของแก๊ส H_2 และ UF_6 ซึ่งเป็นแก๊สที่ใช้ในกระบวนการผลิตแท่งเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์

วิธีคิด จากสมการ (5.43) $$\frac{R_{H_2}}{R_{UF_6}} = \sqrt{\frac{M_{UF_6}}{M_{H_2}}}$$

M_{H_2} = มวลโมเลกุลของ H_2 = 2.00

M_{UF_6} = มวลโมเลกุลของ UF_6 = 352.0

$$\frac{R_{H_2}}{R_{UF_6}} = \sqrt{\frac{352.02}{2.016}} = 13.2$$

ดังนั้น อัตราการแพร่ของ H_2 จะมีอัตราการแพร่ได้เร็วกว่า UF_6 ประมาณ 13 เท่า

ตัวอย่าง 5.16 แก๊ส H_2 มีปริมาตร 1 L มีความหนาแน่น 0.09 g/L แพร่กระจายหมดในเวลา 1 นาที คำนวณหาเวลาที่แก๊ส NH_3 ซึ่งมีปริมาตร 1 L ความหนาแน่น 0.71 g/L แพร่กระจายได้ภาวะเดียวกัน

วิธีคิด จากสมการ (5.42) $$\frac{t_B}{t_A} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}}$$

$$\frac{t_{H_2}}{t_{NH_3}} = \sqrt{\frac{d_{H_2}}{d_{NH_3}}}$$

$$\frac{1}{t_{NH_3}} = \sqrt{\frac{0.09}{0.71}}$$

$$t_{NH_3} = 2.8 \text{ min}$$

ดังนั้น NH_3 ปริมาตร 1 ลิตร แพร่กระจายหมดในเวลา 2.8 นาที

5.1.2 ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส

ในปี ค.ศ.1738 แบร์นูลลี (Daniel Bernoulli) นักคณิตศาสตร์และฟิสิกส์ชาวสวิสได้เสนอทฤษฎีแนวคิดทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส เพื่อใช้อธิบายกฎของบอยล์โดยอาศัยการเคลื่อนที่ของโมเลกุลแก๊ส จึงถือได้ว่า แบร์นูลลีเป็นบิดาของทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส

ในศตวรรษที่ 19 โบลต์ซมันน์ (Ludwig Eduard Boltzmann) และ แมกซ์เวลล์ (James Clerk Maxwell) พบว่าสมบัติทางกายภาพของแก๊สอธิบายได้จากการเคลื่อนที่ของแต่ละโมเลกุลของแก๊สเหล่านั้น ทฤษฎีสำคัญที่ใช้อธิบายพฤติกรรมของแก๊ส เรียกว่า ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส

ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส คือทฤษฎีเพื่อใช้อธิบายพฤติกรรมของแก๊สโดยการใช้แบบจำลองหรือทฤษฎีในระดับจุลภาค กล่าวคือ เป็นการศึกษาโมเลกุลของแก๊สเพียงหนึ่งหรือสองโมเลกุลเพื่อเป็นตัวแทนของโมเลกุลล้านๆ โมเลกุลในระดับมหภาค

ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส มีแนวคิดที่สำคัญคือ อนุภาคของแก๊สมีการเคลื่อนที่อยู่ตลอดเวลา เมื่อแก๊สมีการเคลื่อนที่ย่อมมีพลังงานจลน์ในโมเลกุลด้วย การศึกษาทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊สอาศัยสมมติฐานดังนี้

1) แก๊สประกอบด้วยอนุภาคจำนวนมากที่มีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับขนาดภาชนะที่บรรจุ จนถือได้ว่าอนุภาคของแก๊สไม่มีปริมาตร

2) โมเลกุลของแก๊สอยู่ห่างกันมาก ทำให้แรงดึงดูดและแรงผลักระหว่างโมเลกุลน้อยมาก จนถือได้ว่าไม่มีแรงกระทำต่อกัน

3) โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่อย่างรวดเร็วในแนวเส้นตรง จนกว่าจะมีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของแก๊ส หรือผนังภาชนะ โมเลกุลของแก๊สแต่ละโมเลกุลมีการเคลื่อนที่อย่างไร้ระเบียบ ที่เรียกว่าการเคลื่อนที่แบบบราวน์เนียน (Brownian motion) คือ เปลี่ยนทิศทางการเคลื่อนที่ตลอดเวลา

4) โมเลกุลของแก๊สที่ชนกันเอง หรือชนกับผนังภาชนะจะเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่กันได้ แต่พลังงานรวมของระบบคงที่ การชนนี้เกิดขึ้นบ่อยครั้งจนทำให้การเคลื่อนที่ของแก๊สไม่เป็นระเบียบ ซึ่งการชนนี้เป็นแบบยืดหยุ่น (elastic) คือพลังงานรวมของแก๊สทั้งสองโมเลกุลที่เข้าชนกันไม่เปลี่ยนแปลง โมเลกุลหนึ่งสูญเสียพลังงานจลน์ไปเท่าใด อีกโมเลกุลจะรับพลังงานจลน์เพิ่มขึ้นเท่านั้น (แก๊ส 1 โมลที่ STP จะมีการชน 10^{30} ครั้งต่อวินาที โดยประมาณ) ถ้าสมมติว่าการชนไม่เป็นแบบยืดหยุ่น พลังงานจลน์รวมจะต้องลดลง โมเลกุลทั้งสองที่ชนกันจะสูญเสียพลังงานจลน์ไปเป็นพลังงานรูปอื่น ถ้าเป็นเช่นนั้นโมเลกุลของแก๊สย่อมจะเคลื่อนที่ช้าลงจนกระทั่งหยุดนิ่ง

5) แก๊สแต่ละโมเลกุลมีพลังงานจลน์ต่างกัน แต่พลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลทั้งหมดเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ของแก๊ส ($KE \propto T$) และพลังงานจลน์เฉลี่ยของแก๊สใดๆ จะเท่ากันที่อุณหภูมิเดียวกัน

พลังงานจลน์เฉลี่ย (KE) ของโมเลกุล มีความสัมพันธ์กับมวลโมเลกุลและความเร็ว ดังสมการ

$$KE = \frac{1}{2}m\overline{V}^2 \qquad \text{.....(5.53)}$$

เมื่อ KE = พลังงานจลน์เฉลี่ย

m = มวลโมเลกุลของแก๊ส

$\overline{V}^2$ = ความเร็วกำลังสองเฉลี่ย

พลังงานจลน์เฉลี่ยของแก๊สใดๆ จะเท่ากันที่อุณหภูมิเดียวกัน ดังนั้น ถ้าเปรียบเทียบแก๊ส 2 ชนิด คือ แก๊ส A และแก๊ส B พลังงานจลน์เฉลี่ยของแก๊สเขียนได้ดังนี้

$$KE_A = KE_B \qquad \text{.....(5.54)}$$

$$\frac{1}{2}m_A\overline{V}_A^2 = \frac{1}{2}m_B\overline{V}_B^2 \qquad \text{.....(5.55)}$$

จากสมการ (5.55) เขียนสมการในรูปเปรียบเทียบน้ำหนักของแก๊ส A และแก๊ส B ได้ดังนี้

$$\frac{V_A^2}{V_B^2} = \frac{m_B}{m_A} \qquad \text{.....(5.56)}$$

จากสมการ (5.56) เมื่อน้ำหนักของแก๊ส (m) แปรผันกับมวลโมเลกุลของแก๊ส (M)

$$\frac{V_A^2}{V_B^2} = \frac{M_B}{M_A} \qquad \text{.....(5.57)}$$

เนื่องจากมวลโมเลกุลของแก๊สเป็นสัดส่วนโดยตรงกับน้ำหนักแก๊ส สมการ (5.57) เขียนได้ดังนี้

$$\frac{\overline{V}_A}{\overline{V}_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \qquad \text{.....(5.58)}$$

เมื่อ $\overline{V}_A$ และ $\overline{V}_B$ = ความเร็วของโมเลกุลแก๊ส A และ B ตามลำดับ

m_A และ m_B = น้ำหนักของแก๊ส A และ B ตามลำดับ

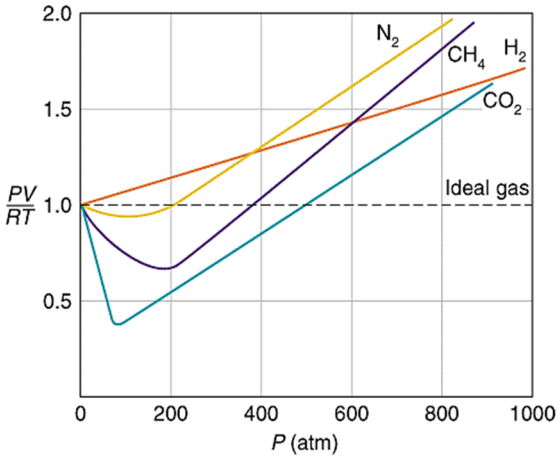
M_A และ M_B = มวลโมเลกุลของแก๊ส A และ B ตามลำดับ

ดังนั้น สมการ (5.57) สอดคล้องกับกฎการแพร่ของเกรแฮม เมื่อเปรียบเทียบกับสมการ (5.43) จะได้ว่าอัตราการแพร่ของโมเลกุลแก๊สเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเร็วของโมเลกุลแก๊ส

5.1.3 พฤติกรรมของแก๊สจริง

แก๊สจริง (real gas) คือแก๊สในธรรมชาติเกือบทั้งหมด แก๊สจริงมีพฤติกรรมไม่สอดคล้องตรงกับสมการของแก๊สอุดมคติ (ยกเว้นแก๊สมีสกุลบางชนิด) แก๊สที่มีอยู่จริงตามธรรมชาติมีหลายชนิด บางชนิดเป็นประโยชน์ต่อสิ่งมีชีวิต แต่บางชนิดเป็นพิษต่อมนุษย์

จากสมการแก๊สอุดมคติ PV=nRT ถ้าใช้แก๊สอุดมคติ จำนวนโมลเท่ากับ 1 โมล จะได้ค่า PV/RT จะเท่ากับ 1 เสมอ ไม่ว่าความดันของแก๊สจะเป็นเท่าใดก็ตาม ค่าอัตราส่วน PV/RT เรียกว่า ค่าแฟกเตอร์การอัดของแก๊ส (compressibility factor) สำหรับแก๊สจริงจะมีพฤติกรรมเช่นเดียวกับแก๊สอุดมคติได้ที่ความดันต่ำมากๆ และอุณหภูมิสูงเท่านั้น เพราะเมื่อความดันเพิ่มขึ้นจะมีพฤติกรรมที่เบี่ยงเบนไปจากแก๊สอุดมคติอย่างมาก ดังนั้น แก๊สจริงจำนวน 1 โมลเท่ากันเมื่อมีความดันสูงขึ้น ค่า PV/RT จะไม่เท่ากับ 1 และจะแตกต่างกันไปตามแต่ชนิดของแก๊ส จากการติดตามสมบัติต่างๆ ของแก๊สที่วัดได้จากการทดลอง ได้แก่ P, T, V และ n จะพบว่าค่า PV/RT ของแก๊สจริงขึ้นกับความดัน ซึ่งถ้าเขียนกราฟระหว่าง PV/RT กับ P จะได้กราฟดังภาพที่ 5.9 ซึ่งในกรณีของแก๊สอุดมคติ (เส้นประ) ค่า PV/RT จะคงที่เท่ากับ 1 เสมอ เส้นประที่ปรากฏมีความชันเป็นศูนย์ทุกช่วงความดัน

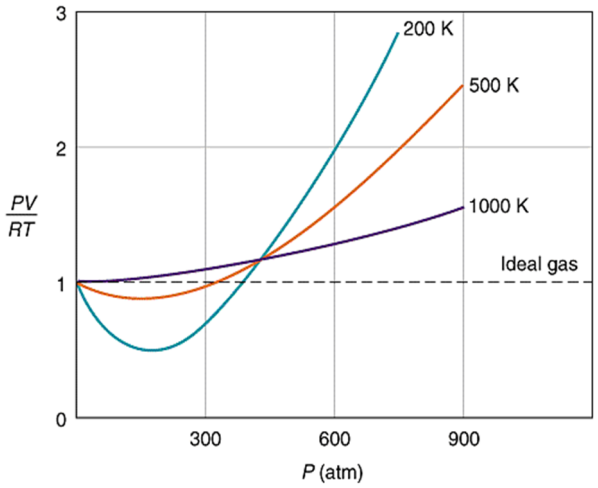


ภาพที่ 5.9 กราฟระหว่าง PV/RT กับ P ของแก๊สจริงบางชนิด
ที่มา: Brown et al. Chemistry. 2009. p421

แก๊สจริง 4 ชนิดคือ N_2, H_2, CH_4 และ CO_2 ที่อุณหภูมิ 0°C ถ้าแก๊สเหล่านี้ประพฤติตนเช่นเดียวกับแก๊สอุดมคติ เส้นกราฟจะเป็นเส้นตรงเหมือนเส้นประ แต่จากการทดลองพบว่าแก๊สทุกชนิดไม่เป็นเช่นนั้น จากกราฟภาพที่ 5.9 ในช่วงความดันน้อยๆ (<1atm) แก๊สเหล่านี้มีค่า PV/RT ใกล้เคียง

กับ 1 นั่นคือ ผลคูณของ PV ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก แต่เมื่อความดันสูงขึ้น จะเกิดการเบี่ยงเบนไปเรื่อย ๆ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสามารถเกิดขึ้นได้เมื่อโมเลกุลอยู่ใกล้กันมากขึ้น ที่ความดันสูง ๆ แก๊สจะมีความหนาแน่นสูงขึ้นและโมเลกุลอยู่ใกล้ชิดกันมากขึ้น

แรงระหว่างโมเลกุลจึงมีผลต่อพฤติกรรมของแก๊สจริง ช่วงความดันระหว่าง 1-200 atm แก๊ส N_2 มีค่า PV/RT น้อยกว่า 1 หลังจากนั้นจะมีค่า PV/RT มากกว่า 1 และเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามความดันที่เพิ่มขึ้น ส่วน CH_4 ในช่วงความดัน 1-200 atm ค่า PV/RT จะลดลงแล้วค่อย ๆ เพิ่มขึ้นมากกว่าหนึ่งที่ความดันประมาณ 400 atm และ CO_2 มีลักษณะคล้ายกับ CH_4 แต่ค่า PV/RT ของ CO_2 จะลดลงมากกว่าของ CH_4 แก๊สจริงทุกตัวจะมีแนวโน้มค่า PV/RT เพิ่มขึ้นและค่า PV/RT สูงกว่า 1 เมื่อความดันสูงมากขึ้นเรื่อย ๆ



ภาพที่ 5.10 กราฟระหว่าง PV/RT กับ P สำหรับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่าง ๆ
ที่มา: Brown et al. Chemistry. 2009. p421

จากการเขียนกราฟหาค่าของ PV/RT กับ P ของแก๊ส N_2 ที่อุณหภูมิใด ๆ (ดังภาพที่ 5.10) จะพบว่ายิ่งอุณหภูมิสูงขึ้น ค่าของ PV/RT ของ N_2 จะมีค่าเข้าใกล้แก๊สอุดมคติมากขึ้น ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า เมื่อความดันยิ่งต่ำและอุณหภูมิยิ่งสูง แก๊สจริงจะมีพฤติกรรมใกล้เคียงกับแก๊สอุดมคติ

พฤติกรรมของแก๊สจริงที่เบี่ยงเบนไปจากแก๊สอุดมคติเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่เรียกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals force) โดยนักฟิสิกส์ชาวเนเธอร์แลนด์ชื่อ วาลส์ (Johannes Diderik van der Waals, ค.ศ.1873) ได้ศึกษาความสัมพันธ์เพื่ออธิบายพฤติกรรมของแก๊สจริง โดยอาศัยสมการของแก๊สอุดมคติ

สมการแวนเดอร์วาลส์ เขียนได้เป็น

$$P = \frac{nRT}{(V - nb)} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \qquad \text{.....(5.59)}$$

หรือ

$$\left[P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right](V - nb) = nRT \qquad \text{.....(5.60)}$$

เมื่อ P = ความดันแก๊ส (atm)
V = ปริมาตรแก๊ส (L)
T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

n = จำนวนโมลของแก๊ส (mol)

a และ b = ค่าคงที่แวนเดอร์วาลส์ (ซึ่งเป็นค่าคงที่เฉพาะสำหรับแก๊สแต่ละชนิด ตารางที่ 5.2)

ตารางที่ 5.2 ค่าคงที่แวนเดอร์วาลส์ของแก๊สจริง

แก๊ส	a (atm L^2/mol^2)	b (L/mol)
He	0.034	0.02370
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_2O	5.46	0.0305

ที่มา: ดัดแปลงจาก Brown et al. Chemistry. 2009. p423

<u>ตัวอย่าง 5.17</u> แก๊สมีเทน (CH_4) 5,000 โมลในภาชนะ 1,000 L ที่ 25°C ทำให้ร้อนถึง 1,000°C ความดันแก๊ส CH_4 นี้เป็นเท่าใด ถ้าสมมติให้แก๊ส CH_4 มีพฤติกรรมเป็นแบบ ก) แวนเดอร์วาลส์ และ ข) แก๊สอุดมคติ

<u>วิธีคิด</u> T = 1,000°C+273 =1,273 K

V = 1,000 L

n = 5,000 mol

R = 0.082 L·atm/K·mol

จากตารางที่ 5.2 a = 2.25 atm L^2/mol^2 และ b = 0.0428 L/mol

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

$$P = \frac{(5{,}000\ \text{mol})(0.082\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(1{,}273\ \text{K})}{[1{,}000\ \text{L} - (5{,}000\ \text{mol})(0.0428\ \text{L/mol})]} - (2.25\text{L}^2\ \text{atm/mol}^2)\left(\frac{5{,}000\ \text{mol}}{1{,}000\ \text{L}}\right)^2$$

$$= 608.1\ \text{atm}$$

ข) ถ้าแก๊ส CH_4 นี้มีพฤติกรรมแบบแก๊สอุดมคติ ความดันของแก๊สหาได้จาก $P = \frac{nRT}{V}$

$$P = \frac{(5{,}000\ \text{mol})(0.082\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(1{,}273\ \text{K})}{1{,}000\ \text{L}} = 522.3\ \text{atm}$$

5.2 ของแข็ง

ของแข็ง (solid) คือสสารที่อนุภาค (อะตอม ไอออน หรือโมเลกุล) เรียงตัวขึ้นเป็นผลึกของแข็งที่อยู่ในตำแหน่งที่แน่นอนและใกล้ชิดกันมาก จึงทำให้มีแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคสูง ทำให้ของแข็งมีสมบัติทางกายภาพหลายประการ เช่น

- มีรูปร่างแน่นอน (definite shape) ไม่ขึ้นกับภาชนะที่บรรจุ
- อนุภาคภายในไม่มีการเคลื่อนที่ แต่มีการสั่นได้ จึงทำให้ของแข็งมีพลังงานจลน์ต่ำมากเมื่อเทียบกับแก๊ส ของแข็งเมื่อได้รับความร้อนจะมีการขยายตัวเพียงเล็กน้อยเนื่องจากการสั่นของอนุภาค
- อัตราการแพร่ของของแข็งต่ำมาก (ช้ามาก) เมื่อเปรียบเทียบกับแก๊สหรือของเหลว
- ของแข็งบางชนิดเป็นตัวนำความร้อนและนำไฟฟ้า บางชนิดเป็นสารกึ่งตัวนำและบางชนิดเป็นฉนวน
- ของแข็งมีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูงกว่าของเหลวและแก๊ส
- สามารถตกเป็นผลึก ซึ่งผลึกที่ได้มีโครงสร้างที่เป็นรูปทรงเรขาคณิตที่แน่นอน เรียกว่า ของแข็งรูปผลึก ส่วนของแข็งที่ไม่มีโครงสร้างรูปทรงเรขาคณิตที่แน่นอน เรียกว่า ของแข็งอสัณฐาน

5.2.1 ประเภทของแข็ง

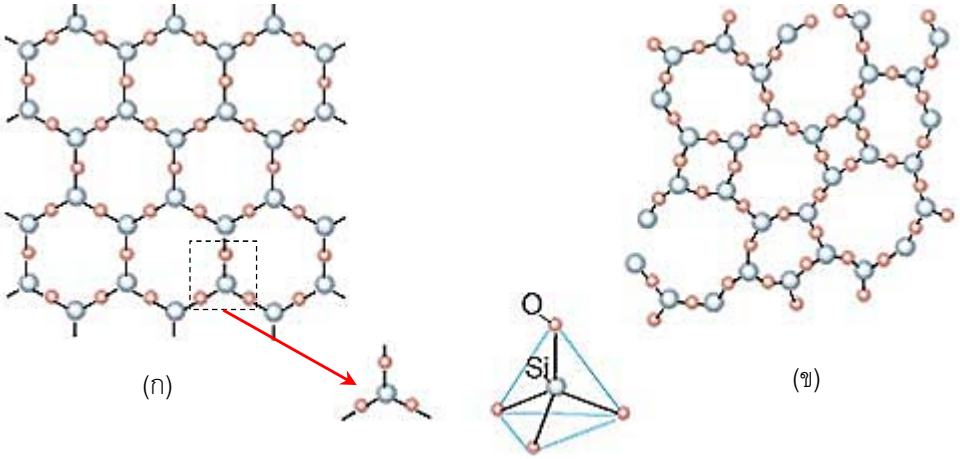
1) ผลึกของแข็ง (crystalline) คือของแข็งที่อนุภาค (อะตอม ไอออน หรือโมเลกุล) จัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบและมีรูปร่างผลึกเป็นทรงเรขาคณิต ของแข็งประเภทนี้มีสมบัติที่เด่นชัด เช่น มีผิวหน้าเรียบ มีมุมระหว่างผิวหน้าแน่นอน มีจุดหลอมเหลวอยู่ในช่วงแคบ ตัวอย่างผลึกของแข็ง เช่น เพชร ควอตซ์ ดังภาพที่ 5.11

แร่กาลีน่า (galena) ควอตซ์ (quartz) ไพไรต์ (pyrite)

ภาพที่ 5.11 ลักษณะผลึกของแข็ง

2) ของแข็งอสัณฐาน (amorphous) คือของแข็งที่ประกอบขึ้นด้วยอนุภาคที่จัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ถ้าของเหลวเย็นตัวเป็นของแข็งอย่างรวดเร็ว อนุภาค (อะตอมหรือโมเลกุล) ไม่มีเวลาพอที่จัดเรียงตัวในตำแหน่งที่พอเหมาะ จึงมีลักษณะคือ ไม่มีรูปทรงเรขาคณิต ผิวหน้าไม่เรียบ มีมุมที่ไม่แน่นอน จุดหลอมเหลวอยู่ในช่วงกว้าง ทำให้จุดหลอมเหลวไม่เด่นชัด ตัวอย่างของแข็งอสัณฐาน เช่น แก้ว ยาง และพลาสติก

แก้วเป็นผลิตภัณฑ์ใสที่ได้จากการหลอมสารประกอบอนินทรีย์ ซึ่งเมื่อเย็นจะเข้าสู่สถานะของแข็งโดยที่ไม่มีการตกผลึก ในบางครั้งแก้วประพฤติตัวคล้ายของเหลวมากกว่าของแข็ง แก้วที่ใช้ทั่วไปมีมากกว่า 800 ชนิด ภาพที่ 5.12 แสดงโครงสร้าง 2 มิติของผลึกของแข็งควอตซ์และแก้วที่ไม่เป็นรูปผลึก โดยทั้งคู่มีอะตอม Si และ O เป็นองค์ประกอบเหมือนกัน แต่แตกต่างกันในการเรียงตัว



ภาพที่ 5.12 โครงสร้าง 2 มิติ (ก) ผลึกของแข็งควอตซ์ และ (ข) แก้วที่ไม่เป็นรูปผลึก
ที่มา: Brown et al. Chemistry. 2009. p459

จากโครงสร้าง 2 มิติ ในภาพที่ 5.12 วงกลมใหญ่ คือธาตุ Si ในโครงร่าง 3 มิติและ Si จะพันธะกับ O 4 อะตอม รูปร่างเป็นแบบเททระฮีดรัล แก้วมีสีต่าง ๆ ได้เนื่องจากมีโลหะออกไซด์ปนอยู่ด้วย เช่น

แก้วมีสีเขียว มีเหล็ก(III) ออกไซด์ (Fe_2O_3) หรือทองแดง(II) ออกไซด์ (CuO)
แก้วมีสีเหลือง มียูเรเนียม(IV) ออกไซด์ (UO_2)
แก้วสีน้ำเงิน มีโคบอลต์(II) ออกไซด์ (CoO) และทองแดง(II) ออกไซด์ (CuO)
แก้วสีแดง มีอนุภาคขนาดเล็กของทองคำและทองแดง

ตารางที่ 5.3 องค์ประกอบและสมบัติของแก้วที่ไม่เป็นรูปผลึก

ชนิดแก้ว	องค์ประกอบ	สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์
แก้วควอตซ์บริสุทธิ์	100% SiO_2	ขยายตัวด้วยความร้อนได้น้อย ยอมให้แสงผ่านได้ทุกความยาวคลื่น ใช้ในงานวิจัยเกี่ยวกับแสง
แก้วไพเร็กซ์	60-80% SiO_2 10-25% B_2O_3 Al_2O_3 (เล็กน้อย)	ขยายตัวด้วยความร้อนได้น้อย ยอมให้รังสีวิสิเบิลและอินฟาเรดผ่านได้ แต่รัง อัลตราไวโอเลตผ่านไม่ได้ ใช้ทำเครื่องแก้วในห้องทดลอง ภาชนะทำอาหาร
แก้วโซดาไลม์	75% SiO_2 15% Na_2O 10% CaO	แตกง่ายเมื่อร้อน ยอมให้รังสีวิสิเบิลผ่านได้ แต่ดูดกลืนรังอัลตราไวโอเลต ใช้ทำกระจก ขวด

ที่มา: ดัดแปลงจาก Chang and Goldby. Chemistry. 2013. p495

ชนิดของผลึกของแข็ง

โครงสร้างและสมบัติของผลึกของแข็งสามารถพิจารณาได้จากชนิดของแรงที่ยึดเหนี่ยวอนุภาคต่าง ๆ ในผลึก ชนิดของผลึกของแข็งแบ่งตามแรงที่ยึดเหนี่ยวอนุภาคออกเป็น 4 ชนิดคือ

