8

ของเหลวและของแข็ง

ในบทนี้จะอธิบายถึงของเหลวและของแข็งในสภาวะทางกายภาพ อีกทั้งเปรียบเทียบกับสภาวะของก๊าซ

8-1 ของเหลว (The Liquid)

โมเลกุลของของเหลวมีการเคลื่อนไหวอยู่ตลอดเวลาและมีการชนกันอยู่เรื่อย ๆ ไป อีกทั้งมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากกว่าก๊าซ โมเลกุลของของเหลวถึงแม้จะอยู่ใกล้กันก็จริง แต่ทว่าไม่ใกล้กันมากเหมือนของแข็ง เพราะโมเลกุลยังอยู่ใกล้กันมากกว่าก๊าซ เมื่อเป็นเช่นนี้จะเห็นได้ว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมีไม่มากพอจะทำให้โมเลกุลอยู่คงที่ ณ ตำแหน่งใดตำแหน่งหนึ่ง จึงเป็นสาเหตุทำให้ของเหลวนั้นไหลไปมาได้ ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าของเหลวมีรูปร่างไม่แน่นอน

คุณสมบัติต่าง ๆ ของของเหลว

1. การขยายตัวของของเหลวมีขีดจำกัด ไม่เหมือนกับก๊าซซึ่งไม่มีขีดจำกัด
2. ถ้าพิจารณาในแง่ของรูปร่างพบว่าไม่มีรูปร่างแน่นอน จะเป็นไปตามภาชนะที่บรรจุ
3. ของเหลวมีปริมาตรแน่นอน ไม่ว่าจะบรรจุในภาชนะอย่างใดก็ตาม
4. ของเหลวถูกอัดได้
5. ของเหลวมีความหนาแน่นสูงกว่าก๊าซ จะเห็นได้ว่าค่าความหนาแน่นของก๊าซคิดเป็นกรัมต่อลิตร (g/l) ส่วนความหนาแน่นของของเหลวคิดเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร (g/ml) ตัวอย่างเช่น น้ำเหลวที่ 100°ซ ความดัน 760 ทอร มีความหนาแน่นเท่ากับ 0.958 กรัม/มิลลิลิตร ส่วนไอน้ำเดือดที่ 100°ซ ความดัน 760 ทอรร์ จะมีความหนาแน่นเท่ากับ 0.598 กรัม/ลิตร จะเห็นได้ว่าความดันไอของน้ำเหลวมีมากกว่าความดันไอน้ำ ประมาณ 1600 เท่า
6. ของเหลวตั้งแต่สองชนิดผสมกันได้ แต่การผสมกันนั้นเป็นไปได้อย่างช้า ๆ มากกว่าก๊าซ

8-2 การระเหย (Evaporation)

คือการที่โมเลกุลของของเหลวหนีหลุดจากพื้นผิวของของเหลวกลายสภาพเป็นไอเข้าสู่สภาวะแวดล้อมเหนือของของเหลวนั้น ๆ ตัวอย่างของการระเหยได้แก่ เมื่อเราขึ้นจากสระว่ายน้ำในวันที่มีอากาศร้อนจัด ร่างกายจะรู้สึกเย็นสบายดีเนื่องจากน้ำที่เปียกตัวเกิดการระเหย อัตราการระเหยจะช้าหรือเร็วขึ้นอยู่กับชนิดของสารนั้น ๆ เช่น น้ำมัน ก๊าซโซลีนและเอทธิล-แอลกอฮอล์จะระเหยได้เร็วกว่าน้ำ ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลของสารดังกล่าวมีแรงดูดดูดระหว่างกันน้อยกว่าน้ำ ยิ่งเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น โมเลกุลของสารหนีออกไปได้ง่ายหรือเร็วขึ้น