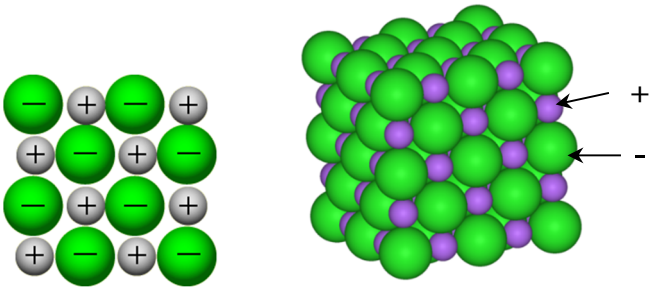
1) ผลึกไอออนิก

ผลึกไอออนิก (ionic crystal) เป็นผลึกที่เกิดจากแคตไอออนและแอนไอออนเรียงตัวสลับกัน ทำให้ผลึกไอออนิกเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างประจุที่ต่างกันที่แข็งแรง เรียกแรงยึดเหนี่ยวระหว่างแคตไอออนกับแอนไอออนว่า แรงคูลอมบ์ (coulombic force)

ผลึกไอออนิกจึงมีพลังงานแลตทิซสูง ลักษณะเฉพาะที่สำคัญของผลึกไอออนิก 2 ประการคือ

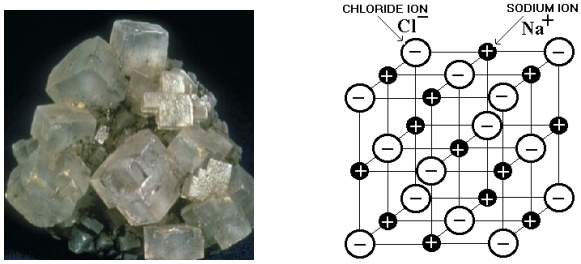
1.1) ผลึกไอออนิกประกอบด้วยแคตไอออนและแอนไอออนเรียงตัวสลับกัน (ภาพที่ 5.13)

1.2) แอนไอออนและแคตไอออนมีขนาดต่างกัน (แอนไอออนมีขนาดใหญ่กว่าแคตไอออน)



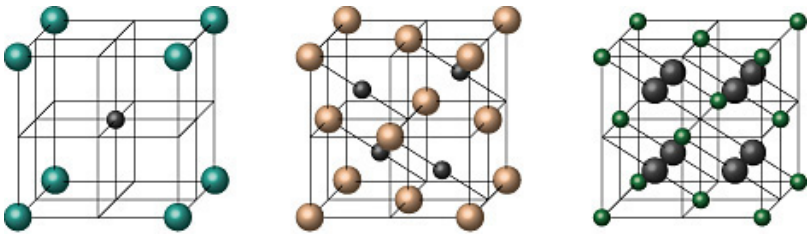
ภาพที่ 5.13 การเรียงตัวของผลึกไอออนิก

ตัวอย่างผลึกไอออนิกและโครงสร้างผลึกไอออนิกของ NaCl (ภาพที่ 5.14) และหน่วยเซลล์ของผลึกไอออนิกบางชนิด แสดงดังภาพที่ 5.15



(ก) (ข)

ภาพที่ 5.14 ผลึกของแข็ง NaCl (ก) ลักษณะผลึก และ (ข) การเรียงตัวของของโครงผลึก NaCl
ที่มา: ดัดแปลงจาก http://www.docbrown.info/page04/4_72bond2.htm

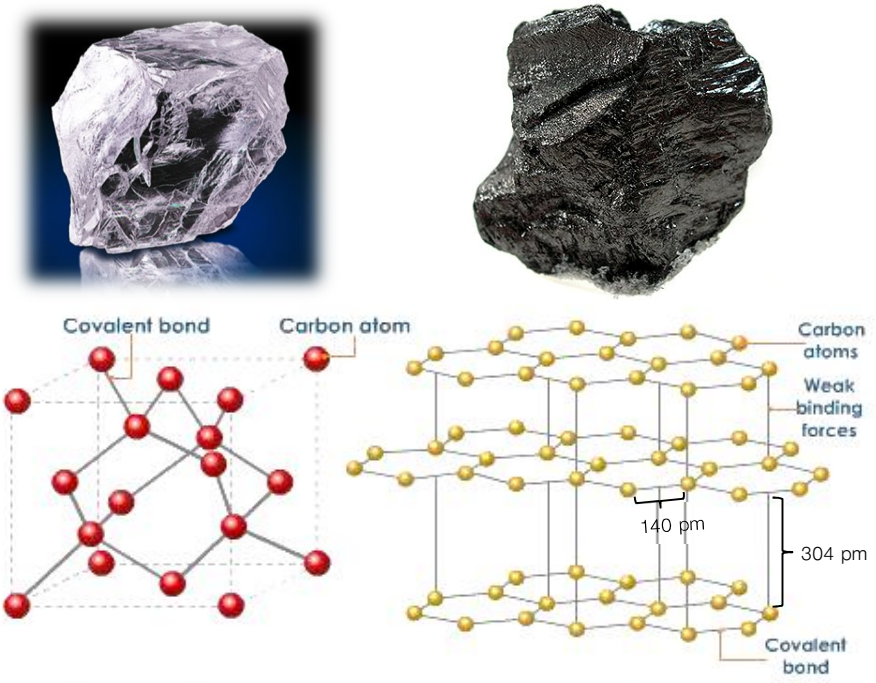


(ก) (ข) (ค)

ภาพที่ 5.15 หน่วยเซลล์โครงสร้างผลึกของ (ก) CsCl (ข) ZnS และ (ค) CaF_2
ที่มา: http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/3082/3156196/blb1108.html

2) ผลึกโคเวเลนซ์

ผลึกโคเวเลนซ์ (covalent crystal) หรือผลึกร่างแห เป็นผลึกที่อะตอมยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโคเวเลนซ์ การใช้อิเล็กตรอนวงนอกสุดร่วมกันเกิดเป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล โดยอะตอมแต่ละอะตอมจะยึดเหนี่ยวกับอะตอมข้างเคียงด้วยพันธะโคเวเลนซ์ที่แข็งแรง ผลึกประเภทนี้มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดที่สูงมาก ตัวอย่างผลึกโคเวเลนซ์ เช่น เพชร (diamond) แกร์ไฟต์ (graphite) แร่ควอตซ์ (quartz) และ ซิลิคอนคาร์ไบด์ (silicon carbide) ภาพที่ 5.16 แสดงโครงสร้างผลึกโคเวเลนซ์ของเพชรและแกร์ไฟต์



ภาพที่ 5.16 โครงสร้างผลึกและการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนใน (ก) เพชร และ (ข) แกร์ไฟต์
ที่มา: ดัดแปลงจาก http://chemistry.tutorvista.com/organic-chemistry/carbon-compounds.html

ผลึกของแข็งที่ประกอบด้วยอะตอมของธาตุชนิดเดียวกันแต่การจัดเรียงตัวภายในโครงสร้างผลึกแตกต่างกันเรียกว่า อัญรูป โครงสร้างการจัดเรียงอะตอม C ในเพชรและแกร์ไฟต์แตกต่างกันเกิดเป็นอัญรูปที่สำคัญคือ

1) อัญรูปเพชร โดย C แต่ละอะตอมใช้เวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมดสร้างพันธะโคเวเลนซ์กับอะตอม C อีก 4 อะตอมที่อยู่ล้อมรอบ ความยาวพันธะระหว่าง C ทุกอะตอมเท่ากันหมดทุกทิศทางเท่ากับ 154 พิโกเมตร การจัดอะตอมในผลึกเพชรคล้ายตาข่ายโยงกันทั้ง 3 มิติ (three-dimensional network) ดังภาพที่ 5.16(ก) เป็นผลให้อะตอม C ยึดกันไว้แน่นจึงมีความแข็งมากที่สุด เพชรไม่นำไฟฟ้าเนื่องจากเวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้ง 4 ตัวเกิดพันธะโคเวเลนซ์ จึงไม่มีอิเล็กตรอนเหลือ

2) อัญรูปแกร์ไฟต์ อะตอม C จัดเรียงตัวเป็นชั้นๆ และสร้างพันธะโคเวเลนซ์ต่อกันเป็นวง วงละ 6 อะตอมต่อเนื่องกันอยู่ในภายในระนาบเดียวกัน พันธะระหว่างอะตอม C ที่อยู่ในชั้นเดียวกันมีความยาว 140 พิโกเมตร ส่วนอะตอม C ในแต่ละชั้นอยู่ห่างกัน 340 พิโกเมตร การจัดอะตอมเป็นโครงผลึกร่างตาข่าย ดังภาพที่ 5.16(ข) ส่งผลให้อะตอม C ยึดกันไว้แน่น ทำให้แกรไฟต์มีจุดหลอมเหลวและจุด

เดือดสูง อะตอม C ในโครงผลึกของแกร์ไฟต์มี 4 เวเลนซ์อิเล็กตรอน แต่ละอะตอมจะสร้างพันธะกับ C 3 อะตอมที่อยู่ใกล้เคียงกัน จึงเหลืออีก 1 อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่อิสระไปทั่วภายในชั้น ทำให้แกร์ไฟต์นำไฟฟ้าและนำความร้อนได้ดีเฉพาะภายในชั้นเดียวกัน ระหว่างชั้นของแกร์ไฟต์อะตอม C อยู่ห่างกัน 340 พิโกเมตร (เป็นระยะที่มากกว่าความยาวพันธะเดี่ยวระหว่าง C) อะตอม C ระหว่างชั้นไม่ได้สร้างพันธะโคเวเลนซ์ แต่ยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ที่แข็งแรงน้อยกว่าพันธะโคเวเลนซ์ในชั้นเดียวกัน อะตอม C ในแกร์ไฟต์จึงมีลักษณะซ้อนเป็นแผ่นและเลื่อนไถลไปตามชั้นได้ง่าย

ตารางที่ 5.4 สมบัติของเพชรและแกร์ไฟต์

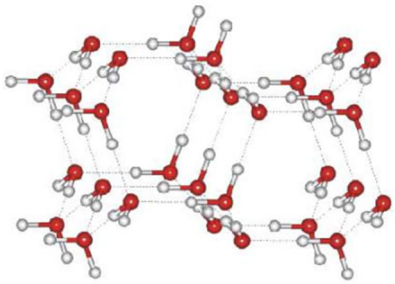
เพชร	**แกร์ไฟต์**
เกิดขึ้นเองในธรรมชาติ	เกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติและผลิตขึ้นมาได้
มีความแข็งมากที่สุด (ระดับ 10)	อ่อนและสัมผัสลื่น (ระดับความแข็งน้อยกว่า 1)
มีความหนาแน่นสูง (3.51 g/cm^3)	มีความหนาแน่นปานกลาง (2.27 g/cm^3)
จุดเดือดสูง (4,830°C)	ไม่แน่นอน
จุดหลอมเหลว (3,550°C)	ไม่แน่นอน
ยอมให้แสงผ่านได้และมีดัชนีหักเหสูง	สีดำและทึบแสง
ไม่นำความร้อนและไม่นำไฟฟ้า	นำความร้อนและนำไฟฟ้าดี
เผาไหม้ในอากาศที่ 900°C	เผาไหม้ในอากาศที่ 700-800°C
โครงผลึกเป็นออกตะฮีดรัล	โครงผลึกเป็นเฮกซะโกนัล

ที่มา: ดัดแปลงจาก Silberberg. Principle of General of Chemistry. 2013. p381

ควอตซ์ เป็นผลึกโคเวเลนซ์อีกประเภทหนึ่งที่เป็นแร่ซิลิคอนออกไซด์ (SiO_2) ดังภาพที่ 5.12(ก) ประกอบด้วย Si และ O ร้อยละ 46.7% และ O 53.3% ตามลำดับ ควอตซ์ละลายได้ในกรดเกลือ แร่ควอตซ์เกือบจะเป็นสารประกอบทางเคมีที่มีความบริสุทธิ์มากที่สุด แร่ควอตซ์แบ่งอย่างกว้างๆ ได้เป็น 2 พวก คือพวกที่เกิดเป็นผลึกหรือมีผลึกหยาบ (coarsely crystalline) และพวกที่เกิดเป็นผลึกละเอียดมาก มีขนาดเล็กมากจนมองด้วยตาเปล่าไม่เห็น (cryptocrystalline) แร่ควอตซ์นำไปใช้ประโยชน์ในลักษณะต่างๆ มากมาย เช่น ใช้เป็นรัตนชาติและหินประดับ ใช้ทำเครื่องมือวิทยาศาสตร์และเครื่องมือทางแสง ทำเลนส์และปริซึม เนื่องจากมีคุณสมบัติโปร่งใสยอมให้รังสีอินฟาเรดและอัลตราไวโอเลต (ยูวี) ผ่านได้ดี

3) ผลึกโมเลกุล

ผลึกโมเลกุล (molecular crystal) ประกอบขึ้นจากอนุภาคที่จุดแลตทิซอาจเป็นอะตอมหรือโมเลกุล แรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ประเภทแรงลอนดอน (London force) หรือแรงไดโพล-ไดโพล (dipole-dipole) หรือพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) อย่างใดอย่างหนึ่งขึ้นอยู่กับขั้วของโมเลกุล ผลึกชนิดนี้จึงมีจุดหลอมเหลวต่ำ ระเหยง่าย ความดันไอสูง ไม่นำไฟฟ้า ตัวอย่างผลึกโมเลกุล เช่น ของแข็งซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) เกิดจากแรงยึดเหนี่ยวแบบแรงไดโพล-ไดโพล หรือในกรณีของน้ำแข็ง (H_2O) เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลผ่านพันธะไฮโดรเจน ดังภาพที่ 5.17



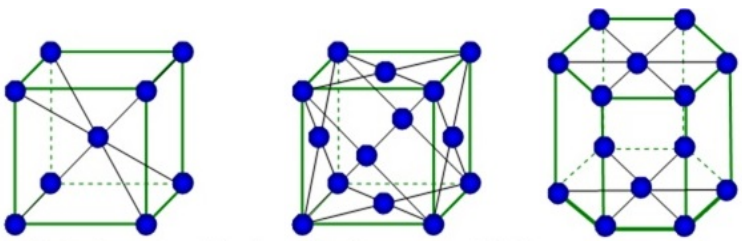
ภาพที่ 5.17 โครงสร้างผลึกของโมเลกุลน้ำแข็ง
ที่มา: http://io9.com/have-you-ever-seen-a-snowflake-blossom-1528622925

4) ผลึกโลหะ

ผลึกโลหะ (metallic crystal) เป็นผลึกที่อนุภาคที่จุดแลตทิซเป็นแคตไอออนของโลหะอยู่ล้อมรอบด้วยกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน แต่ละอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระทั่วบริเวณของโลหะ แรงยึดเหนี่ยวระหว่างแคตไอออนของอะตอมโลหะกับอิเล็กตรอนเกิดจากพันธะโลหะ ผลึกประเภทนี้มีความแข็งแรง จุดเดือดและจุดหลอมเหลวสูงมาก ตีเป็นแผ่น ดึงเป็นเส้น บิดงอได้ง่าย นำไฟฟ้าและนำความร้อนได้ดี แต่โลหะบางชนิดอาจมีสมบัติไม่สอดคล้องกับสมบัติข้างต้นทั้งหมด เช่นตะกั่วนำไฟฟ้าได้ไม่ดี หรือโลหะหมู่แอลคาไล (หมู่ 1A) และแอลคาไลน์เอิร์ท (หมู่ 2A) ค่อนข้างอ่อน มีจุดเดือด จุดหลอมเหลวต่ำ โลหะแต่ละชนิดมีโครงสร้างผลึกแตกต่างกันเฉพาะตัว เช่น เหล็ก (Fe), โครเมียม (Cr), ทองคำ (Au), เงิน (Ag), ไททาเนียม (Ti), สังกะสี (Zn), แมกนีเซียม (Mg) ตัวอย่างผลึกของโลหะ Cr, Au และ Mg แสดงดังภาพที่ 5.18 และหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกโลหะบางชนิด แสดงในภาพที่ 5.19

(ก) (ข) (ค)

ภาพที่ 5.18 ตัวอย่างผลึกโลหะ (ก) Cr (ข) Au และ (ค) Mg



(ก) Fe, V, Nb, Cr (ข) Al, Ni, Ag, Cu, Au (ค) Ti, Zn, Mg, Cd

ภาพที่ 5.19 หน่วยเซลล์ผลึกโลหะ (ก) ลูกบาศก์กลางตัว (ข) ลูกบาศก์กลางหน้า และ (ค) เฮกซะโกนัล
ที่มา: ดัดแปลงจาก http://apchemcyhs.wikispaces.com

ตารางที่ 5.5 ชนิดของผลึกและสมบัติทั่วไป

ชนิด	แรงที่ยึดเหนี่ยว	สมบัติ	ตัวอย่าง
ผลึกไอออนิก	แรงดึงดูดไฟฟ้าสถิต	แข็ง เปราะ จุดหลอมเหลวสูง, การนำไฟฟ้าและนำความร้อนต่ำ	NaCl, LiF, MgO, $CaCO_3$
ผลึกโคเวเลนซ์	พันธะโคเวเลนซ์	แข็ง จุดหลอมเหลวสูงการนำไฟฟ้าและนำความร้อนต่ำ	C (เพชร), SiO_2 (ควอตซ์)
ผลึกโมเลกุล	แรงลอนดอน แรงไดโพล-ไดโพล พันธะไฮโดรเจน	อ่อน จุดหลอมเหลวต่ำการนำไฟฟ้าและนำความร้อนต่ำ	Ar, CO_2, I_2, H_2O, $C_{12}H_{22}O_{11}$
ผลึกโลหะ	พันธะโลหะ	อ่อนถึงแข็ง จุดหลอมเหลวต่ำถึงสูง นำความร้อนและไฟฟ้าที่ดี	โลหะทั้งหมด เช่น Na, Mg, Fe, Cu

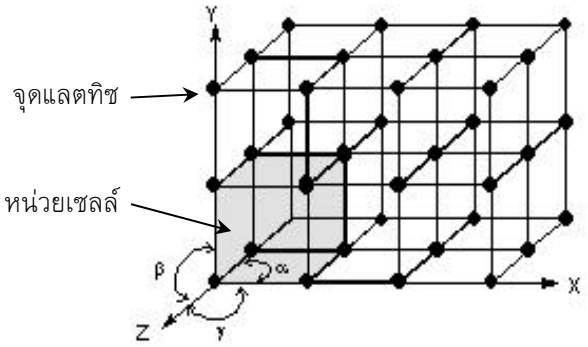
ที่มา: ดัดแปลงจาก Chang and Goldby. Chemistry. 2013. p493

5.2.2 ระบบผลึก

โครงสร้างผลึก (crystal structure)

โครงสร้างผลึกของแข็งเป็นการเรียงตัวของอนุภาค (อะตอม ไอออน หรือโมเลกุล) ที่เป็นระเบียบแบบแผนทางเรขาคณิตในโครงข่ายระบบสามมิติ ดังแสดงในภาพที่ 5.20 เพื่อให้สะดวกจึงใช้รูปทรงกลมแทนตำแหน่งอนุภาคในโครงสร้างผลึกซึ่งปรากฏเป็นจุดตัดบนโครงข่ายสามมิติ เรียกว่า จุดแลตทิซ (lattice point) ซึ่งแสดงถึงอะตอมของในโครงข่าย โดยที่แต่ละจุดแลตทิซจะมีสิ่งแวดล้อมในทุกทิศทางเหมือนกัน

โครงสร้างผลึกของแข็ง เรียกอีกอย่างว่า แลตทิซผลึก (crystal lattice)

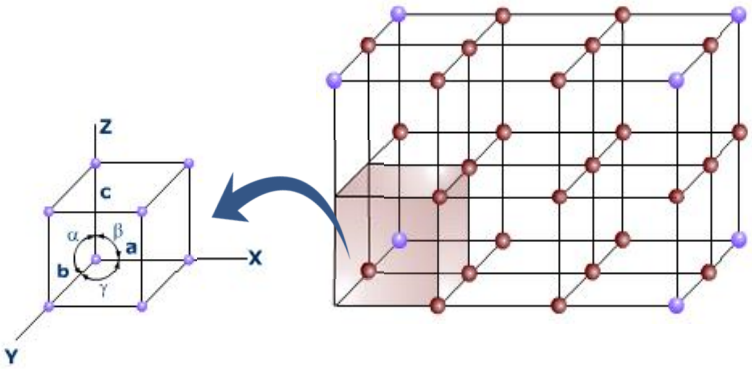


ภาพที่ 5.20 โครงสร้างผลึกของแข็ง

หน่วยเซลล์

หน่วยเซลล์ (unit cell) คือหน่วยโครงสร้างพื้นฐานที่เล็กที่สุดของแลตทิซผลึกที่แสดงให้เห็นลักษณะการจัดเรียงอนุภาคภายในผลึกอย่างสมบูรณ์ที่มีการจัดเรียงตัวซ้ำๆ กันทุกทิศทุกทาง ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า แลตทิซผลึกเกิดจากการนำหน่วยเซลล์มาเรียงต่อกัน โดยถือว่าทรงกลมที่อยู่ตรงหน้าหรือมุมของหน่วยเซลล์หนึ่งจะเป็นส่วนของอีกหน่วยเซลล์หนึ่งที่อยู่ติดกันด้วย ขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์

กำหนดด้วยแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) ที่กำหนดด้วยความยาวแต่ละด้านตามขอบ และกำหนดด้วยมุมของแกนในโครงสร้างสามมิติ ดังแสดงในภาพที่ 5.21



ภาพที่ 5.21 โครงสร้างผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์
ที่มา : http://www.ig.cas.cz/en/structure/departments/tectonics-and-geodynamics/ microstructural-analysis

แลตทิซพารามิเตอร์ (ภาพที่ 5.21) กำหนดด้วยความยาวตามขอบของด้านและมุมระหว่างด้านของหน่วยเซลล์ ความยาวด้านกำหนดตามความยาวของเวกเตอร์ตามแนวแกนทั้งสามแกนคือ x, y และ z กำหนดด้วยตัวอักษร a, b และ c ตามลำดับ ความยาวด้านกำหนดในหน่วยนาโนเมตร (nm) หรืออังสตรอม (Å, โดย 1 Å $=10^{-10}$ เมตร)

ส่วนมุมระหว่างเวกเตอร์ของความยาวด้านกำหนดด้วยตัวอักษร α, β และ γ โดยที่มุม α เป็นมุมระหว่างด้าน b กับ c มุม β เป็นมุมระหว่างด้าน a กับ c และมุม γ เป็นมุมระหว่างด้าน a กับ b

ในปี ค.ศ.1848 บราเว (Auguste Bravais) นักผลึกวิทยาชาวฝรั่งเศส ได้เสนอการจัดตำแหน่งของจุดแลตทิซแบบสามมิติในหน่วยเซลล์มาตรฐาน (standard unit cell) ทั้งหมด 7 ระบบ ดังตารางที่ 5.6 แต่เนื่องจากตำแหน่งทรงกลมอาจอยู่ได้ในตำแหน่งที่ต่างกัน 4 แบบของหน่วยเซลล์ คือ จุดแลตทิซอยู่ที่มุม (corner) จุดแลตทิซอยู่ที่ด้านหน้า (face) จุดแลตทิซที่กึ่งกลางตัว (center) และจุดแลตทิซอยู่ที่กลางปลาย (end) ดังนั้น จุดแลตทิซในหน่วยเซลล์จึงแบ่งได้เป็น 4 ประเภท คือ

1) แบบธรรมดา (simple) หรือพรีมิทีฟ (primitive) คือทรงกลมอยู่ที่มุม (corner)

2) แบบกลางตัว (body-centered) คือทรงกลมอยู่ที่มุมและกึ่งกลางตัว (center-centered)

3) แบบกลางหน้า (face-centered) คือทรงกลมอยู่ที่มุมและด้านหน้า (face-centered)

4) แบบกลางฐาน (base-centered) คือทรงกลมอยู่ที่มุมและกลางฐานบนและฐานล่าง (base-centered)

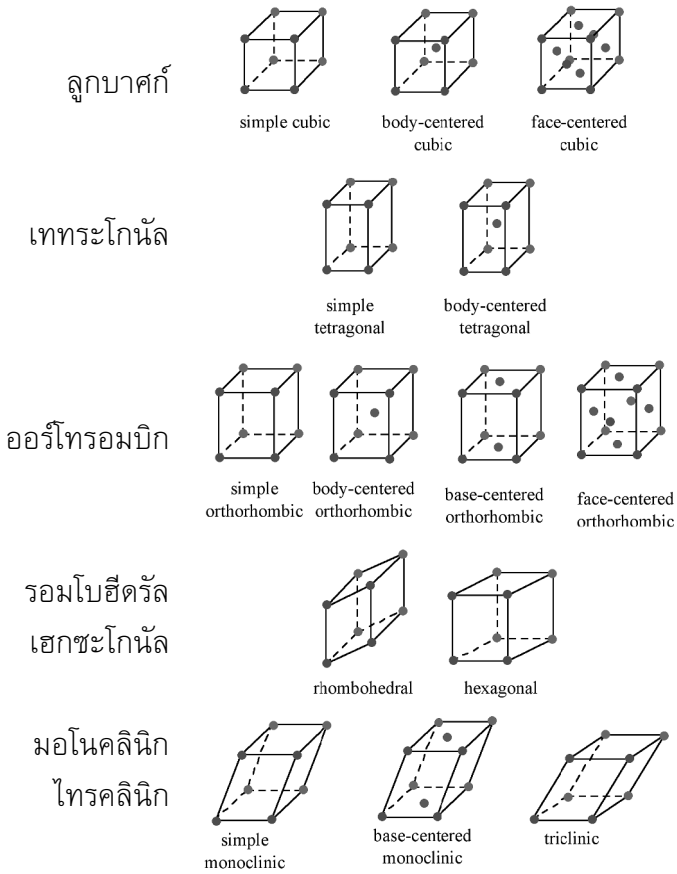
หน่วยเซลล์มาตรฐาน 7 ระบบ แบ่งออกเป็น 14 แบบ เรียกว่า แลตทิซบราเว (Bravais lattice) ดังแสดงในตารางที่ 5.6