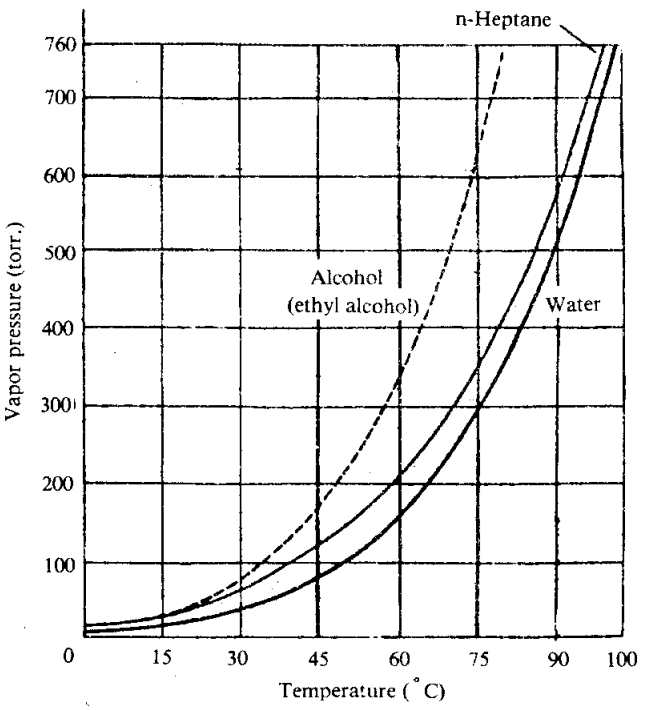
การควบแน่น (condensation) เป็นเรื่องที่ตรงกันข้ามกับการระเหย กล่าวคือเมื่อสารระเหยกลายเป็นไอ ไอของสารจะรวมตัวกลับสู่การเป็นของเหลวอีก

8-3 ความดันไอ (Vapor Pressure)

ถ้าบรรจุของเหลวลงในภาชนะปิด โมเลกุลของของเหลวจะหลุดออกจากพื้นผิวของของเหลว สู่ที่ว่างเหนือพื้นผิว เมื่อเป็นเช่นนี้ก็จะถึงระบบภาวะคงที่ (steady state) ซึ่งหมายถึงอัตราการระเหยเท่ากับ อัตราของการควบแน่น ถึงตอนนี้เรียกว่าเกิดสมดุลย์ไดนามิคส์ (dynamic equilibrium) สถานะตอนนี้ หมายความว่าจำนวนโมเลกุลของของเหลวในที่ว่างเหนือของเหลวจะคงที่ ณ อุณหภูมิคงที่ และความดันไอ ณ อุณหภูมิคงที่ของของเหลวเรียกว่า ความดันไอของของนั้น

ถ้าเพิ่มอุณหภูมิของของเหลวขึ้น ความดันไอก็จะสูงขึ้นเนื่องจากโมเลกุลของของเหลวจะได้รับพลังงานจลน์เพิ่มขึ้น ทำให้โมเลกุลของของเหลวหนีออกจากพื้นผิวมากขึ้นด้วย ความดันไอของของเหลวต่างชนิดกันจะแตกต่างกันสุดแต่ว่าเป็นของเหลวประเภทใด เช่น ความดันไอของแอลกอฮอล์และนอรแมลเฮปเทนที่ 60°ซ มีค่าเท่ากับ 350 และ 210 ทอร ตามลำดับ ส่วนน้ำที่อุณหภูมิเดียวกัน มีค่า 150 ทอร ดังนี้เป็นต้น

รูป 8-1 แสดงถึงความดันไอของแอลกอฮอล์, นอรแมลเฮปเทนและน้ำ



8-4 จุดเดือด (Boiling point) ความร้อนของการกลายเป็นไอหรือการควบแน่น (Heat of Vaporization of Condensation)

เมื่อความดันไอของของเหลวเท่ากับความดันไอของบรรยากาศจะทำให้ของเหลวนั้นเดือด หรืออาจให้นิยามได้ดังนี้ จุดเดือดของสารใดคืออุณหภูมิซึ่งก่อให้เกิดความดันของของเหลวเท่ากับความดันไอบรรยากาศ เมื่อใดที่ความดันบรรยากาศลดลงจุดเดือดก็จะลดต่ำลง แต่ถ้าความดันบรรยากาศเพิ่มขึ้นจุดเดือดจะสูงขึ้นพบว่าถ้าขึ้นสูงจากพื้นดินประมาณ 5,000 ฟุต จุดเดือดของน้ำจะมีค่าเท่ากับ 95°ซ เรื่องนี้จึงนำไปประยุกต์กับหม้อหุงต้มซึ่งใช้ความดัน (pressure cooker) หม้อดังกล่าวนี้ใส่อาหารแล้วปิดฝาแน่นและนำไปต้มหรือให้ความร้อน ทำให้มีความดันไอสูง อุณหภูมิสูงและการหุงต้มจะเป็นไปโดยรวดเร็ว