เลขโคออร์ดิเนชัน

เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) คือจำนวนอะตอมที่ล้อมรอบอะตอมใดอะตอมหนึ่งที่ใกล้ชิดที่สุดด้วยระยะทางที่เท่ากัน ผลึกของแข็งที่มีเลขโคออร์ดิเนชันสูง จะมีความหนาแน่นมาก

ตารางที่ 5.6 หน่วยเซลล์มาตรฐาน 7 ระบบ และแลตทิซบราเว

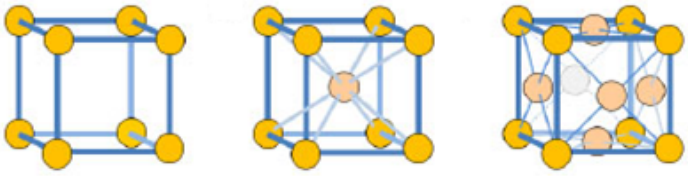
ระบบหน่วยเซลล์	ความยาวด้าน ; มุม	แลตทิซบราเว
ลูกบาศก์ (cubic)	a=b=c ; $\alpha=\beta=\gamma=90^{o}$	ธรรมดา (simple) กลางตัว (body-centered) กลางหน้า (face-centered)
เททระโกนัล (tetragonal)	a=b≠c ; $\alpha=\beta=\gamma=90^{o}$	ธรรมดา (simple) กลางตัว (body-centered)
ออร์โทรอมบิก (orthorhombic)	a≠b≠c ; $\alpha=\beta=\gamma=90^{o}$	ธรรมดา (simple) กลางตัว (body-centered) กลางหน้า (face-centered) กลางปลาย (base-centered)
รอมโบฮีดรัล (rhombohedral)	a=b=c ; $\alpha=\beta=\gamma\neq90^{o}$	ธรรมดา (simple)
เฮกซะโกนัล (hexaganal)	a=b≠c ; $\alpha=\beta=90^{o},\gamma=120^{o}$	ธรรมดา (simple)
มอโนคลินิก (monoclinic)	a≠b≠c ; $\alpha=\gamma=90^{o}\neq\beta$	ธรรมดา (simple) กลางปลาย (base-centered)
ไทรคลินิก (triclinic)	a≠b≠c ; $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^{o}$	ธรรมดา (simple)



ภาพที่ 5.22 แลตทิซบราเว 14 แบบ

ที่มา: ดัดแปลงจาก http://cnx.org/content/m16927/latest/

หน่วยเซลล์โครงสร้างผลึกระบบลูกบาศก์เป็นตัวอย่างโครงสร้างผลึกอย่างง่ายกว่าแบบอื่น ๆ เนื่องจากมีด้านทั้งสามด้านเท่ากัน หน่วยเซลล์ระบบลูกบาศก์มีแลตทิซบราเว 3 แบบ ดังภาพที่ 5.23



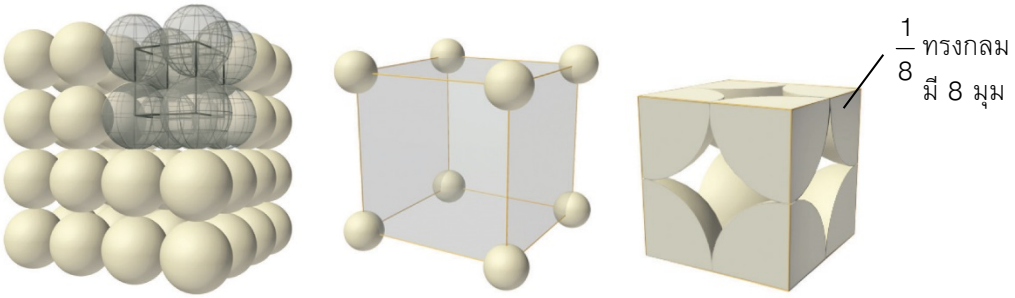
(ก) (ข) (ค)

ภาพที่ 5.23 แลตทิซบราเวของหน่วยเซลล์ระบบลูกบาศก์ (ก) ลูกบาศก์ธรรมดา (ข) ลูกบาศก์กลางตัว และ (ค) ลูกบาศก์กลางหน้า

ที่มา: ดัดแปลงจาก Averill. Principles of General Chemistry. 2012. (Online).

ลูกบาศก์ธรรมดา (simple cubic, sc) เป็นการเรียงตัวของทรงกลม (แทนอะตอม หรือไอออน หรือโมเลกุล) เป็นชั้น โดยแต่ละชั้นทรงกลมเรียงต่อกันที่จุดศูนย์กลางของแต่ละทรงกลมตรงกัน ดังภาพที่ 5.24(ก) ทรงกลมจะสัมผัสกับทรงกลม 4 ทรงกลมในชั้นเดียวกันและจะสัมผัสกับอีก 2 ทรงกลมของชั้นบนและชั้นล่าง หน่วยเซลล์จึงมีจุดแลตทิซ (หรืออนุภาค) เฉพาะตรงมุมของหน่วยเซลล์รวม 8 มุมโดยแต่ละมุมของหน่วยเซลล์มีลูกบาศก์ 8 ลูกมาติดกัน ดังภาพที่ 5.24(ข)

ดังนั้น หน่วยเซลล์แต่ละหน่วยจะได้เนื้อทรงกลมที่มุมเท่ากับ 1/8 ของทรงกลม จำนวนเนื้ออนุภาคทั้งหมดในหน่วยเซลล์จึงเท่ากับ 1 ทรงกลม (อนุภาค) ดังภาพที่ 5.24(ค) หน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์ธรรมดามีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 เพราะมีทรงกลมข้างเคียงมาสัมผัส 6 ทรงกลม



(ก) (ข) (ค)

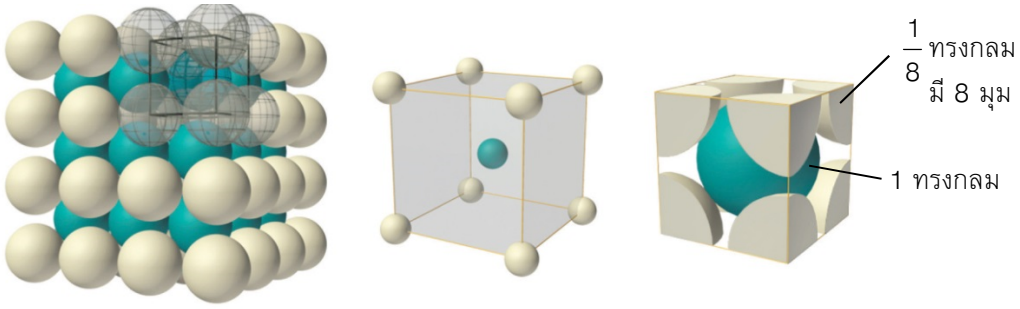
ภาพที่ 5.24 หน่วยเซลล์ลูกบาศก์ธรรมดา(ก) โครงสร้างผลึก (ข) หน่วยเซลล์ และ (ค) ปริมาณอนุภาคในหน่วยเซลล์

ที่มา: ดัดแปลงจาก Averill. Principles of General Chemistry. 2012. (Online).

ลูกบาศก์กลางตัว (body-centered cubic, bcc) การเรียงตัวของชั้นบนและชั้นล่างจะอยู่ตำแหน่งรูช่องว่างของทรงกลม 3 ทรงกลม ดังภาพที่ 5.25(ก) ดังนั้น หน่วยเซลล์จึงมีอนุภาคอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์และมีอีกหนึ่งอนุภาคอยู่ที่ตรงกลางของหน่วยเซลล์ โดยแต่ละมุมของหน่วยเซลล์มีลูกบาศก์ 8 ลูกมาสัมผัสกันเช่นกัน ดังภาพที่ 5.25(ข)

ดังนั้น หน่วยเซลล์แต่ละหน่วยจะได้เนื้อทรงกลมที่มุมเท่ากับ 1/8 ของทรงกลม จำนวนเนื้ออนุภาคใน 8 มุมของหน่วยเซลล์เท่ากับ 1 ทรงกลม รวมอีก 1 อนุภาคอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์ทำให้จำนวน

เนื้ออนุภาคทั้งหมดในหน่วยเซลล์จึงเท่ากับ 2 ทรงกลม (อนุภาค) ดังภาพที่ 5.25(ค) หน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์กลางตัว มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 8 เพราะมีทรงกลมข้างเคียงมาสัมผัสด้านบนและด้านล่างอย่างละ 4 ทรงกลม

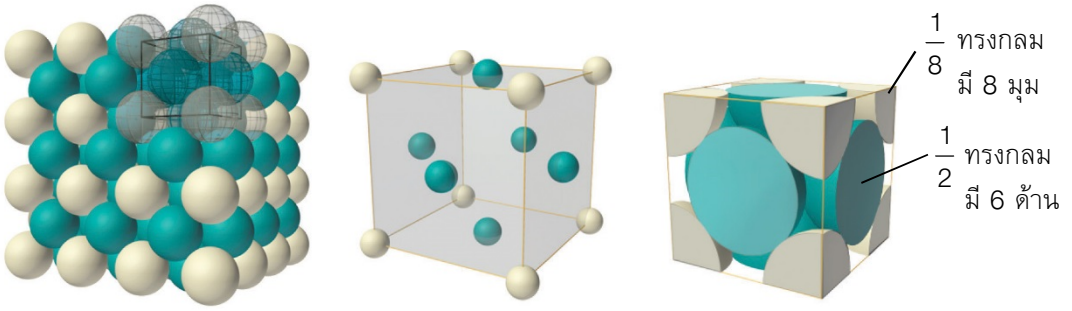


(ก) (ข) (ค)

ภาพที่ 5.25 หน่วยเซลล์ลูกบาศก์กลางตัว (ก) โครงสร้างผลึก (ข) หน่วยเซลล์ และ (ค) ปริมาณอนุภาคในหน่วยเซลล์
ที่มา: ดัดแปลงจาก Averill. Principles of General Chemistry. 2012. (Online).

ลูกบาศก์กลางหน้า (face-centered cubic, fcc) มีอนุภาคอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์และมีอนุภาคอยู่ตรงกลางทุกด้านของหน่วยเซลล์แต่ละมุมของหน่วยเซลล์มีลูกบาศก์ 8 ลูกมาจดติดกันเช่นกัน ดังภาพที่ 5.26

ดังนั้น หน่วยเซลล์แต่ละหน่วยจะได้เนื้อทรงกลมที่มุมเท่ากับ 1/8 ของทรงกลม จำนวนเนื้ออนุภาคใน 8 มุมของหน่วยเซลล์เท่ากับ 1 ทรงกลม และที่ตรงกลางหน้าของหน่วยเซลล์ในแต่ละหน้าเนื้อทรงกลมที่หน้าเท่ากับ 1/2 ของทรงกลม ใน 6 หน้า จึงมีจำนวนเนื้ออนุภาคเท่ากับ 3 ทรงกลม ทำให้จำนวนเนื้ออนุภาคทั้งหมดในหน่วยเซลล์จึงเท่ากับ 4 ทรงกลม (อนุภาค)

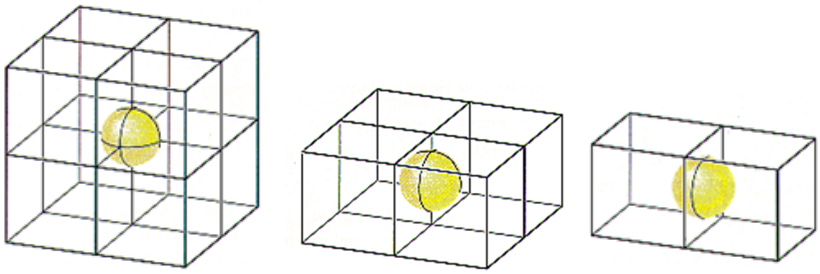


(ก) (ข) (ค)

ภาพที่ 5.26 หน่วยเซลล์ลูกบาศก์กลางหน้า (ก) โครงสร้างผลึก (ข) หน่วยเซลล์ และ (ค) ปริมาณอนุภาคในหน่วยเซลล์
ที่มา: ดัดแปลงจาก Averill. Principles of General Chemistry. 2012. (Online).

เนื่องจากแต่ละหน่วยเซลล์ในผลึกของแข็งจะอยู่ติดกับหน่วยเซลล์อื่น ๆ ทุกทิศทาง ดังนั้น จุดแลตทิซ (อะตอมในหน่วยเซลล์) ส่วนใหญ่จะอยู่ร่วมกันกับหน่วยเซลล์ข้างเคียงหลายลักษณะ เช่น ถ้าเป็นหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ทุกชนิด ที่แต่ละมุมของหน่วยเซลล์จะประกอบด้วยอะตอมจำนวน 8 หน่วย ดังนั้นเนื้ออนุภาคของแต่ละหน่วยเซลล์จะเท่ากับ 1/8 ของทรงกลม การแบ่งอะตอมที่มุมของลูกบาศก์ ดังภาพ

ที่ 5.27(ก) ถ้าเป็นลูกบาศก์กลางหน้า (fcc) นอกจากที่มุมแล้วยังมีอะตอมที่อยู่ติดกับหน่วยเซลล์แบบด้านหน้า ดังภาพที่ 5.27(ข)



(ก) (ข) (ค)

ภาพที่ 5.27 ทรงกลมในหน่วยเซลล์ (ก) ทรงกลมที่มุมซึ่งใช้ร่วมกัน 8 หน่วยเซลล์ (ข) ทรงกลมที่มุมซึ่งใช้ร่วมกัน 4 หน่วยเซลล์ และ (ค) ทรงกลมที่ใช้ร่วมกัน 2 หน่วยเซลล์
ที่มา: http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch13/unitcell.php

ประสิทธิภาพของการบรรจุ

เนื่องจากการบรรจุอนุภาคในหน่วยเซลล์แตกต่างกันทั้งตำแหน่งและจำนวนอนุภาค ดังนั้นในหน่วยเซลล์แต่ละชนิดจะมีปริมาตรที่ว่าง (พื้นที่ว่าง) ไม่เท่ากัน ประสิทธิภาพของการบรรจุ (packing efficiency, PE) หรือร้อยละที่ปริมาตรของหน่วยเซลล์ถูกบรรจุโดยทรงกลม จะบอกถึงความหนาแน่นของผลึก คำนวณได้ดังนี้

$$\%PE = \frac{V_{(particle\ in\ unit\ cell)}}{V_{(unit\ cell)}} \times 100 \qquad .....(5.61)$$

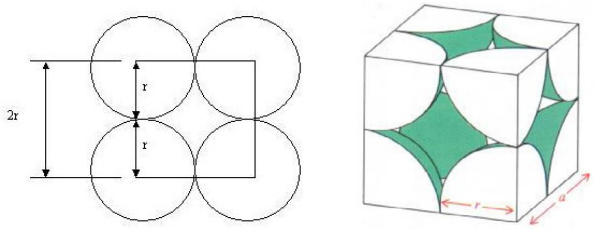
เมื่อ %PE = ร้อยละประสิทธิภาพของการบรรจุ

$V_{(particle\ in\ unit\ cell)}$ = ปริมาตรของทรงกลมใน 1 หน่วยเซลล์

$V_{(unit\ cell)}$ = ปริมาตรของหน่วยเซลล์ $(= a^3)$

การคำนวณร้อยละประสิทธิภาพของการบรรจุของหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ ดังนี้

1) ลูกบาศก์ธรรมดา โดยทรงกลมเรียงต่อกันที่จุดศูนย์กลางของแต่ละทรงกลมตรงกัน ทรงกลมจะสัมผัสกับทรงกลม 4 ทรงกลมในชั้นเดียวกันและจะสัมผัสกับอีก 2 ทรงกลมของชั้นบนและชั้นล่าง รัศมีของทรงกลม (r) และความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์ (a) แสดงดังภาพที่ 5.28



ภาพที่ 5.28 รัศมีของทรงกลมและความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ธรรมดา

ปริมาตรทรงกลม 1 ทรงกลม หาได้จาก

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \qquad \text{.....(5.62)}$$

เมื่อ V = ปริมาตรทรงกลม

r = รัศมีทรงกลม

เมื่อ a=2r ดังนั้น $r=\frac{a}{2}$ (จากภาพที่ 5.28) ปริมาตรทรงกลม 1 ทรงกลม คือ

$$V = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3 \qquad \text{.....(5.63)}$$

เนื่องจากทรงกลมที่มุมอยู่ร่วมกัน 8 หน่วยเซลล์และมีมุม 8 มุมในลูกบาศก์ 1 ลูก ดังนั้นจึงเท่ากับมีทรงกลม 1 ลูก อยู่ภายในหน่วยเซลล์ของลูกบาศก์ธรรมดา จากสมการ (5.61) ร้อยละประสิทธิภาพของการบรรจุของหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ธรรมดา คำนวณได้ดังนี้

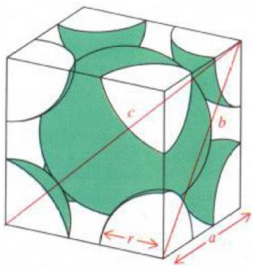
$$\%PE = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} x100$$

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} x100$$

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi\frac{a^3}{8}}{a^3} x100 = 52.4\%$$

ดังนั้น ร้อยละประสิทธิภาพของการบรรจุหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ธรรมดาเท่ากับ 52 กล่าวคือหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ธรรมดา 1 หน่วยเซลล์จะมีเนื้ออนุภาคอยู่ร้อยละ 52 และมีพื้นที่ว่างเท่ากับร้อยละ 48

2) ลูกบาศก์กลางตัว หน่วยเซลล์มีอนุภาคอยู่ที่มุมของหน่วย เช่นเดียวกับหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ธรรมดา และมีอีกหนึ่งอนุภาคอยู่ที่ตรงกลางของหน่วยเซลล์ โดยแต่ละมุมของหน่วยเซลล์มีลูกบาศก์ 8 ลูกมาสัมผัสกันเช่นกัน รัศมีของทรงกลม (r) และความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์ (a) ดังภาพที่ 5.29



ภาพที่ 5.29 รัศมีของทรงกลมและความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์ลูกบาศก์กลางตัว

เมื่อ $a=\frac{4r}{\sqrt{3}}$ และ รัศมี $r=\frac{a\sqrt{3}}{4}$ ดังนั้น ปริมาตรทรงกลม 2 ทรงกลม คือ

$$V = 2\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 = 2\left(\frac{4}{3}\right)\pi\left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3 \qquad \text{.....(5.64)}$$

เนื่องจากทรงกลมที่มุมอยู่ร่วมกัน 8 หน่วยเซลล์และมีทรงกลมกลางตัวอีก 1 ลูก ดังนั้นจึงเท่ากับมีทรงกลม 2 ลูกอยู่ภายในหน่วย ร้อยละประสิทธิภาพของการบรรจุ คำนวณได้เป็น

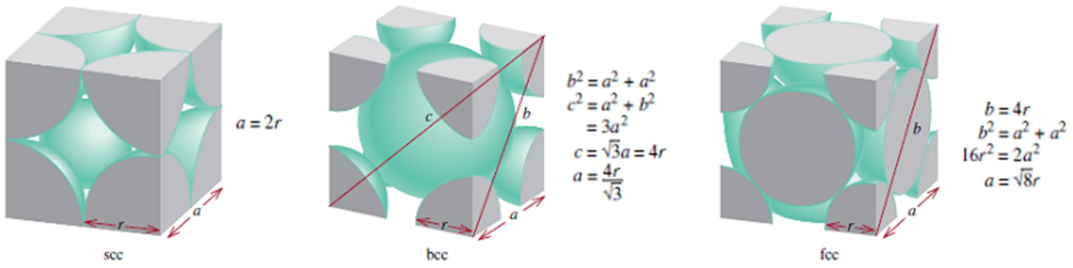
$$\%PE = \frac{2x\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} x100$$

$$= \frac{2x\frac{4}{3}\pi)\left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 (a)^3}{a^3} x100 \ = 68\%$$

ดังนั้น ร้อยละประสิทธิภาพของการบรรจุหน่วยเซลล์ลูกบาศก์กลางตัว เท่ากับ 68 หมายความว่าหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ธรรมดา 1 หน่วยเซลล์จะมีเนื้ออนุภาคอยู่ร้อยละ 68 และมีพื้นที่ว่างเท่ากับร้อยละ 32

ความหนาแน่นในหน่วยเซลล์

เมื่อพิจารณาจากหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ จำนวนอนุภาคของหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ธรรมดาเท่ากับ 1 อนุภาค ลูกบาศก์กลางตัวเท่ากับ 2 อนุภาค และลูกบาศก์กลางหน้าเท่ากับ 4 อนุภาค ความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีอะตอมและความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์ลูกบาศก์แต่ละแบบ แสดงดังภาพที่ 5.30



(ก) (ข) (ค)

ภาพที่ 5.30 รัศมีอะตอมและความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์ (ก) ลูกบาศก์ธรรมดา (ข) ลูกบาศก์กลางตัว และ (ค) ลูกบาศก์กลางหน้า

ที่มา : Chang and Goldby. Chemistry. 2013. p484

ตัวอย่าง 5.18 ผลึกทองคำ (Au) มีหน่วยเซลล์ลูกบาศก์กลางหน้า (fcc) คำนวณหาความหนาแน่นของทองคำ (กำหนดรัศมีอะตอม Au=144 pm)

วิธีคิด จากภาพที่ 5.30 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวตามขอบและรัศมีอะตอม เป็น $a = \sqrt{8}r$

ดังนั้น $a = \sqrt{8} \times 144\,pm = 407\,pm$

ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (หน่วย cm^3) หาได้จาก

$$V = a^3 = (407\ pm)^3 = 6.74x10^7\ pm^3$$

จาก $1\ pm^3 = 10^{-30}\ cm^3$

$$V = 6.74x10^7 x10^{-30}\ cm^3$$

$$V = 6.74x10^{-23}\ cm^3$$

จากหน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์กลางหน้ามีจำนวนอะตอมทั้งหมดเท่ากับ 4 อะตอม

จาก $d = \frac{m}{v}$

เมื่อ m = น้ำหนัก (กรัม) ของอะตอมต่อหน่วยเซลล์

v = ปริมาตร (cm^3) ของหน่วยเซลล์

น้ำหนัก (m) ของอะตอม 1 อะตอม คำนวณได้จาก

Au 197.0 กรัม มีอะตอม Au 6.02×10^{23} อะตอม

Au 4 อะตอม หนัก $= \frac{(4)(197.0)}{6.02 \times 10^{23}} = 1.31 \times 10^{-21}$ กรัม

ความหนาแน่น (d) ของอะตอมจึงเท่ากับ

$$d = \frac{m}{v} = \frac{1.31 \times 10^{-21}\ g}{6.74 \times 10^{-23}\ cm^3} = 19.4\ g/cm^3$$

ดังนั้น ความหนาแน่นของผลึกทองคำเท่ากับ 19.4 g/cm^3

จากตัวอย่าง 5.18 มีการคำนวณหลายขั้นตอน แต่ถ้ารู้ปริมาตร หรือความยาวด้านของหน่วยเซลล์ สามารถคำนวณความหนาแน่นของหน่วยเซลล์ลูกบาศก์แบบต่าง ๆ ได้ดังนี้

$$d = \frac{ZM}{NV} \qquad \text{.....(5.65)}$$

เมื่อ d = ความหนาแน่นของหน่วยเซลล์ (g/cm^3)

Z = จำนวนอะตอมต่อหน่วยเซลล์

M = มวลอะตอม (g/mol)

N = เลขอาโวกาโดร (6.02×10^{23})

V = ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (cm^3)

<u>ตัวอย่าง 5.19</u> โลหะทังสเตน (W) มีความหนาแน่นเท่ากับ 19.35 g/cm^3 ถ้าโลหะชิ้นนี้มีหน่วยเซลล์เป็นลูกบาศก์กลางตัว คำนวณหาความยาวตามด้านของหน่วยเซลล์โลหะทังสเตน

<u>วิธีคิด</u> จากโจทย์ d=19.35 g/cm^3 Z=2 (เนื่องจากเป็น bcc)

$$V = \frac{ZM}{dN}$$

$$V = \frac{(2\ atoms)(183.8\ g/mol)}{(19.35\ g/cm^3)(6.02 \times 10^{23}\ atoms/mol)} = 3.156 \times 10^{-23}\ cm^3$$

จาก $V = a^3$

ดังนั้น $a = \sqrt[3]{V}$

$$a = \sqrt[3]{3.156 \times 10^{-23}\ cm^3}$$

$$a = 3.16 \times 10^{-8}\ cm$$

ดังนั้น ความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์โลหะทังสเตนยาวด้านละ 3.16×10^{-8} cm

ตัวอย่าง 5.20 จากตัวอย่าง 5.18 สามารถคำนวณความหนาแน่นโดยใช้สมการ (5.65)

วิธีคิด $V = 6.74\times10^{-23}\ cm^3$

$M = 197.0\ g/mol$

$Z = 4$

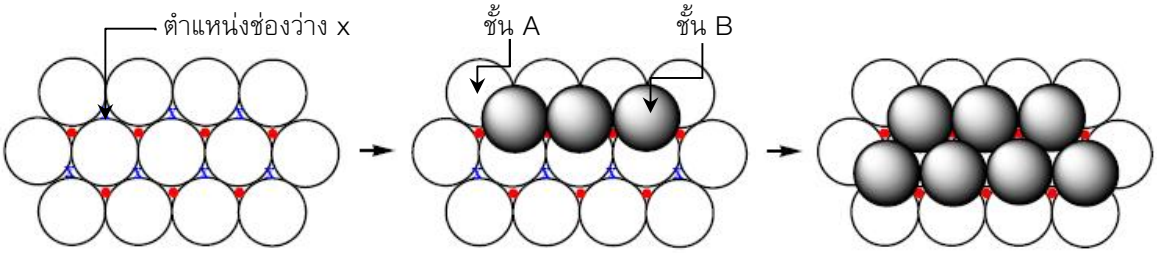
$$d = \frac{(4\ atoms)(197\ g/mol)}{(6.02\times10^{23}\ atoms/mol)(6.74\times10^{-23}\ cm^3)} = 19.4\ g/cm^3$$

การจัดเรียงอนุภาคในผลึกของแข็ง

โครงสร้างผลึกของแข็งจะเป็นมีรูปทรงเรขาคณิตแบบใดนั้นขึ้นกับการจัดเรียงอนุภาคที่อยู่ใกล้กันว่าจัดให้ชิดกันแบบใด สมมติว่าอนุภาคเป็นทรงกลม การจัดเรียงตัวของทรงกลมที่มีขนาดเท่ากันจะมีประสิทธิภาพมากที่สุด เมื่อมีการจัดเรียงตัวกันอย่างชิดที่สุดเท่าที่จะทำได้ เรียกว่า การบรรจุชิดที่สุด (closest packing) ซึ่งจะมีช่องว่างเหลือน้อยที่สุด

การบรรจุแบบชิดที่สุดเป็นการบรรจุทรงกลมในโครงสร้างผลึกที่มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยการเริ่มจาก ทรงกลมแต่ละลูกจะสัมผัสกับทรงกลมในชั้นเดียวกันตามแนวราบ (ชั้นที่ 1) เรียกชั้นนี้ว่า ชั้น A ดังภาพที่ 5.31(ก) และในชั้นที่ 2 ให้บรรจุทรงกลมลงไปซ้อนทับช่องว่าง (สมมติคือช่อง x) ดังภาพที่ 5.31 (ข) ของทรงกลมในชั้น A เพื่อให้ทรงกลมทั้งหมดอยู่ใกล้กันมากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ เรียกชั้นที่ 2 นี้ว่า ชั้น B ดังภาพที่ 5.31(ค)

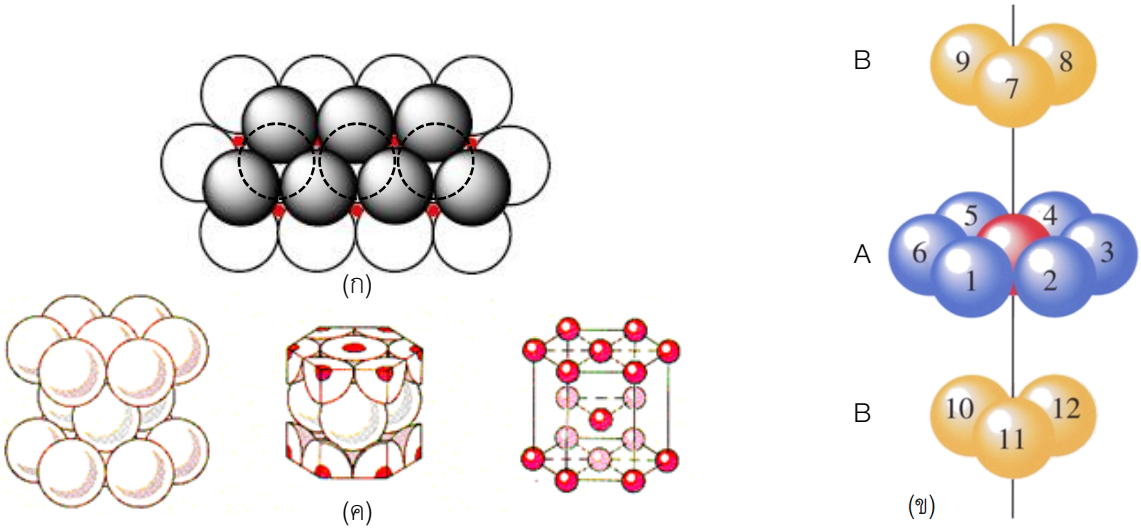
การเรียงในชั้นที่ 3 ทำได้ 2 ลักษณะ ซึ่งทำให้เกิดเป็นโครงสร้างผลึก 2 ชนิดคือ การบรรจุชิดที่สุดแบบเฮกซะโกนัล (hcp) และการบรรจุชิดที่สุดแบบลูกบาศก์ (ccp)



ภาพที่ 5.31 การบรรจุแบบชิดที่สุดของทรงกลมในชั้นที่ A และชั้นที่ B (มองจากด้านบน)
ที่มา: ดัดแปลงจาก http://www.chem.fsu.edu/chemlab/chm1046course/solids.html

1) การบรรจุชิดที่สุดแบบเฮกซะโกนัล (hexagonal closest-packed: hcp)

การบรรจุทรงกลมในชั้นที่ 3 โดยให้อยู่ตรงจุดศูนย์กลางชั้น A (ทรงกลมชั้น 1 และชั้น 3 ตรงกันในแนวตั้ง) การบรรจุชั้นที่ 3 ให้ตรงช่องว่างจุดวงกลมทึบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของทรงกลมในชั้นที่ 1 และชั้นที่ 3 เหมือนกันจึงเรียกชั้นที่ 3 ว่าเป็นชั้น A เช่นกัน ดังนั้นจึงเรียกการเรียงแบบนี้ว่า การบรรจุทรงกลมแบบ ABABAB... ดังภาพที่ 5.32(ก) จะเห็นว่าชั้นที่ 3 ทรงกลมจะตรงกับชั้นที่ 1 ดังภาพที่ 5.32(ข) การบรรจุชิดที่สุดรูปเฮกซะโกนัลมีพื้นที่ทั้งหมด (ประสิทธิภาพของการบรรจุ) 74% มีช่องว่างอยู่ 26% และมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 12 คือแต่ละทรงกลมสัมผัสกับทรงกลม 6 ลูกในชั้นเดียวกัน สัมผัสกับทรงกลม 3 ลูกในชั้นข้างบนและสัมผัสกับทรงกลมอีก 3 ลูกในชั้นข้างล่าง หน่วยเซลล์ของการบรรจุชิดที่สุดแบบเฮกซะโกนัล แสดงดังภาพที่ 5.32(ค)

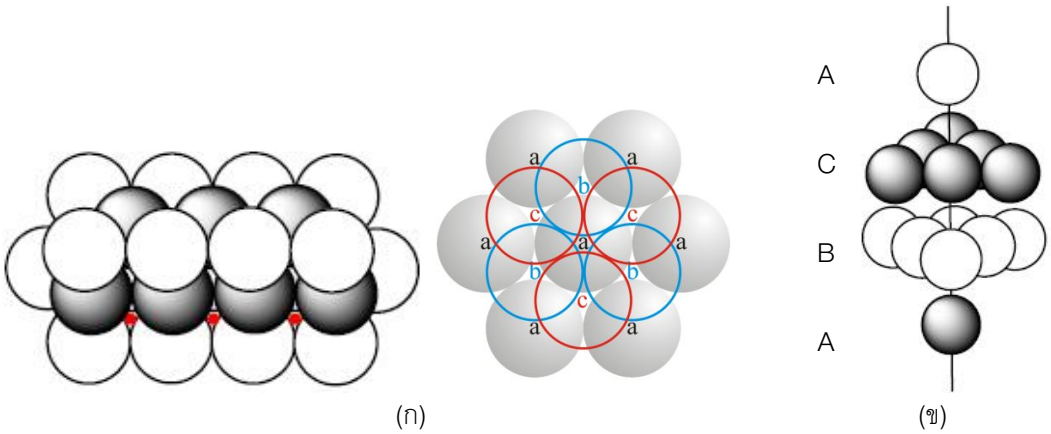


ภาพที่ 5.32 การบรรจุชิดที่สุดแบบเฮกซะโกนัล (แบบ ABABAB) (ก) มองจากด้านบน (ข) มองจากด้านข้าง และ (ค) โครงสร้างหน่วยเซลล์แบบเฮกซะโกนัล

ที่มา: ดัดแปลงจาก http://www.princeton.edu/~maelabs/mae324/glos324/hcp.htm

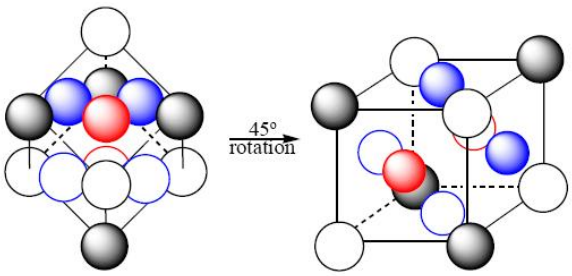
2) โครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดแบบลูกบาศก์ (cubic closest-packed: ccp)

เป็นการบรรจุทรงกลมโดยชั้นที่ 3 (ชั้น C) ซ้อนทับลงช่องว่างของชั้น A คล้ายกับชั้น B แต่ตำแหน่งไม่ตรงกับชั้น B จึงเรียกการเรียงตัวแบบนี้ว่า ABCABCABC... โดยทรงกลมชั้นที่ 1 และชั้นที่ 4 จะมีศูนย์กลางตรงกัน ดังภาพที่ 5.33 หน่วยเซลล์ของโครงสร้างนี้เป็นลูกบาศก์กลางหน้า (fcc) โดยโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดแบบลูกบาศก์มีพื้นที่ทั้งหมด 74% มีช่องว่างอยู่ 26% และมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 12 เช่นเดียวกับ hcp ดังภาพที่ 5.34



ภาพที่ 5.33 การบรรจุชิดที่สุดแบบลูกบาศก์ (แบบ ABCABC...) (ก) มองจากด้านบน และ (ข) มองจากด้านข้าง

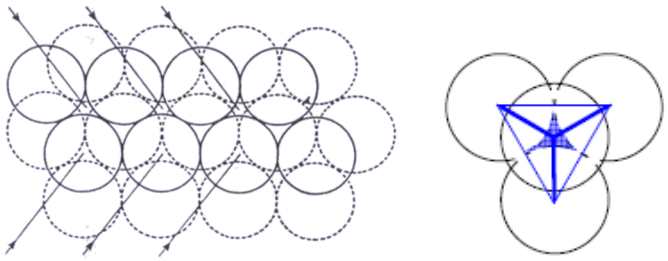
ที่มา: ดัดแปลงจาก http://www.chem.fsu.edu/chemlab/chm1046course/solids.html



ภาพที่ 5.34 การบรรจุชิดที่สุดแบบลูกบาศก์ (แบบ ABCABC...)
ที่มา: ดัดแปลงจาก http://www.chem.fsu.edu/chemlab/chm1046course/solids.html

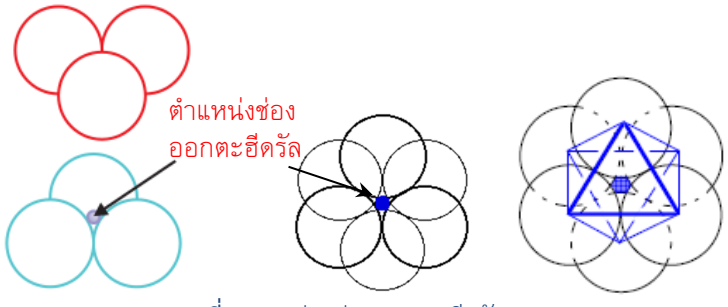
การบรรจุชิดที่สุดจะมีช่องว่างในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดอยู่ 2 แบบ คือ

1) ช่องว่างเททระฮีดรัล (tetrahedral hole, t) เกิดจากการเรียงทรงกลมสามลูกแบบชิดสุดบนระนาบเดียวกัน แล้ววางทรงกลมอีกลูกหนึ่งบนชั้นที่หนึ่งโดยให้จุดศูนย์กลางของทรงกลมนี้ทับบนช่องว่างที่เกิดจากทรงกลมทั้งสามของชั้นที่หนึ่ง ดังภาพที่ 5.35



ภาพที่ 5.35 ตำแหน่งช่องว่างเททระฮีดรัลในโครงสร้างผลึก

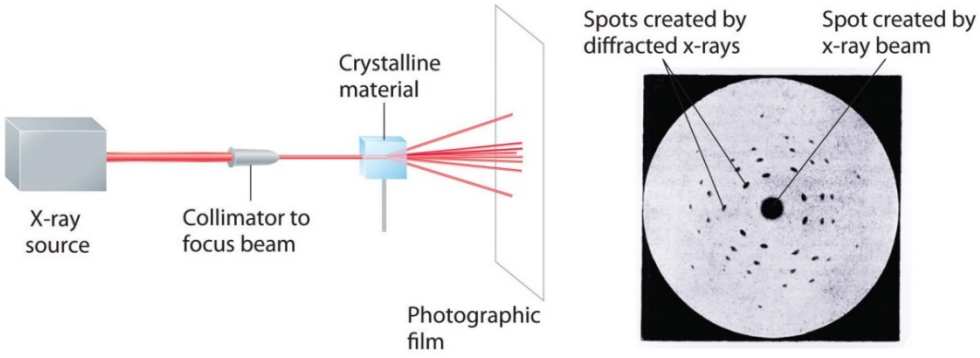
2) ช่องออกตะฮีดรัล (octahedral hole, o) เกิดจากการเรียงทรงกลมสามลูกแบบชิดสุดในระนาบเดียวกัน แล้ววางทรงกลมอีกสามลูกแบบชิดสุดบนชั้นที่หนึ่ง โดยให้ทรงกลมแต่ละลูกของชั้นที่สองอยู่บนรอยสัมผัสแต่ละแห่งของชั้นที่หนึ่ง และให้ช่องว่างของทั้งสองชั้นที่แต่ขึ้นอยู่ในแนวเดียวกัน ดังภาพที่ 5.36



ภาพที่ 5.36 ช่องว่างออกตะฮีดรัล

การศึกษาโครงสร้างผลึก

การศึกษาโครงสร้างผลึกของแข็งอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction) เมื่อรังสีเอ็กซ์ (x-ray) ตกกระทบพื้นผิวผลึกของแข็ง แล้วจึงนำแบบอย่างการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ที่ได้ไปวิเคราะห์หาตำแหน่งของอนุภาคในผลึก ในปี ค.ศ.1919 เลาเอ (Max Theodor Felix von Laue) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน (ได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ ในปี ค.ศ.1914 จากการค้นพบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์) พบว่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์มีความยาวคลื่นสั้นประมาณ 0.01–10 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างจุดแลตทิซในโครงผลึก ชั้นของโครงผลึกที่มีลักษณะเป็นร่องขนาดเล็กหลายๆ อันจำนวนหลายๆ ชั้น จึงเหมือนเกรตติง (grating) เมื่อรังสีเอ็กซ์ไปกระทบจึงเกิดการเลี้ยวเบน ทำให้สามารถแสดงตำแหน่งอะตอมในโครงสร้างผลึกได้ สามารถสะท้อนรังสีเอ็กซ์ แบบอย่างการเลี้ยวเบนเป็นผลการกระจายของรังสีเอ็กซ์จากอะตอมต่างๆ ในผลึกบนแผ่นฟิล์ม ดังแสดงในภาพที่ 5.37

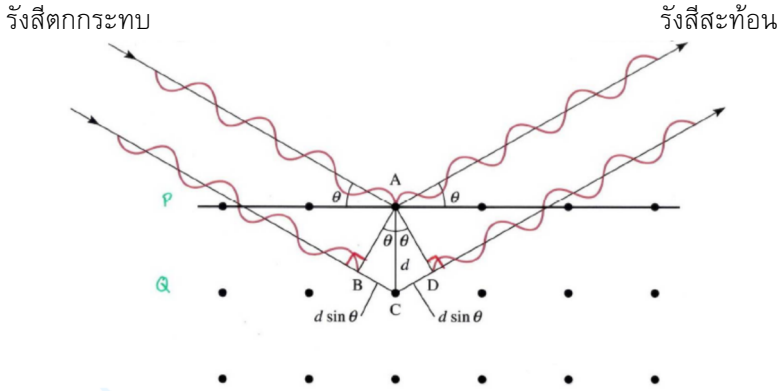


(ก) (ข)

ภาพที่ 5.37 การศึกษาโครงสร้างผลึก (ก) ส่วนประกอบหลักของเครื่อง x-ray diffraction (ข) แบบอย่างของ x-ray diffraction ของผลึกสังกะสีที่เกิดการสะท้อนบนแผ่นฟิล์ม

ที่มา: Averill. Principles of General Chemistry. 2012. (Online).

แบบอย่างการเลี้ยวเบนของผลึกเกิดขึ้นเนื่องจากการกระจายของรังสีเอ็กซ์ โดยอะตอมที่อยู่ในระนาบที่ขนานกันสองระนาบ รังสีตกกระทบ (incident) สองรังสีเสริมกัน คือเมื่อจุดสูงสุดหรือจุดต่ำสุดของคลื่นทั้งสองอยู่ในตำแหน่งเดียวกัน คลื่นบนจะถูกสะท้อนโดยอะตอมที่อยู่ในชั้นแรก ในขณะที่คลื่นล่างจะถูกสะท้อนโดยอะตอมที่อยู่ในชั้นที่สองเพื่อที่ให้คลื่นที่สะท้อนออกมาเสริมกันอีก ระยะทางที่คลื่นล่างเคลื่อนที่ไปมากกว่าคลื่นบน โดยเท่ากับผลคูณของตัวเลขลงตัวกับความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์



ภาพที่ 5.38 แสดงการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์จากอะตอมที่อยู่ในระนาบที่ขนานกัน 2 ระนาบ

ที่มา: ดัดแปลงจาก Chang and Goldsby. Chemistry. 2013. p487

จากภาพที่ 5.38 เขียนเป็นความสัมพันธ์ระหว่างมุมตกกระทบและมุมสะท้อน ได้เป็น

$$BC = CD = d\sin\theta$$

$$BC + CD = n\lambda \qquad \text{โดยที่ } n = 1, 2, 3$$

$$BC + CD = 2d\sin\theta$$

$$\therefore \quad n\lambda = 2d\sin\theta \qquad \text{.....(5.66)}$$

เมื่อ n = อันดับของการเลี้ยวเบน เป็นเลขจำนวนเต็ม (โดยทั่วไปมักใช้ค่า n =1)

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (nm)

d = ระยะทางระหว่างระนาบที่อยู่ถัดกันไป

θ = มุมที่รังสีเอ็กซ์ทำกับระนาบของผลึก

สมการ (5.66) เรียกว่า สมการของแบร็กก์ (Bragg's equation) ตามชื่อผู้ค้นพบคือ William Henry Bragg และลูกชายของเขาคือ William Lawrence Bragg นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษ (ได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ ปี ค.ศ.1915) สมการของแบร็กก์แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมและระยะห่างระหว่างชั้นในโครงผลึก

<u>ตัวอย่างที่ 5.21</u> เมื่อผ่านรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น 0.154 nm บนผลึกอะลูมิเนียมจะเกิดการสะท้อนของรังสีด้วยมุม 19.3° ถ้าสมมุติว่า n=1 คำนวณระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมอะลูมิเนียมที่เกี่ยวข้องกับมุมสะท้อนนี้

<u>วิธีคิด</u> λ = 0.154 nm

n = 1

θ = 19.3

จากสมการ (5.66) $d = \dfrac{n\lambda}{2\sin\theta} = \dfrac{\lambda}{2\sin\theta}$

$$= \frac{0.154\ \text{nm}}{2\sin 19.3}$$

$$= 0.233\ \text{nm}$$

ดังนั้น ระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมอะลูมิเนียมเท่ากับ 0.233 nm

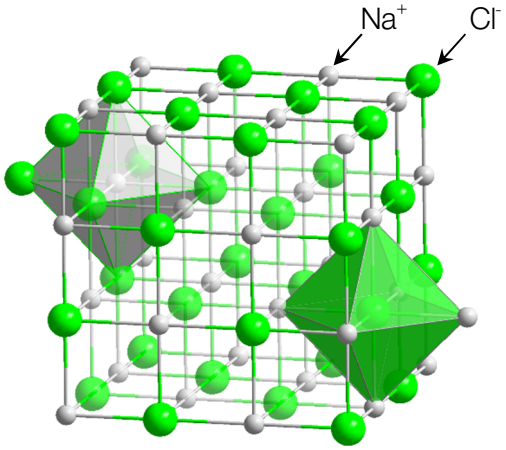
5.2.3 โครงสร้างผลึกสามัญบางชนิด

โครงสร้างผลึกของสารไอออนิก

ลักษณะสำคัญโครงสร้างแบบชิดของโครงสร้างผลึกของสารประกอบไอออนิก คือแคตไอออนและแอนไอออนเรียงตัวสลับกัน โดยแอนไอออนมีขนาดใหญ่กว่าแคตไอออน จึงอาจพิจารณาได้ว่าโครงสร้างสามัญของผลึกเกลือไอออนิกจะมีโครงสร้างแบบต่างๆ ดังนี้

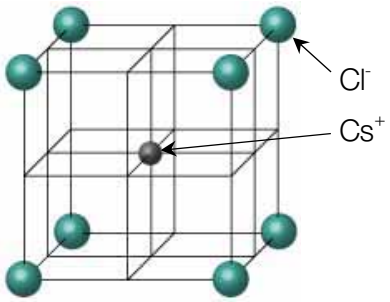
1) โครงสร้างแบบ rock salt คือโครงสร้างแบบชิดกันของแอนไอออนที่มีแคตไอออนแทรกในช่องว่าง เช่น Na^+ ในเกลือ NaCl ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า Cl^- จึงแทรกอยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรัล ทั้ง Na^+ และ Cl^- ต่างจะล้อมรอบซึ่งกันและกัน 6 ไอออน จึงมีเลขโคออร์เนชันเท่ากับ 6:6 ดังภาพที่ 5.39

สารประกอบของเฮไลด์ของโลหะแอลคาไล ออกไซด์และซัลไฟด์ของแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีสูตรทั่วไป AB (เมื่อ A คือแคตไอออน และ B คือแอนไอออน) เช่น KCl, KBr, KI, LiI, CaO, CaS, AgCl, AgBr, NH_4I, MnS, MnO และ PbS จะมีสูตรโครงสร้างผลึกเช่นเดียวกัน



ภาพที่ 5.39 โครงสร้างผลึกโซเดียมคลอไรด์ (NaCl)
ที่มา: http://www.tutorvista.com/content/chemistry/chemistry-iv/solid-state/ionic-compounds.php

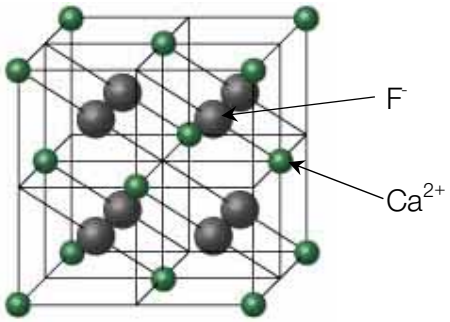
2) โครงสร้างแบบซีเซียมคลอไรด์ (cesium chloride structure) คือโครงสร้างผลึกที่มีขนาดแคตไอออนและแอนไอออนใกล้เคียงกัน ดังภาพที่ 5.40 รัศมีไอออนของ Cs และ Cl เท่ากับ 1.67 และ 1.81 นาโนเมตร ตามลำดับ จะเห็นได้ว่ามีขนาดใกล้เคียงกัน ดังนั้นการเรียงไอออนทั้งสองจึงไม่เป็นแบบชิดกัน แต่จะเป็นแบบลูกบาศก์กลางตัว (bcc) โดยมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 8:8 สารประกอบเช่น CsBr, CsI, RbCl, RbBr, NH_4Cl และ NH_4Br จะมีสูตรโครงสร้างผลึกเช่นเดียวกัน



ภาพที่ 5.40 โครงสร้างผลึกซีเซียมคลอไรด์ (CsCl)
ที่มา: Brown et al. Chemistry. 2009. p467

3) โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (fluorite structure) คือสารประกอบที่มีสูตรเป็น AB_2 เช่น CaF จะมี Ca^{2+} เรียงแบบลูกบาศก์กลางหน้า โดย F^- เข้าแทรกในช่องว่างเททระฮีดรัลทั้งหมด ดังนั้นจึงมี Ca^{2+} อยู่ใกล้ชิด 4 ไอออน และ Ca^{2+} จะมี F^- ล้อมอยู่ 8 ไอออน จึงมีเลขโคออร์ดิเนชัน 8:4 สารประกอบของ

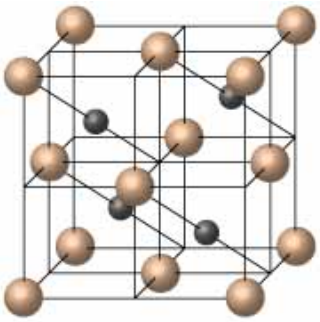
SrF_2, $SrCl_2$, BaF_2, CdF_2, PbF_2, ZrO_2, HfO_2, NpO_2, ThO_2, PuO_2 และ AmO_2 จะมีสูตรโครงสร้างผลึก ดังภาพที่ 5.41



ภาพที่ 5.41 โครงสร้างผลึก CaF_2
ที่มา: Brown et al. Chemistry. 2009. p467

4) โครงสร้างแบบซิงค์ซัลไฟด์ (zinc sulfide structure) มี 2 แบบคือ แบบซิงค์เบลนด์ (zinc blende) รัศมีของสังกะสีไอออน (Zn^{2+}) เท่ากับ 74 pm และซัลไฟด์ (S^{2-}) เท่ากับ 190 pm อัตราส่วนระหว่างรัศมีของแคตไอออนและแอนไอออน (r_+/r_-) เป็น 0.39 จากค่า (r_+/r_-) น้อยกว่า 0.414 บอกจำนวนของเลขโคออร์ดิเนชันได้เท่ากับ 4 ซึ่งในผลลึกที่มีสูตรเป็น AB (เมื่อ A คือแคตไอออน และ B คือแอนไอออน) จะมีโครงสร้างได้ทั้ง ซิงค์เบลนด์ (zinc blende) และ แบบเวิร์ตไซด์ (zinc wurtzite)

ถ้า S^{2-} จัดเรียงแบบการบรรจุชิดที่สุดแบบลูกบาศก์ Zn^{2+} จะเข้าไปแทรกตามช่องเททระฮีดรัลได้เพียงครึ่งหนึ่งของจำนวนช่องเททระฮีดรัลทั้งหมด เกิดเป็นโครงสร้างซิงค์เบลนด์ ดังภาพที่ 5.42



ภาพที่ 5.42 โครงสร้างผลึก ZnS
ที่มา: Brown et al. Chemistry. 2009. p467

โครงสร้างสามัญของผลึกโลหะ

ธาตุที่เป็นโลหะส่วนใหญ่จะมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวแบบหนึ่งแบบใดระหว่าง การบรรจุชิดที่สุดแบบเฮกซะโกนัล (hcp) และการบรรจุชิดที่สุดแบบลูกบาศก์ (ccp)

ตารางที่ 5.7 รูปแบบโครงสร้างผลึกและสมบัติกายภาพของโลหะบางชนิด

โลหะ	โครงสร้างผลึก	รัศมีอะตอม (nm)	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)
Al	fcc	0.1431	660	2,647
Cd	hcp	0.1490	321	767
Cr	bcc	0.1249	1,857	2,642
Co	hcp	0.1253	1,495	2,877
Cu	fcc	0.1278	1,084	2,582
Au	fcc	0.1442	1,064	3,080
Pb	fcc	0.1750	327	1,744
Ag	fcc	0.1445	961	2,212
Zn	hcp	0.1332	419	907