จะสังเกตได้ว่าความดันบรรยากาศจะแปรเปลี่ยนไปตามความสูงของสถานที่ ๆ ต้องการวัด ฉะนั้นจุดเดือดตามปกติของเหลวใดคืออุณหภูมิซึ่งความดันไอของของเหลวมีค่าเท่ากับ 760 ทอร เช่น น้ำมีจุดเดือด 100°ซ แอลกอฮอล์จุดเดือด 70°ซ และนอรแมลเฮปเทน 98°ซ ณ ความดันปกติ (760 ทอร) แต่ถ้าไปวัดความดันบรรยากาศซึ่งสูงจากพื้นดินอีกหนึ่งไมล์ ความดันบรรยากาศจะลดลงเป็น 630 ทอร จุดเดือดของแอลกอฮอล์ นอรแมลเฮปเทนและน้ำ จะมีค่า 74°ซ, 92°ซ และ 95°ซ ตามลำดับ อุณหภูมิจัดว่าเป็นของสำคัญในการหุงต้มอาหาร ถ้าการหุงต้มกระทำ ณ อุณหภูมิต่ำจะต้องใช้เวลานาน ตัวอย่างที่จะชี้ให้เห็นคือ ณ อุณหภูมิความดันปกติ ต้มไข่ให้สุกแข็งใช้เวลาประมาณ 10 นาที แต่ถ้าขึ้นไปต้มไข่ในที่สูง 14,110 ฟุต น้ำจะเดือดที่ 86°ซ แต่ใช้เวลาถึง 20 นาที จึงจะได้ไข่ที่แข็ง

ก่อนที่จะศึกษาเรื่องของความร้อนของการกลายเป็นไอ ควรจะศึกษาเรื่องความร้อนจำเพาะซึ่งมีนิยามว่าคือจำนวนความร้อนที่ทำให้สารจำนวนหนึ่งกรัม ร้อนขึ้นจากเดิม 1°ซ มีหน่วยเป็น คาลอรี่ต่อกรัมต่อองศาเซลเซียส สำหรับน้ำมีค่าความร้อนจำเพาะ 1.00 คาลอรี่/กรัมองศาเซลเซียส สำหรับความร้อนของการกลายเป็นไอ หมายถึง ณ จุดเดือดของของเหลว ๆ จะรับความร้อนจำนวนหนึ่งไปเปลี่ยนปริมาณของของเหลวให้เป็นก๊าซ ความร้อนนี้มีหน่วยเป็นคาลอรี่ต่อกรัมหรือกิโลคาลอรี่ต่อโมลและให้สังเกตด้วยว่า ณ ตรงที่ของเหลวเปลี่ยนสภาพกลายเป็นไอนั้น อุณหภูมิและความดันมิได้เปลี่ยนไปด้วย ความร้อนที่ให้นั้นเรียกจำนวนความร้อนของการกลายเป็นไอของของเหลว (Heat of vaporization of the liquid)

ถ้าความร้อนจำนวนนี้วัดเป็นคาลอรี่ต่อกรัมเรียกว่า ความร้อนจำเพาะของการกลายเป็นไอ (specific heat of vaporization) สำหรับน้ำมีค่า 540 คาลอรี่ต่อกรัม จากข้อ 8-2 ของเหลว

ระเหยกลายเป็นไอและไอของสารนั้นรวมตัวกลับเป็นของเหลวอีกเรียกการควบแน่น ดังนั้นจำนวนความร้อนที่ให้ออกมาเพื่อให้สภาวะที่เป็นไอของสารกลายเป็นของเหลวได้ เรียกความร้อนของการควบแน่น (heat of condensation) และมีค่าหรือตัวเลขเดียวกันกับความร้อนของการกลายเป็นไอ