ที่มา : ดัดแปลงจาก โครงการตำราวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์มูลนิธิ สวอน. เคมี 2. 2549. หน้า 177

ชนิดโครงสร้างผลึกของโลหะเป็นสิ่งสำคัญที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพ เช่น จุดหลอมเหลว จุดเดือด ความแข็ง และความหนาแน่น

โลหะที่สามารถดึงเป็นเส้นได้ ได้แก่ ทองแดง (Cu), เงิน (Ag) และทอง (Au) จะเป็นแบบ ccp ทั้งนี้เพราะมีจำนวนอะตอมที่อยู่ชิดกันมากและที่ว่างพอที่จะทำให้อะตอมยืดหดได้

5.3 ของเหลวและสารละลาย

5.3.1 ของเหลว

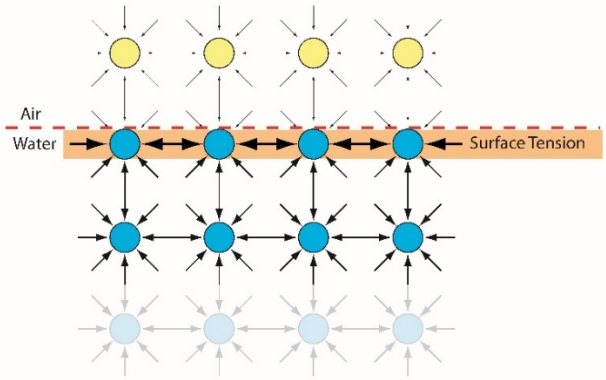
ของเหลว (liquid) เป็นสถานะหนึ่งของสสาร มีสมบัติบางประการที่เหมือนสมบัติของแก๊สและบางประการเหมือนของแข็ง สมบัติโดยทั่วๆ ไปของของเหลว เช่น

- โมเลกุลเคลื่อนที่อย่างไม่เป็นระเบียบอยู่ตลอดเวลา ทำให้เกิดการชนกันหลายสิบล้านครั้ง/วินาที
- ของเหลวมีความหนาแน่นมากกว่าแก๊สประมาณ 10^6 เท่า
- มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากกว่าแก๊ส ความดันและอุณหภูมิมีผลน้อยมากต่อปริมาตรของของเหลว
- ของเหลวสามารถไหลได้ แพร่ได้ (โมเลกุลของของเหลวเคลื่อนที่ได้)
- ของเหลวมีรูปร่างไม่แน่นอนเปลี่ยนแปลงไปตามภาชนะ

สมบัติของของเหลว

1) ความตึงผิว

ความตึงผิว (surface tension) คือแรงดึงดูดของโมเลกุลของของเหลวแต่ละโมเลกุลที่มีต่อแต่ละโมเลกุล การเคลื่อนที่ของแต่ละโมเลกุลอยู่ภายใต้อิทธิพลของโมเลกุลอื่นที่อยู่ล้อมรอบ ระหว่างพื้นที่ผิวของแต่ละโมเลกุลที่ติดกันของของเหลวเกิดเป็นแรงดึง ดังภาพที่ 5.43



ภาพที่ 5.43 แสดงแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของน้ำที่ผิวหน้าและด้านล่าง
ที่มา: http://www.ctgclean.com/tech-blog/2013/06/what-is-surface-tension

ของเหลวที่บรรจุในภาชนะจะมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเกิดขึ้น โมเลกุลที่อยู่ตรงกลางของของเหลวจะมีแรงดึงดูดจากโมเลกุลอื่นๆ ที่อยู่ล้อมรอบเท่ากันทุกทิศทุกทาง ส่วนโมเลกุลที่อยู่ผิวหน้าจะได้รับแรงดึงดูดจากโมเลกุลที่อยู่ด้านล่างและด้านข้างเท่านั้น ทำให้มีความตึงผิวสู่ศูนย์กลาง พื้นที่ผิวของของเหลวลดลงเหลือน้อยที่สุด จะเห็นได้จากหยดน้ำที่เกาะบนพื้นผิวที่เรียบ จะมีลักษณะเป็นทรงกลม (ภาพที่ 5.44) ซึ่งมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าน้ำที่อยู่ในลักษณะแผ่ออกไป ของเหลวพยายามจัดตัวเองให้มีพื้นที่ผิวน้อยที่สุด เนื่องจากโมเลกุลที่ผิวไม่มีแรงดึงเข้าทางด้านบน จึงมีเสถียรภาพน้อยกว่าโมเลกุลที่อยู่ตรงกลาง การลดพื้นที่ผิวเท่ากับเป็นการลดจำนวนโมเลกุลที่ผิวหน้า จึงทำให้ของเหลวเสถียรมากขึ้น ในบางกรณีของเหลวมีความจำเป็นต้องเพิ่มพื้นที่ผิว โดยที่โมเลกุลที่อยู่ด้านในของของเหลวจะเคลื่อนมายังพื้นผิว ในการนี้โมเลกุลเหล่านั้นต้องเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่อยู่รอบๆ

ภาพที่ 5.44 แรงตึงผิวของของเหลว
ที่มา: http://science-at-home.org/surface-tension/

ปัจจัยที่มีผลต่อความตึงผิว

(1) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ความตึงผิวจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ถ้าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมาก โมเลกุลที่ผิวหน้าจะถูกดึงเข้าภายในอย่างแรง งานที่ใช้ในการขยายพื้นที่ผิวของของเหลวจะมากตามไปด้วย ความตึงผิวจะมาก หรือกล่าวอีกอย่างคือ ยิ่งของเหลวมีความหนืดมาก ความตึงผิวจะยิ่งมีค่าสูงมาก

ตารางที่ 5.8 ความตึงผิวของของเหลวที่อุณหภูมิ 20°C

ชนิดของของเหลว	ความตึงผิว (N/m)
เบนซีน	0.029
เลือด (37°C)	0.058
กลีเซอรีน	0.063
ปรอท	0.470
น้ำ	0.073
น้ำเดือด (100°C)	0.059

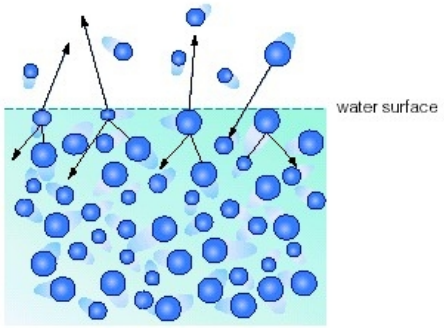
(2) อุณหภูมิ ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นพลังงานจลน์ของแต่ละโมเลกุลเพิ่มขึ้น แต่แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลลดลง ทำให้ความตึงผิวลดลง

2) การระเหย

การระเหย (evaporation) คือปรากฏการณ์ที่โมเลกุลหลุดออกมาจากผิวของของเหลวกลายสถานะเป็นไอ เนื่องจากโมเลกุลของของเหลวเคลื่อนที่อยู่ตลอดเวลา ซึ่งแต่ละโมเลกุลเคลื่อนที่ด้วยความเร็วไม่เท่ากัน โมเลกุลจึงชนกันอยู่ตลอดเวลาและมีการแลกเปลี่ยนพลังงานจากการชนกัน ทำให้โมเลกุลหนึ่งๆ อาจได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นและบางโมเลกุลสูญเสียพลังงานลง

โมเลกุลที่มีพลังงานจลน์สูงๆ เนื่องจากการชนกันที่อยู่บริเวณผิวหน้าของของเหลวจะสามารถเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลได้ง่ายและจะหลุดออกจากผิวหน้ากลายเป็นไอ หรือเมื่อของเหลวได้รับความร้อนจะทำให้โมเลกุลมีพลังงานจลน์สูงมากพอที่จะเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลได้ โมเลกุลจะหลุดออกผิวจากของของเหลวกลายเป็นไอ (ภาพที่ 5.45)

ในทางตรงกันข้ามถ้าไอคายพลังงานความร้อนออกมา โมเลกุลจะมีพลังงานจลน์น้อยลงทำให้โมเลกุลเคลื่อนที่ช้าลง ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลมากขึ้นและจะสามารถทำให้โมเลกุลรวมกันเป็นของเหลวได้ เรียกว่า การควบแน่น (condensation)



ภาพที่ 5.45 แสดงการระเหยของโมเลกุลของของเหลว

ปัจจัยที่มีผลต่อการระเหย

(1) การเพิ่มอุณหภูมิทำให้โมเลกุลมีพลังงานจลน์สูงขึ้น โอกาสที่จะชนะแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมีมากขึ้น

(2) พื้นที่ผิวของของเหลว ทำให้โมเลกุลที่มีพลังงานจลน์สูงอยู่ที่ผิวมากขึ้นมีโอกาสหลุดออกจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลได้มากขึ้น

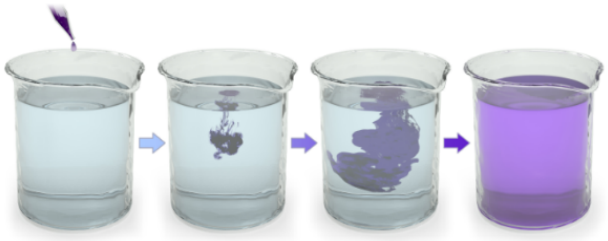
(3) การที่ของเหลวอยู่ในระบบเปิด เป็นการป้องกันมิให้มีโอกาสกลับมาควบแน่นได้อีกและไม่ให้มีความดันไอต่อต้านโมเลกุลที่จะระเหยออกไปอีก

(4) ความดันบรรยากาศเหนือของเหลว ถ้ามีความดันบรรยากาศต่ำของเหลวย่อมระเหยได้ดีขึ้น

(5) การถ่ายเทของอากาศเหนือของเหลวและการกวนของเหลวมีผลให้การระเหยดีขึ้น

3) การแพร่

การแพร่ (diffusion) คือการเคลื่อนที่ของอนุภาคจากบริเวณที่มีความหนาแน่นสูงไปยังบริเวณที่มีความหนาแน่นต่ำโดยอาศัยพลังงานจลน์ของสารเอง โมเลกุลของของเหลวสามารถแพร่ได้เช่นเดียวกับแก๊ส ถ้านำของเหลวสองชนิดที่สามารถละลายในกันและกันมาผสมกัน โมเลกุลของของเหลวชนิดหนึ่งจะแพร่กระจายไปทั่วโมเลกุลของเหลวอีกชนิดหนึ่ง แต่อัตราของการแพร่ของของเหลวช้ากว่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราการแพร่ของโมเลกุลของแก๊ส แต่จะเร็วกว่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับของแข็ง การแพร่ของโมเลกุลของของเหลวเห็นได้ชัดโดยหยดหมึกสี ลงไปในน้ำ จะพบว่าหมึกที่หยดลงไปในน้ำค่อย ๆ แพร่กระจายออก จนในที่สุดน้ำในภาชนะเป็นสีและเข้มเท่ากันทั้งภาชนะ ดังภาพที่ 5.46



ภาพที่ 5.46 แสดงการแพร่ของของเหลว
ที่มา: http://en.wikipedia.org/wiki/Diffusion

ปัจจัยที่มีผลต่อการแพร่

(1) สถานะของตัวกลางที่สารจะแพร่ โดยตัวกลางที่เป็นแก๊สจะมีแรงต้านน้อยที่สุดจึงทำให้มีอัตราการแพร่สูงที่สุด

(2) ขนาดอนุภาคของสาร โดยอนุภาคยิ่งเล็กยิ่งมีอัตราการแพร่สูง

(3) ระยะทางที่สารจะแพร่ในหนึ่งหน่วยเวลา

(4) อุณหภูมิ โดยจะมีผลต่อการเพิ่มพลังงานจลน์ให้กับสารทำให้มีอัตราการแพร่เพิ่มสูงขึ้น

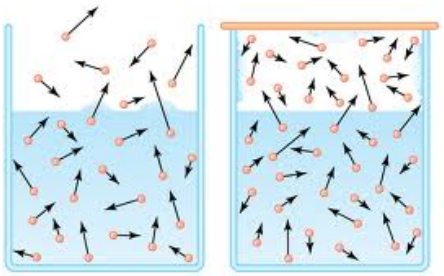
(5) ความดัน เมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้นจะเพิ่มความหนาแน่นให้กับสาร ส่งผลให้มีอัตราการแพร่เพิ่มสูงขึ้น

(6) ความแตกต่างของความเข้มข้นสารระหว่างสองบริเวณ

4) จุดเดือด

การเดือด (boiling) คือกระบวนการที่โมเลกุลของของเหลวได้รับพลังงานความร้อนสูงมากพอจนกลายเป็นไอได้อย่างรวดเร็ว และโมเลกุลของของเหลวทั่วทุกบริเวณในภาชนะนั้นสามารถที่จะหลุดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลได้อย่างรวดเร็ว (ภาพที่ 5.47) การเดือดของของเหลวจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิหนึ่ง ซึ่งจะคงที่สำหรับของเหลวแต่ละชนิด เรียกว่า จุดเดือด (boiling point) ความดันไอของของเหลวขณะเดือดจะมีค่าเท่ากับหรือมากกว่า ความดันภายนอก (ความดันบรรยากาศ)

ความดันบรรยากาศมีผลต่อจุดเดือดของของเหลว คือถ้าเปลี่ยนความดันจะทำให้จุดเดือดของของเหลวเปลี่ยนไปด้วย ดังนั้นการบอกจุดเดือดของของเหลวชนิดหนึ่ง ๆ จะต้องบอกความดันของบรรยากาศด้วย เช่น จุดเดือดของน้ำเท่ากับ 100°C ที่ความดัน 1 บรรยากาศ แต่โดยทั่วไปเมื่อกล่าวถึงจุดเดือดโดยไม่ระบุความดัน ให้หมายถึงจุดเดือดที่ความดัน 1 บรรยากาศ และเรียกว่าจุดเดือดนั้นว่า จุดเดือดปกติ (normal boiling point)



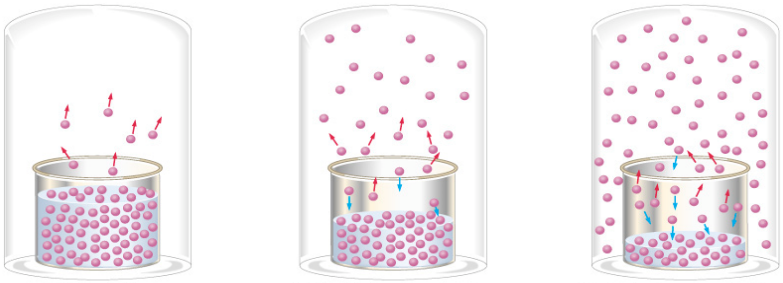
(ก) (ข)

ภาพที่ 5.47 แสดงการเดือดของของเหลว (ก) ในระบบเปิด และ (ข) ในระบบปิด

5) ความดันไอ

ความดันไอ (vapor pressure) คือความดันที่อยู่เหนือของเหลว ณ ภาวะสมดุลในระบบปิด จากภาพที่ 5.48(ก) เมื่อโมเลกุลของของหลวที่มีพลังงานจลน์มากพอที่สามารถเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของเหลวด้วยกันจะระเหยกลายเป็นไออยู่เหนือผิวหน้าของของเหลว โมเลกุลของไอเหล่านั้นจะชนกันเองหรือชนกับผิวของภาชนะแล้วควบแน่นกลับมาเป็นของเหลวอีกครั้ง เมื่อโมเลกุลของของเหลวระเหยกลายเป็นไอเพิ่มมากขึ้นจนถึงจำนวนหนึ่งจะทำให้ไอนั้นมีความดันค่าหนึ่งจนกระทั่งความดันคงที่ (ภาพที่ 5.48(ข)) ที่ความดันไอคงที่จำนวนโมเลกุลของไอที่อยู่เหนือของเหลวจะเข้าสู่ภาวะสมดุล

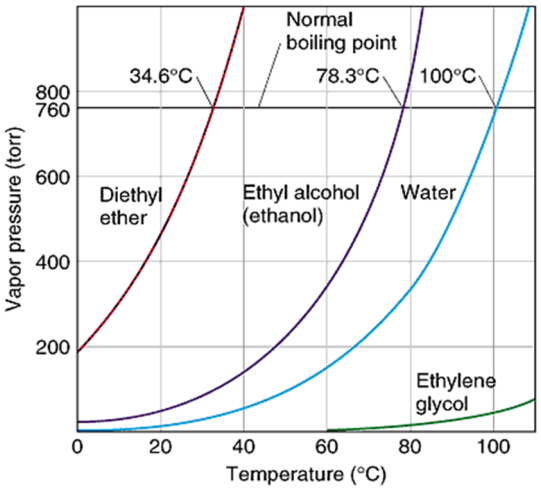
กล่าวคือจำนวนโมเลกุลของของเหลวที่ระเหยไปกลายเป็นไอและจำนวนโมเลกุลของไอที่ควบแน่นกลับมาเป็นของเหลวเท่ากันตลอดเวลา ดังภาพที่ 5.48(ค)



(ก) (ข) (ค)

ภาพที่ 5.48 แสดงความดันไอของของเหลว (ก) โมเลกุลของเหลวเริ่มระเหย (ข) โมเลกุลของเหลวระเหยมากขึ้นและควบแน่นบางส่วน และ (ค) การระเหยและควบแน่นด้วยอัตราเท่ากัน
ที่มา: http://www.kentchemistry.com/links/Matter/VaporPressure.htm

ความดันไอจะเกิดขึ้นที่ภาวะสมดุลเท่านั้น ดังนั้นต้องพิจารณาในระบบปิดเสมอ ของเหลวแต่ละชนิดจะมีความดันไอไม่เท่ากัน โดยทั่วไปพบว่าถ้าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลน้อย ความดันไอของของเหลวจะมีค่าสูง เพราะโมเลกุลของของเหลวสามารถระเหยได้ง่าย ในทางตรงกันข้ามถ้าของเหลวมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมาก ความดันไอของของเหลวจะมีค่าน้อย ภาพที่ 5.49 แสดงความดันไอของน้ำ (water) เอทานอล (ethanol) และไดเอทิลอีเทอร์ (diethyl ether)



ภาพที่ 5.49 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับความดันไอของของเหลว
ที่มา: Brown et al. Chemistry. 2009. p455

พิจารณาลำดับความหนืดของของเหลวจะเป็น ethylene glycol > water > ethanol > diethyl ether ตามลำดับ ถ้าความหนืดของของเหลวมาก ความดันไอจะต่ำ และในทางกลับกัน ถ้าความหนืดของของเหลวน้อย ความดันไอจะสูง ดังนั้น ลำดับความดันของสารคือ diethyl ether > ethanol > water > ethylene glycol

ปัจจัยที่มีผลต่อความดันไอ

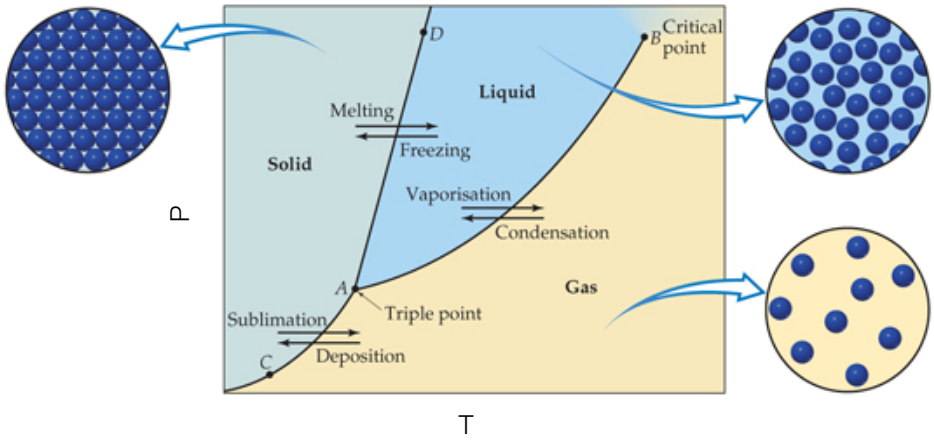
(1) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของเหลว ถ้าสารที่มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากความดันไอจะต่ำ เพราะโอกาสที่โมเลกุลจะชนะแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลแล้วกลายเป็นไอยาก

(2) อุณหภูมิ ถ้าอุณหภูมิของระบบสูง ย่อมทำให้โมเลกุลของสารมีพลังงานจลน์สูงขึ้นโอกาสที่จะระเหยกลายเป็นไอมีมากขึ้น ความดันไอจะเพิ่มขึ้น สารชนิดเดียวกันที่อุณหภูมิเท่ากันย่อมมีความดันไอเท่ากันเสมอ

(3) สารที่มีจุดเดือดต่ำจะมีความดันไอสูง เพราะสารนั้นระเหยง่าย ส่วนสารที่มีจุดเดือดสูง ความดันไอจะต่ำ เพราะสารนั้นระเหยยาก

แผนผังวัฏภาค

แผนผังที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสถานะของสสารทั้ง 3 สถานะ ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ เรียกว่า แผนผังวัฏภาค (phase diagram) ดังภาพที่ 5.50 แผนผังวัฏภาคเป็นกราฟสองมิติประกอบด้วยแกนอุณหภูมิและความดัน ซึ่งมีเส้นกราฟที่สำคัญ 3 เส้นโดยแต่ละเส้นแสดงวัฏภาคของสสารตามเงื่อนไขอุณหภูมิและความดัน ที่อยู่ ณ ภาวะสมดุล แผนผังวัฏภาคมีประโยชน์ใช้ในการทำนายการเปลี่ยนสถานะของสารที่อุณหภูมิและความดันค่าหนึ่งๆ



ภาพที่ 5.50 เส้นกราฟแผนผังวัฏภาค
ที่มา: Brown et al. Chemistry. 2009. p457

จากแผนผังวัฏภาคในภาพที่ 5.50 แบ่งออกได้เป็น 3 ส่วน ลักษณะเส้นกราฟของแผนผังวัฏภาคอธิบายได้ดังนี้ โดยแต่ละส่วนจะมีอยู่เพียงวัฏภาคเดียวคือของแข็ง ของเหลว และแก๊ส

เส้น CA เป็นเส้นสมดุลวัฏภาคระหว่างของแข็งกับแก๊ส เป็นเส้นแบ่งส่วนที่เป็นของแข็งกับแก๊ส

เส้น AD เป็นเส้นสมดุลวัฏภาคระหว่างของแข็งกับของเหลว เป็นเส้นแบ่งส่วนที่เป็นของแข็งกับของเหลว โดยทั่วไปแล้ว แนวโน้มของเส้น AD ส่วนใหญ่จะเบนไปทางขวามือ ยกเว้น น้ำ เพราะว่า น้ำที่เป็นของแข็งจะมีปริมาตรมากกว่าน้ำที่เป็นของเหลว จึงทำให้ความหนาแน่นของน้ำที่เป็นของแข็งจะมีค่าน้อยกว่าความหนาแน่นของน้ำที่เป็นของเหลว

เส้น AB เป็นเส้นสมดุลวัฏภาคระหว่างของเหลวกับแก๊ส และเป็นเส้นแบ่งส่วนที่เป็นของเหลวกับแก๊ส

จุดที่เส้นสมดุลทั้ง 3 เส้นมาตัดกันที่จุด A ซึ่งเป็นจุดที่แสดงถึง อุณหภูมิและความดันที่ทำให้ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส อยู่ร่วมในภาวะสมดุลกันที่จุดเดียวกัน เรียกว่า จุดร่วมสาม (triple point) จุด B เรียกว่า จุดวิกฤต (critical point) เป็นจุดสุดท้ายที่สามารถแบ่งและเห็นขอบเขตสมดุลระหว่างของเหลวกับแก๊สได้ เมื่อพิจารณาจุดที่อยู่เหนือขอบเขตจุดวิกฤตขึ้นไป สสารจะมีพฤติกรรมแตกต่างไปจากของเหลวและแก๊ส กล่าวคือไม่สามารถพิจารณาและแบ่งแยกระหว่างของเหลวและแก๊สได้

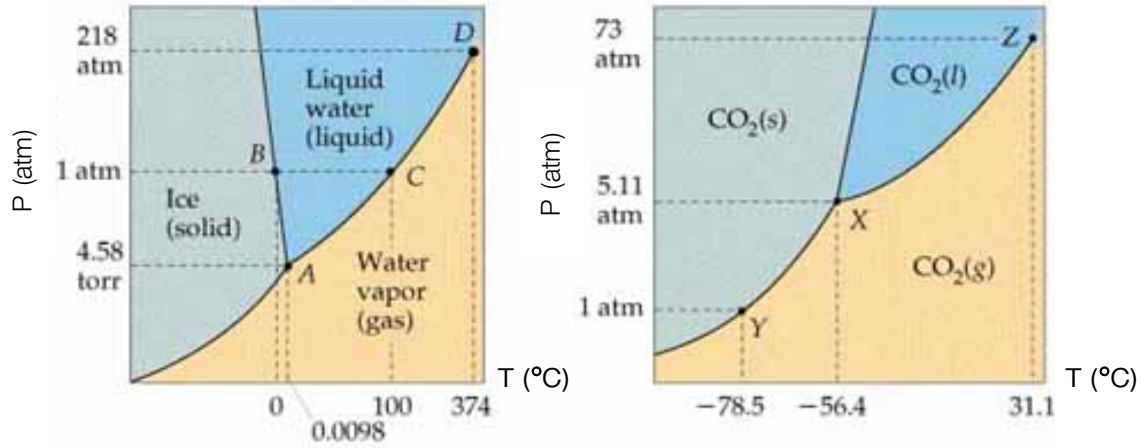
1) แผนผังวัฏภาคของน้ำ

แผนผังวัฏภาคของน้ำ ดังภาพที่ 5.51(ก) ที่ความดัน 1 บรรยากาศ มีลักษณะดังนี้

จุดหลอมเหลว (melting point) คือจุดที่ทำให้น้ำเปลี่ยนจากสถานะของแข็งกลายเป็นของเหลว ซึ่งจะปรากฏที่อุณหภูมิ 0°C น้ำเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นแก๊ส โดยไม่ผ่านสถานะของเหลว โดยการลดความดันลงเรื่อย ๆ จนความดันต่ำกว่า 4.58 ทอร์ (0.00603 atm) ซึ่งในที่สุดจะได้ไอน้ำโดยไม่ผ่านสถานะที่เป็นของเหลว

จุดเดือด (boiling point) คือจุดที่ทำให้น้ำเปลี่ยนจากสถานะของเหลวกลายเป็นแก๊ส จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 100°C

จุดร่วมสาม (triple point) ของน้ำ จะอยู่ที่ความดัน 4.58 ทอร์ (0.00603 atm) อุณหภูมิ 0.0098°C และจุดวิกฤต (critical point) ของน้ำจะอยู่ที่ความดัน 218 atm อุณหภูมิ 374°C



ภาพที่ 5.51 แผนผังวัฏภาคของ (ก) H_2O และ (ข) CO_2

ที่มา: Brown et al. Chemistry. 2009. p458

แผนผังวัฏภาคช่วยให้คาดคะเนการเปลี่ยนแปลงของจุดเยือกแข็งและจุดเดือดของสารอันเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงของความดันภายนอก เมื่อความดันสูงกว่า 1 atm จุดเดือดของน้ำสูงขึ้นและทำให้จุดหลอมเหลวของน้ำแข็งลดลง แต่ถ้าลดความดันต่ำกว่า 1 atm จะทำให้จุดเดือดของน้ำลดลงและทำให้จุดหลอมเหลวของน้ำแข็งเพิ่มขึ้น

2) แผนผังวัฏภาคของคาร์บอนไดออกไซด์

แผนผังวัฏภาคของ CO_2 ดังภาพที่ 5.51(ข) โดยทั่วไปจะคล้ายกับแผนผังวัฏภาคของน้ำ ยกเว้นความชันของเส้นโค้งระหว่างสถานะของแข็งกับของเหลวมีค่าเป็นบวก ลักษณะเช่นนี้เป็นจริงสำหรับสารทุกชนิด ยกเว้นน้ำ เพราะน้ำแข็งมีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำในสถานะของเหลว จุดร่วมสามของ CO_2 อยู่ที่อุณหภูมิ -56.4°C และความดัน 5.11 atm ลักษณะเฉพาะอย่างหนึ่งของแผนผังวัฏภาคของ CO_2 คือ สถานะของเหลวจะอยู่เหนือความดันบรรยากาศ ดังนั้นจึงไม่สามารถทำให้ของแข็งของ CO_2 หลอมเหลวที่ 1 atm แต่ถ้าให้ความร้อนแก่ของแข็ง CO_2 หรือน้ำแข็งแห้งที่อุณหภูมิ -78°C และความดัน 1 atm น้ำแข็งแห้งจะระเหิด

3) อุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤต

ในทางทฤษฎีแก๊สสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้ 2 วิธี คือทำให้อุณหภูมิของแก๊สลดลงเพื่อลดพลังงานจลน์ของโมเลกุล จนในที่สุดเกิดโมเลกุลของของเหลวขึ้น หรือให้ความดันแก่แก๊สเพื่อทำให้ระยะห่างระหว่างโมเลกุลลดลงจนกระทั่งเกิดแรงดึงดูดและเกิดการควบแน่นเป็นของเหลว กระบวนการควบแน่นแก๊สเป็นของเหลวทางอุตสาหกรรมจะรวมทั้งสองวิธีเข้าด้วยกัน

อุณหภูมิวิกฤต (critical temperature, T_c) คืออุณหภูมิสูงสุดที่สารสามารถอยู่ได้ในสถานะของเหลว ที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ แก๊สจะไม่สามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้ ไม่ว่าจะใช้ความดันสูงเท่าใดกระทำต่อแก๊ส อุณหภูมิวิกฤตแสดงถึงความแรงของแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล เช่น เบนซีน เอทานอล ปรอท และน้ำ เป็นสารที่แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลสูงจึงมีอุณหภูมิวิกฤตสูงกว่าสารอื่นๆ (ตารางที่ 5.9)

ความดันวิกฤต (critical pressure, P_c) คือความดันต่ำสุดที่ต้องใช้ในการควบแน่นของแก๊สเป็นของเหลวที่อุณหภูมิวิกฤต

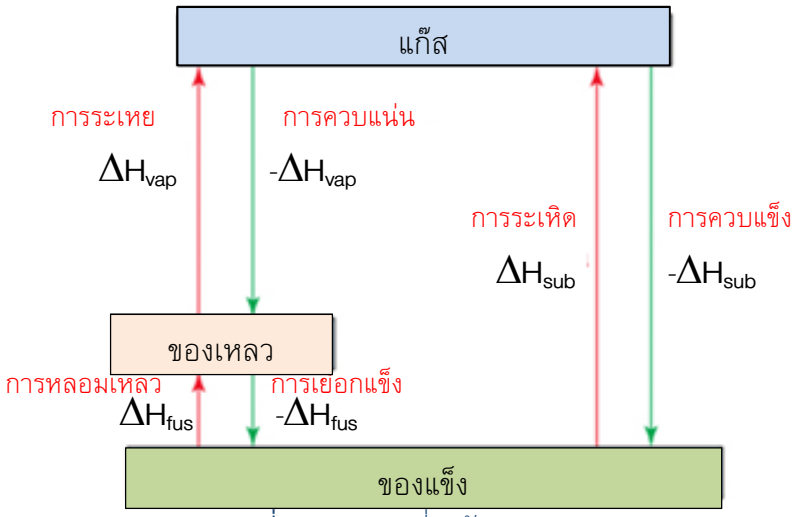
ตารางที่ 5.9 ค่าอุณหภูมิวิกฤติ (T_c) และความดันวิกฤติ (P_c) ของสารบางชนิด

สาร	T_c (°C)	P_c (atm)
แอมโมเนีย (NH_3)	132.4	111.5
อาร์กอน (Ar)	-186	6.3
เบนซีน (C_6H_6)	288.9	47.9
คาร์บอนไอออกไซด์ (CO_2)	31.1	73.0
ไดเอทิลอีเทอร์ ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$)	192.6	35.6
เอทานอล (CH_3CH_2OH)	243	63.0
ปรอท (Hg)	1,462	1,036
มีเทน (CH_4)	-83.0	45.6
ไฮโดรเจน (H_2)	-239.9	12.8
ไนโตรเจน (N_2)	-147.1	33.5
ออกซิเจน (O_2)	-118.8	49.7
ซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ (SF_6)	45.5	37.6
น้ำ (H_2O)	374	219

พลังงานของการเปลี่ยนวัฏภาค

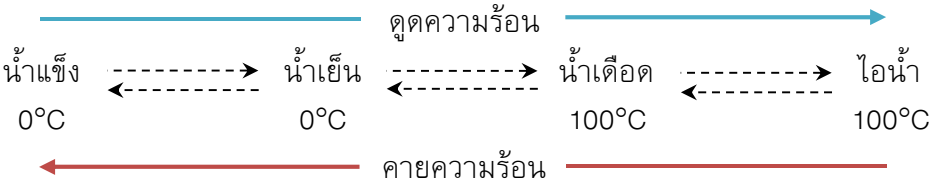
การเปลี่ยนวัฏภาค (phase change) คือการเปลี่ยนสถานะของสสาร กล่าวคือของแข็งเปลี่ยนเป็นของเหลว หรือของเหลวเปลี่ยนเป็นไอ หรือการที่ไอเปลี่ยนเป็นของเหลว หรือของเหลวเปลี่ยนเป็นของแข็ง การเปลี่ยนวัฏภาคของแต่ละสถานะ ดังแสดงในภาพที่ 5.52

การหลอมเหลว (melting) คือของแข็ง (solid) เปลี่ยนเป็นของเหลว (liquid)
การระเหย (vaporization) คือของเหลว (liquid) เปลี่ยนเป็นไอ (gas)
การระเหิด (sublimation) คือของแข็ง (solid) เปลี่ยนเป็นไอ (gas)
การเยือกแข็ง (freezing) คือของเหลว (liquid) เปลี่ยนเป็นของแข็ง (solid)
การควบแน่น (condenzation)คือ ไอ (gas) เปลี่ยนเป็นของเหลว (liquid)
การควบแข็ง (deposition) คือไอ (gas) เปลี่ยนเป็นของแข็ง (solid)



ภาพที่ 5.52 การเปลี่ยนวัฏภาคของสาร
ที่มา: ดัดแปลงจาก Brown et al. Chemistry. 2009. p449

การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของสสารเกี่ยวข้องกับพลังงาน ดังนั้น การเปลี่ยนสถานะต้องมีการถ่ายเทพลังงาน อาจเป็นแบบดูดความร้อน (endothermic) หรือคายความร้อน (exothermic) ตัวอย่างที่สามารถพิจารณาได้ง่ายคือ การเปลี่ยนแปลงสถานะของน้ำ



$H_2O(l) + 40.62\ kJ/mol \longrightarrow H_2O(g)$ .....(5.58)

$H_2O(g) \longrightarrow H_2O(l) + 40.62\ kJ/mol$ .....(5.59)

$H_2O(s) + 50.01\ kJ/mol \longrightarrow H_2O(g)$ .....(5.60)

$H_2O(g) \longrightarrow H_2O(s) + 50.01\ kJ/mol$ .....(5.61)

$H_2O(s) + 5.98\ kJ/mol \longrightarrow H_2O(l)$ .....(5.62)

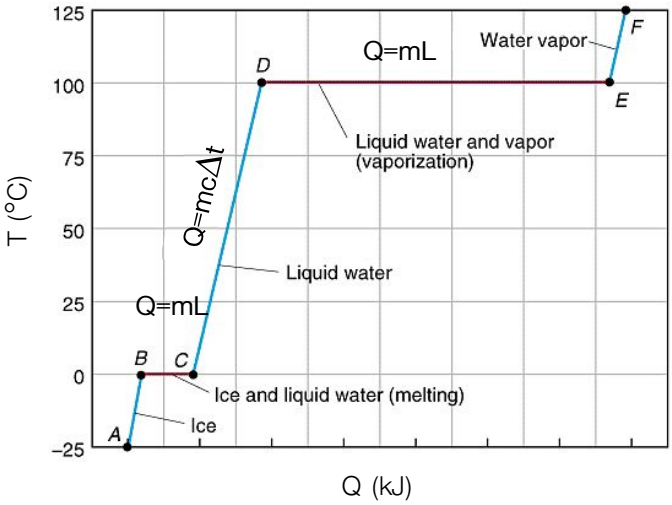
$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) + 5.98\ kJ/mol$ .....(5.63)

เมื่อพิจารณาจากการเปลี่ยนวัฏภาคของน้ำ เมื่อเกิดการระเหยจากของเหลวกลายเป็นแก๊ส ระบบต้องดูดพลังงานความร้อนเท่ากับ 40.62 kJ/mol (สมการ 5.58) ค่าพลังงานนี้เป็นปริมาณความร้อนที่ดูดเข้าไปใช้ในการเปลี่ยนน้ำ 1 โมลให้เป็นไอน้ำ 1 โมล (ปริมาณความร้อนมีค่าเป็นบวก) หรือเมื่อไอน้ำควบแน่นเป็นของเหลว ระบบจะการคายพลังงานความร้อน ปริมาณความร้อนมีค่าเป็นลบ (สมการ 5.59) เรียกค่าพลังงานความร้อนของการเปลี่ยนสถานะระหว่างของเหลวกับแก๊สว่า เอนทัลปีของการระเหย (ΔH_{vap})

กรณีน้ำแข็งระเหิดเป็นไอน้ำ ระบบต้องดูดพลังงานความร้อนเข้าไป ค่าความร้อน 50.01 kJ/mol (สมการ 5.60) ซึ่งเป็นปริมาณความร้อนที่ใช้ในการเปลี่ยนน้ำแข็ง 1 โมล ให้เป็นไอน้ำ (ระเหิด) ที่อุณหภูมิเดียวกัน เรียกค่าพลังงานความร้อนของการเปลี่ยนสถานะระหว่างของแข็งกับแก๊สวาา เอนทัลปีของการระเหิด (ΔH_{sub})

ค่าปริมาณความร้อนในการเปลี่ยนสถานะของของแข็ง (1 โมล) เป็นของเหลวเรียกว่า เอนทัลปีของการหลอมเหลว (ΔH_{fus})

เมื่อพิจารณาพลังงานของการเปลี่ยนสถานะจะพบว่าเมื่อค่าเอนทัลปีเป็นบวก ($\Delta H>0$) จะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ส่วนถ้าค่าเอนทัลปีเป็นลบ ($\Delta H<0$) จะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน



ภาพที่ 5.53 กราฟปริมาณความร้อนของการเปลี่ยนสถานะของน้ำ
ที่มา: ดัดแปลงจาก Brown et al. Chemistry. 2009. p450

การเปลี่ยนแปลงสถานะจากน้ำแข็ง (สถานะของแข็ง) เป็นไอน้ำ และพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปในการเปลี่ยนวัฏภาค อธิบายได้จากภาพที่ 5.53 เมื่อน้ำแข็ง (สถานะของแข็ง) ได้รับพลังงานความร้อนจนถึง 0°C (จุด B) น้ำแข็งจะหลอมเหลวเป็นน้ำที่ 0°C อุณหภูมิ ณ จุดนี้เรียกว่าจุดหลอมเหลว ในขณะนี้พลังงานภายนอกจะถูกดูดเข้าสู่ระบบเพื่อใช้ในการหลอมเหลวเป็นของเหลวทั้งหมด (ช่วง B ถึง C)

เมื่อให้พลังงานความร้อนเพิ่มขึ้น อุณหภูมิจะสูงขึ้นอีกจนถึงอุณหภูมิหนึ่งที่ของเหลวเริ่มเปลี่ยนสถานะเป็นไอ (แก๊ส) อุณหภูมิ ณ จุด D เรียกว่าจุดเดือด กระบวนการที่เกิดขึ้น เรียกว่า การกลายเป็นไอ (ช่วง C ถึง D) ระบบจะต้องดูดพลังงานจากสิ่งแวดล้อมเข้าสู่ระบบเพื่อใช้ในการเปลี่ยนสถานะกลายเป็นไอ โดยช่วงอุณหภูมิคงที่ (ช่วง D ถึง E)

ปริมาณความร้อนที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะของสาร เรียกว่า ความร้อนแฝงจำเพาะ (latent heat) ความร้อนแฝงจำเพาะของสารแต่ละชนิดมีค่าเฉพาะตัว แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว และความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ

ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (latent heat of fusion) คือปริมาณความร้อนที่ต้องใช้ในการเปลี่ยนสถานะของแข็งให้กลายเป็นของเหลว ณ จุดหลอมเหลวของสาร (ภาพที่ 5.53 ช่วง B ถึง C)

ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (latent heat of vaporization) คือปริมาณความร้อนที่ต้องใช้ในการเปลี่ยนสถานะของเหลวให้กลายเป็นไอ ณ จุดเดือดของของเหลวนั้น (ภาพที่ 5.53 ช่วง D ถึง E)

ค่าความร้อนแฝงจำเพาะของการกลายเป็นไอของสารทุกชนิด จะมีค่ามากว่าความร้อนแฝงจำเพาะของการหลอมเหลวเสมอ เช่น

น้ำมีค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลว 79.7 แคลอรีต่อกรัม หมายความว่า ในการทำน้ำแข็ง 1 กรัม ให้หลอมเหลวเป็นน้ำ ต้องใช้พลังงานความร้อน 79.7 แคลอรี

น้ำมีค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ 540 แคลอรีต่อกรัม หมายความว่า ในการทำน้ำ 1 กรัม อุณหภูมิ 100°C ให้เปลี่ยนเป็นไอน้ำ 1 กรัม อุณหภูมิ 100°C ต้องใช้พลังงานความร้อน 540 แคลอรี

ตารางที่ 5.10 ค่าความร้อนแฝงจำเพาะของสารบางชนิด

สาร	**จุดหลอมเหลว (°C)**	**ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว**		**จุดเดือด (°C)**	**ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ**	
		(kcal/kg)	(kJ/kg)		(kcal/kg)	(kJ/kg)
ออกซิเจน	-218.8	3.3	14	-183	51	210
ไนโตรเจน	-210.0	6.1	26	-195.8	48	200
เอทานอล	-114	25	104	78	204	850
แอมโมเนีย	-77.8	8.0	33	-33.4	33	137
น้ำ	0	79.7	333	100	540	2,260
ตะกั่ว	327	5.9	25	1,744	208	870
เงิน	961	21	88	2,212	558	2,300
ทองคำ	1,064	-	64.4	2,660	-	1,580
เหล็ก	1,535	69.1	289	2,887	1,520	6,340

การหาปริมาณความร้อน

กรณีที่ 1 การคำนวณหาปริมาณความร้อนที่ทำให้สารเปลี่ยนสถานะ คำนวณได้จาก

$$Q = mL \qquad \text{.....(5.67)}$$

เมื่อ Q = ปริมาณความร้อน หรือค่าความร้อนแฝงที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะ (cal หรือ kcal)

m = น้ำหนักของสาร (g หรือ kg)

L = ความร้อนแฝงจำเพาะของสาร (cal/g หรือ J/kg)

กรณีที่ 2 การคำนวณหาปริมาณความร้อนโดยที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลง คำนวณได้จาก

$$Q = ms\Delta t \qquad \text{.....(5.68)}$$

เมื่อ Q = ปริมาณความร้อนที่สารได้รับ (cal หรือ J)
m = น้ำหนักของสาร (g)
s = ความร้อนจำเพาะของสาร (กรณีน้ำใช้ c แทนค่าความร้อนจำเพาะของน้ำเท่ากับ 0.5)
Δt = อุณหภูมิของน้ำที่เปลี่ยนไป (°C)

ตัวอย่าง 5.22 น้ำแข็งหนัก 20 กรัม อุณหภูมิ 0°C ละลายกลายเป็นน้ำหมดพอดีที่ 0°C จะต้องใช้ความร้อนเท่าใด (ความร้อนแฝงจำเพาะของการหลอมเหลวของน้ำแข็งเท่ากับ $333x10^3$ J/kg)
วิธีคิด โจทย์กำหนด $m=20x10^{-3}$ kg และ $L=333x10^3$ J/kg

จาก $Q = mL$
$Q = (20x10^{-3}\text{ kg})(333x10^3\text{ J/kg})$
$Q = 6{,}660$ J

ดังนั้น ต้องใช้ความร้อน 6,660 จูล หรือ 6.66 กิโลจูล

ตัวอย่าง 5.23 คำนวณปริมาณความร้อนรวมเมื่อต้องการหลอมละลายน้ำแข็งหนัก 100 กรัมที่อุณหภูมิ 30°C (ค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลวเท่ากับ $333x10^3$ J/kg และความร้อนจำเพาะของน้ำเท่ากับ 4.2 kJ/kg)
วิธีคิด ปริมาณความร้อนการทำน้ำแข็งให้กลายเป็นน้ำที่อุณหภูมิ 30°C เกิดขึ้น 2 ขั้นตอนคือ

ขั้นที่ 1 ปริมาณความร้อนที่จุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิคงที่ คำนวณโดยใช้

$Q = mL$
$Q = (100x10^{-3}\text{ kg})(333x10^3\text{ J/kg})$
$Q = 33{,}300\text{ J} = 33.3\text{ kJ}$

ขั้นที่ 2 ปริมาณความร้อนโดยที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลง จาก 0°C ถึง 30°C

$Q = mc\Delta t$
$= (100x10^{-3}\text{ kg})(4.2\text{ kJ/kg})(30°C\text{-}0°C)$
$= (100x10^{-3}\text{ kg})(4.2\text{ kJ/kg})(30°C) = 12.6\text{ kJ}$

ดังนั้น ปริมาณความร้อนรวม = 33.3 + 12.6 = 45.9 kJ

5.3.2 สารละลาย

สารละลาย (solution) คือสารผสมของสสารสองชนิดหรือมากกว่าสองชนิด ปริมาณของส่วนประกอบเปลี่ยนแปลงได้ แต่เปลี่ยนแปลงอยู่ในขอบเขตจำกัด ส่วนประกอบของสารละลายมักเป็นสารบริสุทธิ์ อาจเป็นแก๊ส ของเหลวหรือของแข็ง ส่วนประกอบที่มีปริมาณมากกว่าเรียกว่า ตัวทำละลาย (solvent) ส่วนประกอบที่มีอยู่ในปริมาณน้อยกว่า เรียกว่า ตัวถูกละลาย (solute) สารละลายอาจมีตัวถูกละลายเพียงหนึ่งชนิดหรือมากกว่าก็ได้ การศึกษาเกี่ยวกับสารละลายอาจมีชื่อเรียกได้หลายชื่อตามชนิดหรือปริมาณของตัวถูกละลายและตัวทำละลายเช่น

- สารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย เรียกกว่า สารละลายเอเควียส (aqueous solution)

- สารละลายที่มีส่วนประกอบเพียงสองส่วนประกอบคือ ตัวทำละลายกับตัวถูกละลายหนึ่งชนิด เรียกว่า สารละลายทวิภาค (binary solution)

- สารละลายที่มีปริมาณของตัวถูกละลายสูงสุดในตัวทำละลายหนึ่งๆ ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ เรียกว่า สารละลายอิ่มตัว (saturated solution) แต่ก่อนที่จะถึงจุดที่เป็นสารละลายอิ่มตัวสารละลายนั้นจะเรียกว่า สารละลายไม่อิ่มตัว (unsaturated solution)

ชนิดของสารละลาย

สารละลายอาจมีสถานะเป็นแก๊ส ของเหลว หรือของแข็งอย่างหนึ่งอย่างใด จึงแบ่งสารละลายออกได้เป็น 3 ประเภท คือสารละลายแก๊ส สารละลายของเหลว และสารละลายของแข็ง แต่เนื่องจากส่วนประกอบของสารละลายจะเป็นแก๊ส ของเหลว หรือของแข็ง สารละลายจึงแบ่งได้ถึง 9 ชนิดตามประเภทของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย ดังตารางที่ 5.11

ตารางที่ 5.11 ประเภทและชนิดของสารละลาย

ประเภทของสารละลาย	**ชนิดของสารละลายในแต่ละสถานะ**	**ตัวอย่าง**
สารละลายแก๊ส	แก๊สในแก๊ส	อากาศ (แก๊ส O_2 ใน N_2)
	ของเหลวในแก๊ส	ความชื้นในอากาศ (น้ำในอากาศ)
	ของแข็งในแก๊ส	ไอของ I_2 (แข็ง) ในอากาศ
สารละลายของเหลว	แก๊สในของเหลว	น้ำโซดา (แก๊ส CO_2 ในน้ำ)
	ของเหลวในของเหลว	แอลกอฮอล์ (แอลกอฮอล์ในน้ำ)
	ของแข็งในของเหลว	น้ำเชื่อม (น้ำตาลในน้ำ)
สารละลายของแข็ง	แก๊สในของแข็ง	H_2 ใน Pd
	ของเหลวในของแข็ง	Hg ใน Ag
	ของแข็งในของแข็ง	โลหะเจือ เช่น Cu ใน Zn (ทองเหลือง)

1) สารละลายแก๊ส คือสถานะที่แก๊สเป็นตัวทำละลายโดยตัวถูกละลายอาจเป็นได้ทั้งแก๊ส ของเหลว และของแข็ง กรณีตัวถูกละลายเป็นแก๊ส หมายถึงแก๊สสองชนิดหรือมากกว่าสองชนิดผสมกัน (ไม่ทำปฏิกิริยาเคมีต่อกัน) ซึ่งจะผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้ทุกส่วนตามสมบัติของแก๊ส เช่น แก๊ส O_2 และ N_2 ในอากาศ ส่วนกรณีที่ตัวถูกละลายเป็นของเหลว เช่น ไอน้ำในอากาศ (ความชื้น)

2) สารละลายของเหลว คือสถานะที่ของเหลวเป็นตัวทำละลาย โดยตัวถูกละลายอาจเป็นได้ทั้งแก๊ส ของเหลวและของแข็ง ตัวอย่างแก๊สในของเหลว เช่น ออกซิเจนที่ละลายในน้ำ หรือน้ำอัดลม (มีแก๊ส CO_2 ละลาย) การละลายของแก๊สแต่ละชนิดในน้ำมีปริมาณน้อยมาก เช่นที่สภาวะ STP แก๊ส N_2 ละลายได้เพียง 0.001 โมลในน้ำ 1 ลิตร หรือแก๊ส O_2 ละลายได้เพียง 0.0022 โมลในน้ำ 1 ลิตร

กรณีที่ตัวถูกละลายเป็นของเหลว ถ้าของเหลวสองชนิดไม่ว่าจะใช้องค์ประกอบเท่าไรละลายปนกันอย่างสมบูรณ์ เรียกว่า ของผสมเนื้อเดียวกัน (homogeneous) ตัวอย่างเช่น เอทานอลกับน้ำ แต่ของเหลว

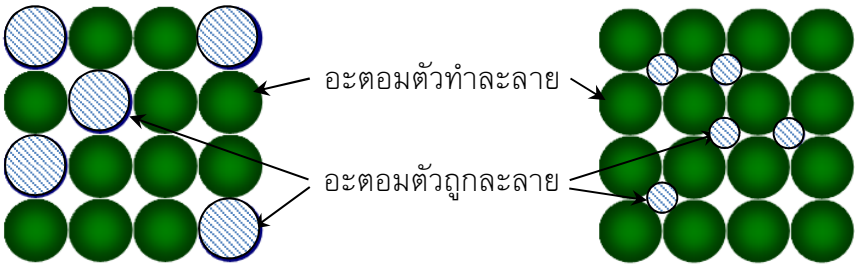
บางชนิดแยกกันอย่างเด็ดขาด ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน เรียกว่า ของผสมไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous) เช่น ปรอทกับน้ำ น้ำมันก๊าดกับน้ำ

กรณีที่ตัวถูกละลายเป็นของแข็งพบเห็นมากที่สุด โดยสารละลายส่วนมากจะมีน้ำเป็นตัวทำละลาย เรียกว่า สารละลายเอเควียส (aquoeus) น้ำเป็นตัวทำละลายที่ดีเพราะเป็นสารมีขั้ว สามารถละลายสารประกอบไอออนิกและสารโคเวเลนซ์มีขั้ว