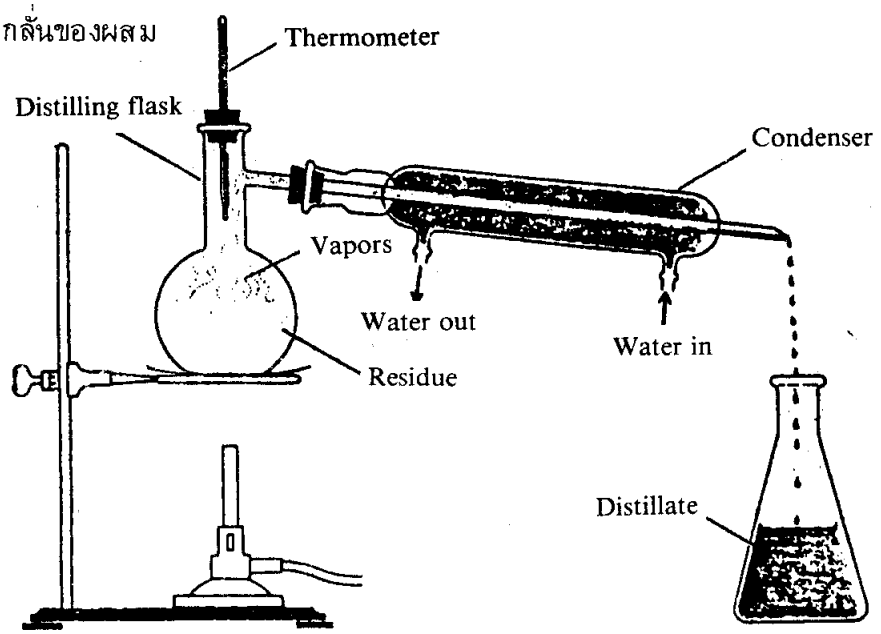
ตาราง 8-1 ความร้อนของการกลายเป็นไอของของเหลวที่จุดเดือดปกติและความดันหนึ่งบรรยากาศ (Heats of Vaporization or Condensation of Various Liquids at Normal Boiling Point and one Atmosphere Pressure)

ของเหลว	จุดเดือด (°C)	ความร้อนของการกลายเป็นไอหรือความควบแน่น
น้ำ	100	540
แอลกอฮอล์	78.3	204
เอ็น-เฮปเทน	98.4	76.5
คาร์บอนเตตราคลอไรด์	76.7	52.1
เบนซีน	80.1	94.1
โซเดียมคลอไรด์	1465	698

8-5 การกลั่น (Distillation)

การกลั่นเป็นวิธีที่ใช้แยกของเหลวผสมซึ่งมีจุดเดือดแตกต่างกัน หรือแยกของบริสุทธิ์ออกจากของเหลวไม่บริสุทธิ์ ในการนี้ต้องนำเอาความร้อนเข้ามาร่วมด้วย พิจารณาจากรูป 8-2

รูป 8-2 การกลั่นของผสม



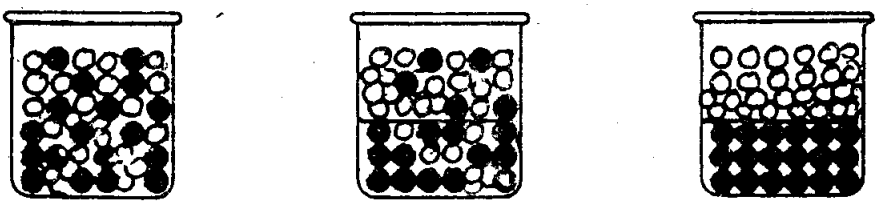
เมื่อเริ่มทำการกลั่นจะใส่ของผสมที่ต้องการกลั่นในขวดแก้วก้นกลม และให้ความร้อน ของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำจะเดือดและออกมากลั่น เมื่อผ่านเครื่องควบแน่นจะกลั่นตัวเป็นของเหลว ลงสู่ภาชนะที่รองรับ ของเหลวที่ได้เรียกว่า distilate ส่วนของที่ไม่บริสุทธิ์ค้างอยู่ในขวดกลั่น (distilling flask) เรียก residue

8-6 การผสมของของเหลว (Mixability of Liquids)

เมื่อนำของเหลวสองชนิดมารวมกัน อาจจะรวมกันได้โดยสนิทเป็นของเหลวชนิดเดียวกัน หรืออาจรวมกันได้บางส่วนเป็นน้ำยาสองชนิดหรือไม่รวมกันได้เลย พิจารณาจากรูป 8-3

รูป 8-3 (1) ของเหลวผสมกันได้สนิท (2) ของเหลวผสมกันได้บางส่วน (3) ของเหลวที่ไม่ผสม

ในรูป 1 ของเหลวสองชนิดผสมกันได้อย่างดีกลายเป็นน้ำยา



1 2 3

ในรูป 2 ของเหลวชนิดหนึ่งละลายได้บางส่วนในอีกของเหลวอีกอัน เกิดเป็นน้ำยาสองชนิดปรากฏเป็นสองชั้น ของเหลวที่มีความหนาแน่นสูงกว่าจะอยู่ตรงก้นภาชนะ เช่นนี้เรียกว่าของเหลวผสมกันได้บางส่วน (partially miscible) ตัวอย่างเช่นนำเอาเอทธีลีนไกลคอลผสมกับโคโรฟอร์ม