3) สารละลายของแข็ง คือสถานะที่ของแข็งเป็นตัวทำละลายโดยตัวถูกละลายอาจเป็นได้ทั้งแก๊ส ของเหลวและของแข็ง กรณีตัวถูกละลายเป็นแก๊ส โดยของแข็งบางชนิดสามารถรับแก๊สเข้าไว้ในตัวมันได้ เช่น ถ่านสามารถดูดแก๊ส ส่วนกรณีตัวถูกละลายเป็นของแข็งโดยส่วนมากได้แก่ โลหะเจือ เช่น ทองเหลือง (ทองแดงผสมกับสังกะสี) ได้จากการให้ความร้อนจนทั้งสองผสมกัน แต่ไม่ทำปฏิกิริยาต่อกัน สารละลายประเภทนี้เกิดขึ้นโดยอะตอมตัวถูกละลายเข้าไปแทนที่อะตอมตัวทำละลายในแลตทิซผลึกของตัวทำละลาย จะเกิดได้ดีเมื่อขนาดของอะตอมตัวถูกละลายกับอะตอมตัวทำละลายใกล้เคียงกันจึงแทนที่กันได้และทำในแลตทิซผลึกเสถียรด้วย การกระจายตัวของตัวถูกละลายในสารละลายของแข็งมี 2 แบบคือ

(1) สารละลายของแข็งแบบแทนที่ (substitutional solid solution) เกิดจากอะตอมของธาตุสองชนิด คืออะตอมของตัวถูกละลาย สามารถเข้าไปแทนที่อะตอมของตัวทำละลาย ในโครงสร้างผลึกได้ โครงสร้างผลึกของโลหะผสมชนิดนี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่อาจจะเกิดการเสียรูปไปบ้าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อขนาดของอะตอมต่างกัน ดังภาพที่ 5.54(ก)

(2) สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก (interstitial solid solution) เป็นสารละลายของแข็งที่เกิดขึ้นเนื่องจากอะตอมของตัวถูกละลายเข้าไปแทรกตัวอยู่ในช่องว่างของอะตอมตัวทำละลาย ระยะช่องว่างระหว่างอะตอมของตัวทำละลายเรียกว่าซอก (interstices) สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรกจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อขนาดของอะตอมของตัวทำละลายมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของตัวถูกละลาย ดังภาพที่ 5.54(ข)



ภาพที่ 5.54 การแทนที่ในสารละลายของแข็ง (ก) สารละลายของแข็งแบบแทนที่ และ (ข) สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก

ที่มา: ดัดแปลงจาก http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=solid_solutions

การละลาย

การละลาย (solubility) คือปริมาณที่มากที่สุดของตัวถูกละลาย (solute) ที่จะละลายได้ในตัวทำละลาย (solvent) ปริมาณหนึ่ง และที่อุณหภูมิหนึ่งๆ เขียนเป็นสัดส่วนได้ดังนี้

$$s = \frac{g_{(solute)}}{V_{(solvent)}} \qquad .....(5.69)$$

เมื่อ s = ค่าการละลาย (g/mL หรือ g/L)

$g_{(solute)}$ = ปริมาณที่มากที่สุดของตัวถูกละลาย (g)

$V_{(solvent)}$ = ปริมาตรตัวทำละลาย (mL หรือ L)

ตัวถูกละลายที่ต่างชนิดกันจะมีค่าการละลายที่ต่างกัน เช่น

NaCl มีค่าการละลายเท่ากับ 39.12 กรัมต่อน้ำ 100 mL ที่ 100°C

AgCl มีค่าการละลายเท่ากับ 0.0021 กรัมต่อน้ำ 100 mL ที่ 100°C

หน่วยของการละลายส่วนมากคิดน้ำหนักเป็นกรัมตัวถูกละลายต่อตัวทำละลาย 100 กรัม ในกรณีที่ตัวถูกละลายเป็นเกลือไอออนิก สามารถแบ่งชนิดของเกลือจากค่าการละลายได้ดังนี้

1) เกลือที่ละลายได้ดี (soluble) หมายถึง เกลือที่จะละลายได้มากกว่า 1 กรัม ต่อตัวทำละลาย 100 กรัม

2) ละลายได้น้อย (slightly soluble) หมายถึง และถ้าละลายได้ตั้งแต่ 0.1-1.0 กรัม ต่อตัวทำละลาย 100 กรัม

3) เกลือที่ไม่ละลาย (insoluble) หมายถึง เกลือที่ละลายได้น้อยกว่า 0.1 กรัม ต่อตัวทำละลาย 100 กรัม

การละลายของเกลือบางชนิด แสดงในตารางที่ 5.12

ตารางที่ 5.12 ปริมาณตัวถูกละลายและค่าการละลายของเกลือบางชนิดในน้ำ

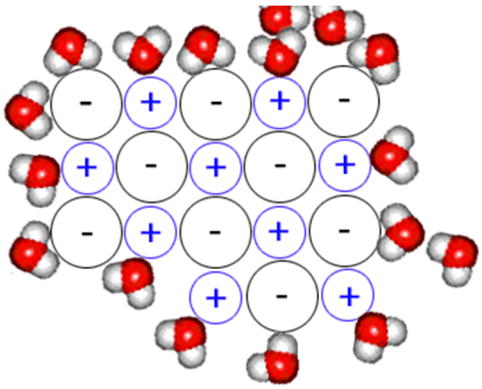
ตัวถูกละลาย	**ปริมาณตัวถูกละลายในสารละลายอิ่มตัวที่ 20°C (g)**	**ค่าการละลายที่ 60°C (g/100 g)**
NaCl	36.0	37.3
KNO_3	31.6	110.0
$AgC_2H_3O_2$	1.04	1.89
$K_2Cr_2O_7$	13.1	50.5
$AgNO_3$	222	525
$BaSO_4$	0.00023	0.00036

กระบวนการเกิดสารละลาย

สารละลายเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคของตัวถูกละลายกระจายเข้าไปอยู่ระหว่างอนุภาคของตัวทำละลายได้อย่างทั่วถึง อย่างไรก็ตามอนุภาคของตัวถูกทำละลายจะสามารถเข้าไปแทนที่อนุภาคของตัวทำละลายได้หรือไม่ หรือมากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของตัวถูกทำละลายและตัวทำละลาย เช่นแรงไดโพล-ไดโพล จะเกี่ยวข้องกับการละลายสารไอออนิกในน้ำ หรือแรงกระจายตัว (dispersion force) จะมีอิทธิพลต่อการละลายของตัวถูกทำละลายและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว ดังนั้น ปัจจัยสำคัญของการละลาย คือความแรงของแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของตัวถูกทำละลายและตัวทำละลาย การที่ตัวถูกละลายจะละลายในตัวทำละลายได้นั้น จะต้องทำลายแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคที่ยึดเหนี่ยวของโมเลกุลตัวถูกละลายเสียก่อน โดยตัวทำละลายกับอนุภาคของตัวถูกละลายอาจดึงดูดกันแรงมากพอที่จะเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคของตัวถูกละลาย และทำให้อนุภาคของตัวถูกละลายหลุดออกจากกัน

สารละลายจะสามารถเกิดขึ้นได้ดีเมื่อแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคของตัวถูกทำละลายกับตัวทำละลายมีขนาดใกล้เคียงกับแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของอนุภาคตัวถูกละลาย หรืออนุภาคตัวทำละลาย จึงทำให้โมเลกุลของตัวถูกละลายเข้าไปแทนที่โมเลกุลของตัวทำละลายได้ดี เช่นเกลือ NaCl ละลายได้ดีในน้ำ เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างไอออน (Na^+ และ Cl^-) กับโมเลกุลมีขั้วของน้ำมีมากพอ ๆ กัน จึงทำให้สามารถเอาชนะพลังงานแลตทิซของโครงผลึก NaCl ได้

แรงกระทำที่เกิดระหว่างโมเลกุลตัวถูกละลายและโมเลกุลตัวทำละลาย โดยที่เกิดขึ้นเนื่องจากโมเลกุลตัวทำละลายล้อมรอบโมเลกุลตัวถูกละลาย เรียกว่า โซลเวชัน (solvation) ถ้าโมเลกุลตัวทำละลายเป็นน้ำจะเรียกว่า ไฮเดรชัน (hydration) ดังภาพที่ 5.55 แสดงการล้อมรอบสารไอออนิกโดยโมเลกุลของน้ำ

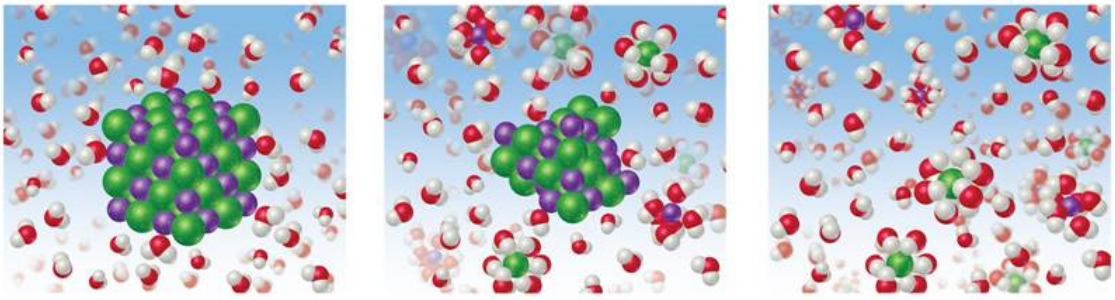


ภาพที่ 5.55 การล้อมรอบสารไอออนิกโดยโมเลกุลของน้ำ
ที่มา: http://apchemcyhs.wikispaces.com/The+Solution+Process

การละลายของเกลือไอออนิกในน้ำ เช่นเกลือ NaCl เมื่ออยู่ในน้ำ เนื่องจากสารประกอบไอออนิกประกอบด้วยไอออนประจุบวกและลบยึดเหนี่ยวกันอยู่ภายในแลตทิซผลึกด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต ดังนั้น เกลือไอออนิกจะสามารถละลายได้ต่อเมื่อแคตไอออนและแอนไอออนต้องแตกออกจากกัน

ภาพที่ 5.56 เมื่อใส่ NaCl ลงไปในน้ำ โมเลกุลน้ำเป็นโมเลกุลมีขั้ว (สภาพขั้วมีทั้งบวกและลบ) จะเกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลน้ำกับไอออนของ NaCl โมเลกุลน้ำจะหันด้านที่เป็นสภาพขั้วบวก (ด้านไฮโดรเจน) เข้าหาแอนไอออน (Cl^-) ที่อยู่ตามผิวของแข็ง และบางโมเลกุลน้ำจะหันด้านสภาพขั้วลบ (ด้านออกซิเจน) เข้าหาแคตไอออน (Na^+) เมื่อแรงดึงดูดระหว่างขั้วของไอออนและโมเลกุลของน้ำแข็งแรง

พอที่จะดึงเอาไอออนนั้นๆ หลุดออกจากตำแหน่งผิวของโครงผลึกได้แล้ว แคตไอออนและแอนไอออนจะถูกโมเลกุลน้ำเข้ามาห้อมล้อม เรียกว่า ไอออนที่ถูกไฮเดรต (hydrated ion) ไอออนที่ถูกไฮเดรตจะแพร่ออกไปในตัวทำละลาย แคตไอออนและแอนไอออนที่อยู่ที่ผิวของแข็งถูกไฮเดรตหลุดออกไปเรื่อยๆ จนของแข็งละลายหมดทั้งก้อน จำนวนโมเลกุลน้ำที่เข้าไปห้อมล้อมไอออนแต่ละชนิดมากน้อยไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับประจุ รัศมีของไอออนและโครงสร้างอะตอมของไอออนนั้นๆ



(ก) (ข) (ค)

ภาพที่ 5.56 กระบวนการละลายของเกลือไอออนิกในน้ำ (ก) ผลึกไอออนิกถูกห้อมล้อมโดยโมเลกุลของน้ำ (ข) ของแข็งเริ่มละลาย ไอออนถูกไฮเดรต และ (ค) ของแข็งละลายเป็นสารละลาย
ที่มา: Brown et al. Chemistry: The Central Science. 2009. p529

การละลายของสารขึ้นกับแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ถ้าแรงดึงดูดคล้ายคลึงกัน (มีความแรงใกล้เคียงกัน) จะละลายซึ่งกันและกัน เรียกว่า “like dissolves like” สารไม่มีขั้วจะละลายในตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้วและสารมีขั้วหรือสารประกอบไอออนิกจะละลายในตัวทำละลายที่มีขั้ว

ความเข้มข้นของสารละลาย

1) ความหมายความเข้มข้นของสารละลาย

ความเข้มข้นของสารละลาย คือการบอกปริมาณตัวถูกละลายในตัวทำละลายในปริมาตรที่กำหนด หน่วยปริมาตรของสารละลายในระบบ SI คือ ลูกบาศก์เมตร (m^3) แต่ในทางเคมีมักนิยมใช้หน่วยลิตร (liter, L) และมิลลิลิตร (milliliter, mL) และการวัดของเหลวในร่างกายมักใช้หน่วยลูกบาศก์เดซิเมตร (dm^3) ดังนั้นในทางปฏิบัติถือว่า

$$1\ L = 1\ dm^3 = 10^{-3}\ m^3$$

และ 1 mL จะใกล้เคียงหรือเท่ากับ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร (cm^3) ดังนั้น

$$1\ mL = 1\ cm^3 = 10^{-3}\ dm^3 = 10^{-3}\ L = 10^{-6}\ m^3$$

<u>หมายเหตุ</u> ในการคำนวณเกี่ยวกับความเข้มข้นของสารละลายในหน่วยนี้ จะใช้หน่วย ดังนี้

ปริมาตร ใช้หน่วย mL หรือ L

น้ำหนัก ใช้หน่วย g

2) หน่วยความเข้มข้นของสารสารละลาย

2.1) หน่วยร้อยละ (percentage, %)

(1) ร้อยละโดยน้ำหนักต่อน้ำหนัก (%w/w) หมายถึง การบอกน้ำหนักเป็นกรัมของตัวถูกละลายในสารละลาย 100 g เช่น 35%(w/w) NaCl มีความหมายว่า สารละลาย 100 g จะประกอบด้วย NaCl 35 g และน้ำ 65 g

(2) ร้อยละโดยน้ำหนักต่อปริมาตร (%w/v) หมายถึงน้ำหนักของตัวถูกละลายเป็นกรัมในสารละลาย 100 mL เช่น 5%(w/v) NaCl มีความหมายว่า ในสารละลาย 100 mL มี NaCl ละลายอยู่ 5 g

(3) ร้อยละโดยปริมาตรต่อปริมาตร (%v/v) หมายถึงการบอกปริมาตรของตัวถูกละลายในหน่วย mL ในสารละลาย 100 mL มักใช้กับสารละลายที่เป็นการละลายระหว่างของเหลวกับของเหลว เช่น 10(%v/v) HCl มีความหมายว่า สารละลาย HCl 100 mL มีเนื้อกรด HCl ละลายอยู่ 10 mL

2) หน่วยโมลาริตี (molar หรือ molarity, M) เป็นหน่วยที่นิยมใช้มากในทางเคมี เป็นการบอกหน่วยของสารละลายที่บอกเป็นโมลของตัวถูกละลายในสารละลาย 1 L เช่น 0.5 mol/L NaOH มีความหมายว่า ในสารละลาย 1 L มี NaOH ละลายอยู่ 0.5 mol

$$M = \frac{n}{1\ L} \qquad \text{.....(5.70)}$$

เมื่อ M = โมลาริตี (mol/L)

n = จำนวนโมลตัวถูกละลาย (mol)

หน่วยโมลาริตีมักเรียกสั้นๆ ว่าโมลาร์ มีหน่วยเป็น โมลต่อลิตร (mol/L) และในการเตรียมสารละลายในหน่วยโมลาร์ ที่ปริมาตรตัวทำละลายใด อาจใช้สูตร คือ

$$M = \left(\frac{g}{MM}\right)\left(\frac{1000}{V}\right) \qquad \text{.....(5.71)}$$

เมื่อ M = โมลาริตี (mol/L)

g = น้ำหนักสารที่ต้องการชั่ง (g)

MM = มวลโมลาร์ (มวลอะตอมหรือมวลโมเลกุล) (g/mol)

V = ปริมาตร (mL)

<u>ตัวอย่าง 5.24</u> เมื่อละลาย NaOH 5.0 g ในน้ำปริมาตร 500 mL จงคำนวณความเข้มข้นเป็นโมลาร์

<u>วิธีคิด</u> จากสมการ (5.71)

มวลโมเลกุล NaOH = 40.0 g/mol

$$M = \left(\frac{5.0\ g}{40.0\ g/mol}\right)\left(\frac{1000\ mL}{500\ mL}\right)$$

$$= 0.25\ mol/L$$

ดังนั้น ความเข้มข้นเท่ากับ 0.25 mol/L

<u>ตัวอย่าง 5.25</u> ต้องการเตรียม $CaCO_3$ 0.25 mol/L ปริมาตร 500 mL จะต้องใช้ $CaCO_3$ จำนวนกี่กรัม
<u>วิธีคิด</u> จากสมการ (5.71)
มวลโมเลกุล $CaCO_3$ = 100 g/mol

$$g = (0.25 \text{ mol/L} \times 100 \text{ g/mol})\left(\frac{500 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}}\right)$$

$$= 12.5 \text{ g}$$

ดังนั้น จะต้องชั่ง $CaCO_3$ จำนวน 12.5 g

3) หน่วยนอร์มัลลิตี (normality, N) คือจำนวนกรัมสมมูล (gram equivalent) ของตัวถูกละลายในสารละลาย 1 L

เช่น สารละลาย 1 นอร์มัล HNO_3 มีความหมายว่า ในสารละลายปริมาตร 1 L มีเนื้อกรด HNO_3 ละลายอยู่ 1 กรัมสมมูล

$$N = \frac{g_{(EW)}}{1 \text{ L}} \qquad \text{.....(5.72)}$$

เมื่อ N = นอร์มัลลิตี
$g_{(EW)}$ = จำนวนกรัมสมมูล (gram equivalent weigth)

$$\text{จำนวนกรัมสมมูล} = \frac{\text{น้ำหนักตัวถูกละลาย (กรัม)}}{\text{น้ำหนักกรัมสมมูล}}$$

$$\text{น้ำหนักกรัมสมมูล} = \frac{\text{น้ำหนักสูตรตัวถูกละลาย}}{\text{จำนวน } H^+ \text{ หรือ } OH^- \text{ ที่แตกตัวได้}}$$

หน่วยนอร์มัลลิตีจะมีความซับซ้อนกว่าหน่วยโมลาร์เพราะจะต้องรู้น้ำหนักกรัมสมมูลของสารและจำนวนกรัมสมมูลก่อน เช่น

น้ำหนักกรัมสมมูลของกรด จะต้องพิจารณาจำนวนโปรตอน (H^+) ที่แตกตัวได้ เช่น จำนวนกรัมสมมูลของ H_2SO_4 = 98/2 = 49 กรัม เนื่องจาก H_2SO_4 เป็นกรดไดโปรติก (diprotic) สามารถแตกตัวได้สองครั้ง

น้ำหนักกรัมสมมูลของเบส จะต้องพิจารณาจำนวน OH^- ที่แตกตัวได้ เช่น $Ba(OH)_2$ กรัมสมมูลเท่ากับ 171/2 = 85.5 กรัม

น้ำหนักกรัมสมมูลของเกลือ จะต้องพิจารณาจำนวนเวเลนซ์ทั้งหมดของแคตไอออนหรือแอนไอออน

น้ำหนักกรัมสมมูลของสารที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ จะต้องพิจารณาเลขออกซิเดชันที่เปลี่ยนไป

ตัวอย่าง 5.26 กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (H_2SO_4) จำนวน 24.5 กรัม ละลายในน้ำ 1 L จงหาความเข้มข้นของ H_2SO_4 ในหน่วย ก) โมลาร์ และ ข) นอร์มัล (มวลโมเลกุลของ H_2SO_4 เท่ากับ 98.0 g/mol)

วิธีคิด ก) คำนวณหน่วย โมลาร์

$$\text{n ของ } H_2SO_4 = 24.5\ g H_2SO_4 \times \left(\frac{1\ \text{mol}\ H_2SO_4}{98\ g\ H_2SO_4} \right) = 0.25\ \text{mol}$$

จากสมการ (5.70) $$M = \frac{0.25\ \text{mol}}{1\ L} = 0.25\ \text{mol/L}$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของสารละลายซัลฟิวริก เท่ากับ 0.25 mol/L

ข) คำนวณหน่วย นอร์มัล

$$\text{น้ำหนักสมมูลของ } H_2SO_4 = \frac{98.0}{2} = 49.0$$

$$\text{จำนวนกรัมสมมูลของ } H_2SO_4 = \frac{24.5}{49.0} = 0.5$$

จากสมการ (5.72) $$N = \frac{0.50}{1\ L} = 0.50$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 0.50 N

4) หน่วยโมแลลิตี (molality, molal, m) เป็นจำนวนโมลตัวถูกละลายในสารละลาย 1 kg

$$m = \frac{n}{1\ kg} \qquad \text{.....(5.73)}$$

เมื่อ m = โมแลลิตี (m)
n = จำนวนโมลตัวถูกละลาย

ตัวอย่าง 5.27 คำนวณความเข้มข้นหน่วยโมแลลของกลูโคส ($C_6H_{12}O_6$) หนัก 25.0 g ในน้ำ 200 g (มวลโมเลกุลของ $C_6H_{12}O_6$=180 g/mol)

วิธีคิด

$$\text{จำนวนโมลของ } C_6H_{12}O_6 = (25.0\ g C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1\ \text{mol} C_6H_{12}O_6}{180\ g C_6H_{12}O_6} \right) = 0.14\ \text{mol}$$

น้ำ 200 g มี $C_6H_{12}O_6$ ละลายอยู่ 0.14 mol

$$\text{ถ้าน้ำ 1000 g จะมี} C_6H_{12}O_6 \text{ ละลายอยู่} = \frac{(0.14\ \text{mol})(1000\ g)}{200\ g} = 0.70\ \text{mol}$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของกลูโคสเท่ากับ 0.70 โมแลล

หรือคำนวณจากสมการ (5.73) จะได้

$$m = \frac{\text{mol of } C_6H_{12}O_6}{\text{weight of } H_2O\ 1\ kg}$$

$$= \frac{0.14 \text{ mol}}{200 \text{ g}\left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}\right)} = 0.70$$

5) หน่วยส่วนในล้านส่วน (part per million, ppm) เป็นน้ำหนักของตัวถูกละลายในหนึ่งล้านส่วนน้ำหนักของสารละลาย หน่วยนี้ใช้กับระบบที่มีปริมาณสารที่ต้องการหาอยู่เป็นจำนวนน้อย หน่วย ppm อาจมีหน่วยได้หลายหน่วยด้วยกันเช่น mg/L หรือ mg/kg เช่น 10 ppm Zn^{2+} หมายความว่า ในสารละลาย 1 L มี Zn^{2+} ละลายอยู่ 10 mg

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}_{(\text{solute})}}{1 \text{ L}} \qquad \text{.....(5.74)}$$

เมื่อ ppm = ส่วนในล้านส่วน (mg/L, mg/kg)
$\text{mg}_{(\text{solute})}$ = น้ำหนักตัวถูกละลาย

6) หน่วยเศษส่วนโมล (mol fraction, X) คืออัตราส่วนของจำนวนโมลของตัวถูกละลายหรือตัวทำละลายต่อจำนวนโมลทั้งหมดในสารละลาย

$$X = \frac{n_{(1)}}{n_{(\text{total})}} \qquad \text{.....(5.75)}$$

เมื่อ X = เศษส่วนโมล
$n_{(1)}$ = จำนวนโมลของตัวถูกละลาย ชนิดที่ 1
$n_{(\text{total})}$ = จำนวนโมลทั้งหมดของสารละลาย

เช่น สารละลายประกอบสาร a และ b ดังนั้น
n_a เป็น จำนวนโมลของตัวถูกละลาย
n_b เป็น จำนวนโมลของตัวทำละลาย

$$X_a = \frac{n_a}{n_a + n_b} \text{ และ } X_b = \frac{n_b}{n_a + n_b}$$

ผลรวมของเศษส่วนโมลของตัวถูกละลายกับตัวทำละลายมีค่าเท่ากับ $X_a + X_b = 1$

<u>ตัวอย่าง 5.28</u> เมื่อเติมเอทานอลบริสุทธิ์ (C_2H_5OH) หนัก 200 g ลงในน้ำ 100 g เศษส่วนโมลขององค์ประกอบทั้งสองเป็นเท่าใด

<u>วิธีคิด</u> มวลโมเลกุลของ C_2H_5OH=46 g/mol

มวลโมเลกุลของ H_2O=18 g/mol

$$\text{n ของ } C_2H_5OH = (200 \text{ g } C_2H_5OH)\left(\frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46 \text{ g } C_2H_5OH}\right) = 4.35 \text{ mol}$$

$$\text{n ของ } H_2O = (100 \text{ g } H_2O)\left(\frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O}\right) = 5.55 \text{ mol}$$

ดังนั้น $$X_{H_2O} = \frac{\text{mol } H_2O}{(\text{mol } H_2O + \text{mol } C_2H_5OH)} = \frac{5.55}{(5.55+4.35)} = 0.56$$

$$X_{C_2H_5OH} = \frac{\text{mol } C_2H_5OH}{(\text{mol } H_2O + \text{mol } C_2H_5OH)} = \frac{4.35}{(5.55+4.35)} = 0.44$$

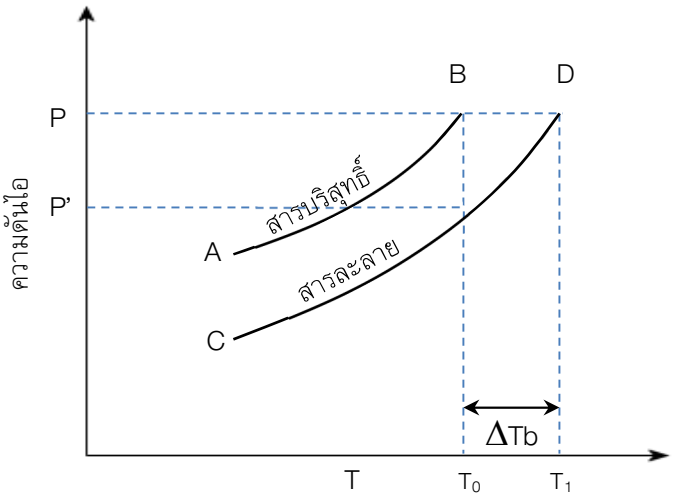
7) อัตราส่วนเจือจาง (dilution ratio) เป็นการเตรียมสารละลายโดยเทียบอัตราส่วนระหว่างสารละลายสองชนิดหรือมากกว่าสองชนิด มักจะพบเห็นบ่อยในสารละลายกรดและเบส เช่น HCl (1:2) หมายความว่า HCl เข้มข้น 1 หน่วยปริมาตร ต่อน้ำ 2 เท่าของกรด

สมบัติคอลลิเกทีฟ

สมบัติคอลลิเกทีฟ (colligative properties) คือสมบัติทางกายภาพของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไปจากตัวทำละลายบริสุทธิ์ ซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย ได้แก่ การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจุดเดือด (boiling point elevation) การลดลงของอุณหภูมิจุดเยือกแข็ง (freezing point depression) การลดลงของความดันไอ (vapor pressure depression) ความร้อนแฝงของการเป็นไอ (latent heat of voporization) และความดันออสโมติก (osmotic pressure) โดยสมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลายจะขึ้นกับปริมาณของตัวถูกละลายที่มีอยู่ในสารละลายเท่านั้น จะไม่ขึ้นอยู่กับชนิด ขนาดหรือธรรมชาติของตัวถูกละลาย สมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลายมีพื้นฐานจากความดันไอที่แตกต่างกันระหว่างสารละลายและตัวทำละลายบริสุทธิ์

1) การลดลงของความดันไอ

สารละลายมีความดันไอต่ำกว่าตัวทำละลายบริสุทธิ์ เนื่องจากเมื่อมีตัวถูกละลายที่ไม่ระเหยผสมอยู่ในสารละลาย จะทำให้ความดันไอของสารละลายลดต่ำลงกว่าความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์ เนื่องจากจำนวนโมเลกุลของตัวทำละลายที่บริเวณผิวหน้า ของสารละลายลดน้อยกว่าเดิมจากที่เคยเป็นตัวทำละลายบริสุทธิ์ เพราะมีโมเลกุลของตัวถูกละลายปนอยู่ เมื่อจำนวนโมเลกุลของตัวทำละลายที่บริเวณผิวหน้าลดลง การที่โมเลกุลหนึ่งๆ ของตัวทำละลายจะสามารถเกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงจากของเหลวกลายเป็นไอได้จะต้องเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างตัวทำละลายอื่นๆ และแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกละลายที่ล้อมรอบอยู่ สิ่งที่เกิดขึ้นคือ โมเลกุลของตัวทำละลายระเหยได้น้อยลง ส่งผลให้ความดันไอของสารละลาย มีค่าน้อยกว่าความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์ ดังภาพที่ 5.57



ภาพที่ 5.57 ความดันไอของสารบริสุทธิ์และสารละลาย

ในปี ค.ศ.1881 ราอูลต์ (François-Marie Raoult) นักเคมีชาวฝรั่งเศสเสนอกฎทางอุณหพล-ศาสตร์ (thermodynamics) ที่เรียกว่า กฎของราอูลต์ (Raoult's law) กล่าวคือ “ความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์จะสูงกว่าสารละลาย” กฎของราอูลต์ใช้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอย่อยของตัวทำละลาย (P_A) ซึ่งจะลดลงจากความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (P_A^0) เมื่อมีตัวถูกละลายในระบบสารละลายนั้นเพิ่มมากขึ้น

โดยความสัมพันธ์จะขึ้นกับเศษส่วนโมล (mol fraction) ของตัวทำละลาย (X_A) ความสัมพันธ์จะเป็นไปตามกฎของราอูลต์ต่อเมื่อสารละลายในอุดมคติ (ideal solution) เท่านั้น คือกระบวนการละลายไม่มีการดูดหรือคายความร้อน สมการของกฎของราอูลต์ เขียนได้เป็น

$$P_A = X_A P_A^0 \qquad \text{.....(5.76)}$$

เมื่อ P_A = ความดันไอย่อยของตัวทำละลายเมื่อเป็นสารละลาย
P_A^0 = ความดันไอย่อยของตัวทำละลายบริสุทธิ์
X_A = เศษส่วนโมลของตัวทำละลาย

เช่น ความดันไอของน้ำที่ 20°C เท่ากับ 17.5 ทอร์ ณ อุณหภูมิคงที่ เมื่อเติมกลูโคสลงไปทำให้เศษส่วนโมลของน้ำ (X_{water}) เท่ากับ 0.800 และกลูโคส ($X_{glucose}$) เท่ากับ 0.200 จากสมการ (5.76) ความดันไอย่อยของน้ำ คือ

$$P_{water} = (0.800)(17.5 \text{ torr}) = 14.0 \text{ torr}$$

หมายความว่าความดันไอย่อยของน้ำเมื่อเป็นสารละลายจะลดลงจาก 17.5 ทอร์ เหลือ 14.0 ทอร์

ตัวอย่าง 5.29 กลีเซอรีน ($C_3H_8O_3$) เป็นสารละลายที่ไม่ระเหยมีความหนาแน่น 1.26 g/cm^3 ที่ 25°C คำนวณความดันไอของสารละลายเมื่อเติมกลีเซอรีนปริมาตร 50.0 mL ลงในน้ำ 500 mL (กำหนดความดันไอของน้ำที่ 25°C เท่ากับ 23.8 ทอร์ และความหนาแน่นของน้ำเท่ากับ 1.0 g/cm^3)

วิธีคิด คำนวณโมลของ $C_3H_8O_3$

$$\text{n ของ } C_3H_8O_3 = (50.0 \text{ mL } C_3H_8O_3)\left(\frac{1.26 \text{ g } C_3H_8O_3}{1 \text{ mL } C_3H_8O_3}\right)\left(\frac{1 \text{ mol } C_3H_8O_3}{92.0 \text{ g } C_3H_8O_3}\right) = 0.684 \text{ mol}$$

คำนวณโมลของ H_2O

$$\text{n ของ } H_2O = (500 \text{ mL} H_2O)\left(\frac{1.0 \text{ g} H_2O}{1 \text{ mL} H_2O}\right)\left(\frac{1 \text{ mol} H_2O}{18.0 \text{ g} H_2O}\right) = 27.8 \text{ mol}$$

ดังนั้น เศษส่วนโมลของน้ำคือ

$$X_{H_2O} = \frac{\text{n ของ } H_2O}{\text{n ของ } H_2O + \text{n ของ } C_3H_8O_3} = \frac{27.8}{27.8+0.684} = 0.976$$

จากสมการของกฎของราอูลต์ (5.76)

$$P_{H_2O} = X_{H_2O}P^0_{H_2O}$$

$$= (0.976)(23.8 \text{ torr}) = 23.2 \text{ torr}$$

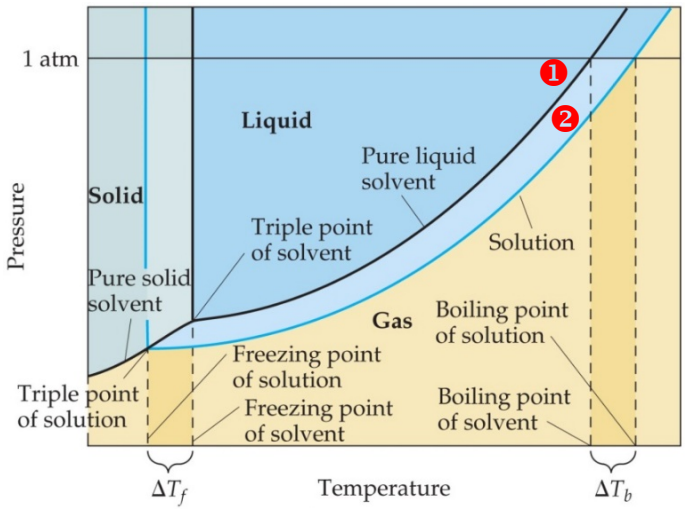
ดังนั้น ความดันไอของน้ำของสารละลายจะลดลงจาก 23.8 torr เป็น 23.2 torr แสดงว่าเมื่อเกิดเป็นสารละลายความดันไอลดลงไป 0.6 torr

2) การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจุดเดือดและการลดลงของอุณหภูมิจุดเยือกแข็ง

สมบัติของตัวทำละลายบริสุทธิ์ ณ ที่สภาวะหนึ่งๆ จะมีสมบัติจุดเดือดและจุดเยือกแข็งที่แน่นอน แต่เมื่อมีตัวถูกละลายที่ไม่ระเหยผสมอยู่ในสารละลาย โดยเฉพาะที่ความเข้มข้นต่ำๆ จะทำให้เกิดการลดต่ำลงของจุดเยือกแข็ง และการเพิ่มสูงขึ้นของจุดเดือดของสารละลาย การเปลี่ยนแปลงจุดเยือกแข็งและจุดเดือดของสารละลายเทียบกับตัวทำละลายสารบริสุทธิ์ ดังภาพที่ 5.58 โดยใช้แผนผังวัฏภาค เส้นสีดำ (❶) แสดงวัฏภาคของสารบริสุทธิ์ และเส้นสีฟ้า (❷) แสดงวัฏภาคของสารละลาย สรุปอุณหภูมิจุดเดือดและการลดลงของอุณหภูมิจุดเยือกแข็งได้ คือ

จุดเดือดของสารละลายจะสูงกว่าจุดเดือดปกติของตัวทำละลายบริสุทธิ์

จุดเยือกแข็งของสารละลายจะต่ำกว่าจุดเยือกแข็งปกติของตัวทำละลายบริสุทธิ์



ภาพที่ 5.58 วัฏภาคแสดงการเปลี่ยนแปลงของจุดเยือกแข็งและจุดเดือดของสารบริสุทธิ์และสารละลาย
ที่มา: Brown et al. Chemistry: The Central Science. 2009. p549

การศึกษาสมบัติคอลลิเกตีฟของสารละลายนิยมใช้ความเข้มข้นในหน่วย โมแลล (m) ซึ่งเป็นการบอกจำนวนโมลของตัวถูกละลายในตัวทำละลาย 1 กิโลกรัม จากกราฟภาพที่ 5.58 ถ้าให้ ΔT_b คือ อุณหภูมิจุดเดือดที่เพิ่มสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสารละลายและตัวทำละลายบริสุทธิ์ ซึ่งพบว่า ΔT_b เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย

$$\Delta T_b = K_b m \qquad \text{.....(5.77)}$$

เมื่อ ΔT_b = ผลต่างของอุณหภูมิจุดเดือดของสารละลายกับตัวทำละลายบริสุทธิ์ ($T_b^0 - T_b$)
m = ความเข้มข้นของสารละลาย (โมแลล)
K_b = ค่าคงที่โมแลลของการเพิ่มขึ้นของจุดเดือด

ถ้าให้ ΔT_f คืออุณหภูมิที่จุดเยือกแข็งที่ลดต่ำลง เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสารละลายและตัวทำละลายบริสุทธิ์ ซึ่งพบว่า ΔT_f เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย

$$\Delta T_f = K_f m \qquad \text{.....(5.78)}$$

เมื่อ ΔT_f = ผลต่างของอุณหภูมิที่จุดเยือกแข็งของสารละลายกับสารบริสุทธิ์ ($T_f^0 - T_f$)
K_f = ค่าคงที่โมแลลของการลดลงของจุดเยือกแข็ง

ΔT_b และ ΔT_f ขึ้นอยู่กับจำนวนอนุภาคของตัวถูกละลายที่อยู่ในสารละลายและชนิดของตัวทำละลายเท่านั้น โดยไม่ขึ้นกับชนิดของตัวถูกละลาย นั่นคือ ปริมาณของตัวถูกละลายจะมีผลทำให้จุดเดือดของสารละลายสูงขึ้น และจุดเยือกแข็งจะลดลง ซึ่งขึ้นอยู่กับว่าจะมีปริมาณของตัวถูกละลายมากหรือน้อย หรือกล่าวง่าย ๆ คือ จุดเดือดและจุดเยือกแข็งจะแปรผันตรงกับโมแลลของสารละลาย ถ้ามีปริมาณตัวถูกละลายอยู่น้อย จุดเดือดของสารละลายจะเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อยและจุดเยือกแข็งลดต่ำลงเล็กน้อย ในทางกลับกัน ถ้ามีปริมาณตัวถูกละลายอยู่มาก จุดเดือดของสารละลายจะสูงขึ้นและจุดเยือกแข็งจะต่ำลงมาก

ค่า K_b และ K_f เป็นค่าคงที่เฉพาะสำหรับตัวทำละลายแต่ละชนิด ซึ่งจะมีค่าแตกต่างกันไปตามชนิดของตัวทำละลาย ที่ความดัน 1 atm

ตารางที่ 5.13 ค่าคงที่โมแลลของจุดเดือดที่เพิ่มสูงขึ้นและจุดเยือกแข็งที่ลดต่ำลงของตัวทำละลายสามัญ

ตัวทำละลาย	จุดเดือดปกติ (°C)	K_b (°C/m)	จุดเยือกแข็งปกติ (°C)	K_f (°C/m)
น้ำ (H_2O)	100.0	0.51	0.0	1.86
เบนซีน (C_6H_6)	80.1	2.53	5.5	5.12
เอทานอล (C_2H_5OH)	78.4	1.22	-114.6	1.99
คาร์บอนเททระคลอไรด์ (CCl_4)	76.8	5.02	-22.3	29.8
โคโรฟอร์ม ($CHCl_3$)	61.2	3.63	-63.5	4.68

ที่มา: Brown et al. Chemistry: The Central Science. 2009. p549

คอลลอยด์

คอลลอยด์ (colloids) คือสถานะสารที่เกิดจากการฟุ้งกระจายของอนุภาค (โมเลกุล หรือไอออน) ซึ่งอาจอยู่ในสถานะแก๊ส ของเหลว หรือของแข็งในตัวกลางที่เป็นของเหลวหรือแก๊ส ในทำนองเดียวกับสารละลาย สถานะคอลลอยด์ (colloidal state) หรือการกระจายอนุภาคแบบคอลลอยด์ (colloidal dispersion) เป็นการกระจายของอนุภาคขนาดเล็กประมาณ 5 ถึง1000 นาโนเมตร (nm) แขวนลอยอยู่ในตัวกลางในทุกส่วนของสารละลาย อนุภาคแขวนลอยอาจเป็นกลุ่มของโมเลกุลหรือไอออน คอลลอยด์ไม่จัดเป็นสารเนื้อเดียวหรือสารเนื้อผสมอย่างแท้จริง เพราะลักษณะขององค์ประกอบของคอลลอยด์บางชนิดสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจน เช่น นม เบียร์ และเม็ดเลือด แต่บางชนิดไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าหรือกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา

1) ประเภทของคอลลอยด์

สถานะคอลลอยด์อาจเป็นได้ทั้งของแข็ง ของเหลวและแก๊สที่มีการกระจายตัวอยู่ในตัวกลางที่อาจเป็นของแข็ง ของเหลวหรือแก๊สก็ได้ แต่คอลลอยด์ในระบบแก๊สกระจายตัวในตัวกลางที่เป็นแก๊ส เพราะแก๊สกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกันตามสมบัติของแก๊ส ดังนั้นคอลลอยด์จึงสามารถแบ่งตามสถานะของตัวกลางและอนุภาค ดังนี้

1.1) โซล (sols) เป็นคอลลอยด์ที่เกิดจากอนุภาคของแข็งฟุ้งกระจายในตัวกลางที่เป็นของเหลว ซึ่งเมื่อตั้งทิ้งไว้นานๆ อนุภาคและตัวกลางจะแยกออกจากกัน คอลลอยด์ประเภทนี้ได้แก่ แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ($Mg(OH)_2$) ในน้ำ น้ำแป้ง และโปรตีนในน้ำ

1.2) อิมัลชัน (emulsion) เป็นคอลลอยด์ที่เกิดจากอนุภาคที่เป็นของเหลวฟุ้งกระจายในตัวกลางที่เป็นของเหลวเช่น นมสด และครีมนวดผม อิมัลชันส่วนหนึ่งจะไม่ค่อยเสถียรจะต้องมีใส่สารที่เรียกว่า emulsifying agent เพื่อทำให้อิมัลชันเสถียร

1.3) เจล (gel) เป็นคอลลอยด์ที่เกิดจากอนุภาคที่เป็นของแข็งฟุ้งกระจายในตัวกลางที่เป็นของเหลว โดยอนุภาคของแข็งจะสานกันเป็นตาข่ายอย่างต่อเนื่องกับตัวกลาง เช่นวุ้น เจลลี่ และเจลลาติน

1.4) ละอองลอย (aerosol) เป็นคอลลอยด์ที่เกิดจากอนุภาคที่เป็นของแข็งหรือของเหลวฟุ้งกระจายอยู่ในตัวกลางที่เป็นแก๊ส เช่น หมอก และควัน

ตารางที่ 5.14 ประเภทของคอลลอยด์

สถานะคอลลอยด์	อนุภาคฟุ้งกระจายในตัวกลาง	ตัวกลาง	ชนิดคอลลอยด์	ตัวอย่าง
แก๊ส	แก๊ส	แก๊ส	-	-
แก๊ส	แก๊ส	ของเหลว	ละอองลอย	หมอก (fog)
แก๊ส	แก๊ส	ของแข็ง	ละอองลอย	ควัน (smoke)
ของเหลว	ของเหลว	แก๊ส	โฟม	ครีม (whipped cream)
ของเหลว	ของเหลว	ของเหลว	อิมัลชัน	นม (milk)
ของเหลว	ของเหลว	ของแข็ง	โซล	สี (paint)
ของแข็ง	ของแข็ง	แก๊ส	โฟมของแข็ง	ขนมหวานละลายในปาก (marshmallow)
ของแข็ง	ของแข็ง	ของเหลว	อิมัลชันของแข็ง	เนย (butter)
ของแข็ง	ของแข็ง	ของแข็ง	โซลของแข็ง	แก้ว (ruby glass)

ที่มา: ดัดแปลงจาก Brown et al. Chemistry: The Central Science. 2009. p557

2) สมบัติของคอลลอยด์

คอลลอยด์มีขนาดของอนุภาคที่อยู่ระหว่างสารแขวนลอยและสารละลาย ดังนั้นสมบัติคอลลอยด์บางประการจึงคล้ายกับสารละลาย ได้แก่

2.1) อนุภาคคอลลอยด์ที่ฟุ้งกระจายไปในตัวกลางที่มีทิศทางการเคลื่อนที่ไม่แน่นอน เมื่ออนุภาคของคอลลอยด์เคลื่อนที่มาชนกัน จะกระจัดกระจายไปทั่วตัวกลางจึงมีผลทำให้คอลลอยด์ไม่ตกตะกอน ลักษณะการเคลื่อนที่แบบนี้เรียกว่า การเคลื่อนที่แบบบราวน์เนียน (Brownian motion)

2.2) ถ้าส่องแสงเข้าไปยังคอลลอยด์จะสามารถมองเห็นลำแสงในคอลลอยด์ได้ เรียกว่าปรากฏการณ์ทินดอลล์ (tyndoll effect) ทั้งนี้เพราะอนุภาคคอลลอยด์มีขนาดใหญ่พอที่ลำแสงสามารถตกกระทบแล้วเกิดการกระเจิงของแสงได้ ส่วนสารละลายขนาดของตัวถูกละลายจะเล็กมากจนแสงสามารถรอดผ่านไปได้ ตัวอย่างปรากฏการณ์ทินดอลล์ที่เกิดขึ้นในธรรมชาติ เช่นเมื่อฉายไฟเข้าไปในหมอกหรือกลุ่มควัน จะเห็นลำแสงในหมอกหรือกลุ่มควัน หรือปรากฏการณ์รุ้งกินน้ำที่เกิดจากโมเลกุลของละอองน้ำเกิดการกระเจิงกับแสงอาทิตย์ หลังจากที่ฝนตก หรือ การกระเจิงของฝุ่น (dust) ในอากาศกับแสงอาทิตย์

2.3) อนุภาคคอลลอยด์บางชนิดมีประจุไฟฟ้าที่ผิวของอนุภาค เมื่อนำไปละลายในตัวทำละลายในตัวกลางที่มีอนุภาคไฟฟ้าตรงกันข้ามจึงเกิดแรงดึงดูดต่อกัน มีผลทำให้อนุภาคฟุ้งกระจายอยู่ในตัวกลางได้

แบบฝึกหัด

1. จงบอกสมบัติทางกายภาพของแก๊ส
2. CO_2 มีปริมาตร 1.40 ลิตรที่ 2.25 atm ถ้าความดัน 4.5 atm ปริมาตรของ CO_2 มีค่าเท่าใดที่อุณหภูมิคงที่
3. แก๊สไนโตรเจน 10 Lลิตรอุณหภูมิ -25°C ต้องเพิ่มอุณหภูมิเป็น 3 เท่าจึงจะมีปริมาตร 30 ลิตรใช่หรือไม่
4. แก๊ส Ar 0.1 atm 10°C จะมีความดันกี่ mmHg ที่ 293 K
5. แก๊ส He 0.150 ลิตรที่ 50°C ความดัน 700 mmHg จะมีปริมาตรเท่าใดที่ STP
6. จงคำนวณหาความดันกี่ mmHg ของแก๊ส Ar 0.10 โมล ที่ -20°C ในภาชนะ 10 ลิตร
7. แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) 740 mmHg ที่ 25°C มีปริมาตร 250 mL จะหนักกี่กรัม
8. แก๊ส O_2 หนัก 28.0 กรัม มีความดัน 800 mmHg ที่อุณหภูมิ 27°C จะมีปริมาตรกี่ลิตร
9. จงคำนวณปริมาตรของแก๊ส HCl 49.8 กรัมที่ STP
10. แก๊ส X 0.25 atm บรรจุในภาชนะ 2 ลิตร ผสมกับแก๊ส Y 0.5 atm บรรจุในภาชนะ 3 ลิตร ที่ 25°C จงหาความดันย่อยของแก๊สทั้งสองและความดันรวม
11. แก๊สผสมประกอบด้วยแก๊สนีออน (Ne) 4.46 โมล แก๊สอาร์กอน (Ar) 0.74 โมล และแก๊สซีนอน (Xe) 2.15 โมล จงคำนวณความดันย่อยของแก๊สทั้งหมด ถ้าความดันรวมเท่ากับ 2.00 atm ณ อุณหภูมิห้อง (25°C)
12. จงเปรียบเทียบอัตราการแพร่ของแก๊ส CH_4 และแก๊ส SO_2
13. จงคำนวณความดันของแก๊ส $CO_2$180 กรัม มีปริมาตร 8.5 ลิตรที่ 100°C โดยใช้
    1) สมการแก๊สอุดมคติ
    2) สมการแวนเดอร์วาลส์
14. จงบอกสมบัติทางกายภาพของของแข็ง
15. จงบอกประเภทของของแข็ง พร้อมยกตัวอย่าง
16. อธิบายความหมายของเทอมต่อไปนี้
    1) หน่วยเซลล์
    2) จุดแลตทิซ
    3) แลตทิซพารามิเตอร์
    4) แลตทิซบราเว
17. จงอธิบายหน่วยเซลล์ลูกบาศก์ พร้อมวาดภาพหน่วยเซลล์
18. จงแสดงการคำนวณหาประสิทธิภาพของการบรรจุ (%PE) ของลูกบาศก์กลางหน้า (fcc)
19. จงบอกเลขโคออร์ดิเนชันของหน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์
20. โครงสร้างผลึกทองคำ (Au) เป็นแบบลูกบาศก์กลางหน้า (fcc) มีความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์เท่ากับ 407.86 pm จงคำนวณหารัศมีของอะตอมของทองคำ (หน่วยพิโกเมตร)
21. รัศมีของอะตอมเงินเท่ากับ 144 pm จงหาความหนาแน่นของอะตอมเงินในหน่วย g/cm^3 และถ้าเงินตกผลึกได้โครงสร้างเป็นแบบ (ก) sc, (ข) bcc และ (ค) fcc กำหนด ความหนาแน่นของเงินที่แท้จริงมีค่าเท่ากับ 10.6 g/cm^3 โครงสร้างผลึกของเงินจะเป็นแบบใด

22. โลหะเงินมีความหนาแน่น 10.5 g/cm^3 มีผลึกที่มีความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์เท่ากับ 0.41 nm จงหาจำนวนอะตอมที่มีในหน่วยเซลล์
23. รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น 154 pm ยิงไปยังผลึกชนิดหนึ่ง วัดมุมการสะท้อนของรังสี 22.5° ถ้าสมมุติว่า n=1 จงคำนวณระยะห่างระหว่างชั้นของผลึกชนิดนี้ (หน่วยพิโกเมตร) ที่เกี่ยวข้องกับมุมสะท้อนนี้
24. อธิบายความหมายของแผนผังวัฏภาค (phase diagram)
25. เมื่อสารละลายแนฟทาลีน ($C_{10}H_8$) 10.6 กรัมในเบนซีน (C_6H_6) 80.0 กรัม จะได้สารละลายที่มีความเข้มข้นร้อยละเท่าใดโดยน้ำหนัก
26. สารละลายผสมระหว่างเมทานอล (CH_3OH) 36.3 กรัม กับโพรพานอล (C_3H_7OH) 54.8 กรัม จงคำนวณเศษส่วนโมลขององค์ประกอบทั้งสองในสารละลาย
27. ถ้าต้องการเตรียมสารละลายด่างทับทิม ($KMnO_4$) เข้มข้น 2.5 mol/L จำนวน 100 mL จะต้องใช้ $KMnO_4$ จำนวนกี่กรัม (กำหนดมวลโมเลกุลของ $KMnO_4$=158 g/mol)
28. จงคำนวณความเข้มข้นของกรดไนตริก (HNO_3) ในขวด ที่ฉลากระบุข้างขวดดังนี้ มวลโมเลกุลเท่ากับ 63.01 g/mol ความถ่วงจำเพาะ (d) เท่ากับ 1.420 และร้อยละโดยน้ำหนักเท่ากับ 70% (w/w)
29. คำนวณความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของกรด H_2SO_4 โดยฉลากข้างขวดระบุร้อยละโดยน้ำหนักเท่ากับ 96%(w/w) ความหนาแน่น 1.787 g/mL และมวลโมเลกุล = 98 g/mol
30. จงยกตัวอย่างของสมบัติที่จัดว่าเป็นสมบัติคอลลิเกทิฟของสารละลายมา 4 สมบัติ