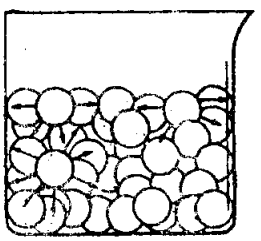
ในรูป 3 เป็นของเหลวสองชนิดที่ไม่ผสมกันเลยแยกได้เป็นสองชั้น ชนิดที่มีความหนาแน่นสูงกว่าจะอยู่ที่ก้นภาชนะ เช่นนี้เรียกว่าไม่ผสมกันเลย (immiscible) เช่น ก๊าซโซลีนกับน้ำ ก๊าซโซลีนจะลอยอยู่เหนือน้ำทั้งนี้เพราะน้ำมีความหนาแน่นสูงกว่า หรือเมื่อเวลาเรืออับปางจมลงจะเห็นน้ำมันลอยอยู่เหนือระดับน้ำ

8-7 ความตึงผิว (Surface Tension)

คุณสมบัติอันหนึ่งของของเหลวคือมีความตึงผิว ๆ นี้เกิดจากมีแรงดึงดูดกันเองภายในโมเลกุลทุกทิศทุกทางรอบ ๆ โมเลกุล (พิจารณารูป) เท่ากันทุกด้าน ส่วนโมเลกุลที่บริเวณผิวหน้าของของเหลวจะมีแรงดึงดูดกันเฉพาะส่วนล่าง ส่วนบนจะไม่มีเพราะไม่มีโมเลกุลของของเหลว จึงทำให้คงสภาพพื้นผิวเป็นแนว เช่นปรอทมีความตึงผิวมากกว่าน้ำเพราะปรอทมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากกว่าแรงดึงดูดกันเองระหว่างโมเลกุลของน้ำ

วงการแพทย์นิยมใช้แอลกอฮอล์ทำความสะอาดบาดแผล ทั้งนี้เพราะสารนี้มีความตึงผิวน้อย แอลกอฮอล์จึงสามารถซึมทะลุผ่านบาดแผลได้ง่ายเพื่อเกิดความสะอาด อีกตัวอย่างหนึ่งคือการที่ใช้สบู่น้ำล้างมือให้สะอาดได้เพราะสบู่น้ำมีแรงตึงผิวน้อยกว่าน้ำ จึงทำความสะอาดโดยขจัดไขมันซึ่งเป็นสิ่งสกปรกออกจากมือได้

รูป 8-4 ความตึงผิวของของเหลว (Surface tension of liquids)



8-8 ภาวะของแข็ง (The Solid State)

เมื่อทำให้ของเหลวเย็นลง โมเลกุลจะเคลื่อนไหวช้าลง ๆ จนกระทั่งถึงจุด ๆ หนึ่งจะหยุดนิ่ง และอนุภาคจะจัดตัวกันอย่างแน่นหนาขึ้นจนเปลี่ยนเป็นของแข็งซึ่งก่อให้เกิดความหนาแน่นสูง จึงอาจกล่าวได้ว่ามีคุณสมบัติทั่ว ๆ ไป ดังนี้

1. ณ อุณหภูมิคงที่ไม่มีการขยายตัว

2. ของแข็งมีรูปร่างคงที่ และไม่ไหลไปมาได้เหมือนของเหลว หรือก๊าซยกเว้นแต่เมื่อใช้ความดันสูง ๆ มาก และเมื่อใส่ในภาชนะใดก็มิได้มีรูปร่างเหมือนภาชนะนั้น ๆ

3. มีปริมาตรคงที่เช่นเดียวกันกันของเหลว

4. ของแข็งมิสามารถถูกอัดทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคอยู่ใกล้กันมาก ดังนั้น จะมีแรงดึงดูดระหว่างกันได้ดี

5. มีความหนาแน่นสูง

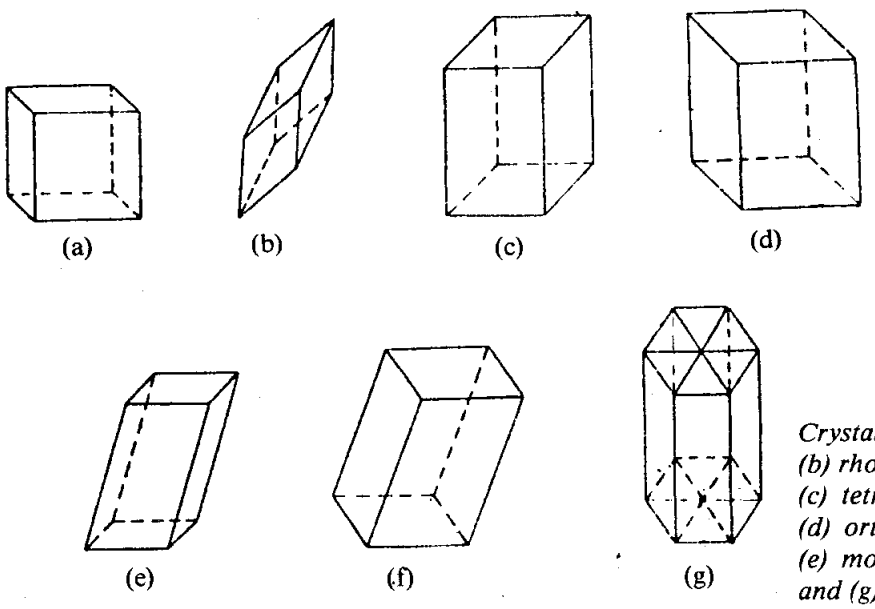
6. ของแข็งมีการผสมกันช้ามากที่สุดยกเว้นจะใช้ความดันสูงมากที่สุด อนุภาคในของแข็งจะอยู่ตัวคงที่เนื่องจากมีแรงดึงดูดระหว่างกันสูงอีกทั้งอนุภาคมีการเคลื่อนช้าที่สุด ในสามสถานะของสสารจะเห็นได้ว่าอนุภาคของก๊าซมีการเคลื่อนไหวมากที่สุด ของเหลวมีน้อยกว่าของแข็งมีน้อยที่สุด

รูปร่างของของแข็งมีคุณลักษณะพิเศษแตกต่างกัน กล่าวคือมีลักษณะเป็นแบบผลึก (crystalline) ซึ่งแตกต่างกันออกไปหลายแบบ

ผลึกของแข็งประกอบด้วยอนุภาคซึ่งจัดตัวกันเป็นรูปแบบเฉพาะรูปไป เช่น เพชร ควอทซ สารบางชนิดมีผลึกได้หลายรูปร่าง หรือมีผลึกได้หลายแบบซึ่งเรียกว่ามีสมบัติเป็นโพลี-มอรฟิซึม (polymorphism) ความหมายของคำนี้เน้นเฉพาะรูปร่าง (shape) ของผลึกเท่านั้น ในทางเคมียังมีศัพท์ซึ่งเกี่ยวข้องกับเรื่องราวที่สารประกอบหรือธาตุใดซึ่งมีรูปผลึกได้หลายแบบและนอกจากคิดเรื่องผลึกยังคิดถึงความแตกต่างในทางสมบัติเคมีและสมบัติทางฟิสิกส์อีกด้วย ศัพท์นี้คือ ออลโลโตฟิซึ่ม (allotropism) เช่นธาตุคาร์บอนและกำมะถัน คาร์บอนมีได้สองอันรูปคือเพ็ชรและกราไฟต์ หรือกล่าวได้ว่าคาร์บอนมีสมบัติเป็นออลโลโตฟิซึ่มหรือมีสองแบบออลโลโตปิคคือเพ็ชร (ใช้ทำเครื่องประดับและใช้ในอุตสาหกรรมของการตัดโดยใช้เพ็ชร และอื่น ๆ) สำหรับกราไฟต์ (ใช้เป็นส่วนผสมของน้ำมันหล่อลื่น ไส้ดินสอ) เท่าที่ศึกษา เขาพบว่ากราไฟต์จะคงสภาพได้ดีกว่าเพ็ชรภายใต้อุณหภูมิและความดันปกติ สำหรับกำมะถันมีสองแบบออลโลโตปิคคือมีรูปผลึกแบบรอมปิคและโมโนคลินิค แต่พบว่าแบบรอมปิคจะคงสภาพได้ดีกว่า ผลึกของสารอาจเปลี่ยนจากรูปหนึ่งไปสู่อีกรูปหนึ่งได้โดยใช้ความร้อนหรือโดยการตกผลึกในตัวทำละลายต่าง ๆ กัน

ของแข็งทั้งหลายมิจำเป็นจะต้องอยู่ในสภาพผลึกเสมอไปอาจจะอยู่ในสภาพที่ไม่เป็นผลึกซึ่งเรียกว่าของแข็ง แบบอสัณฐาน (amorphous solid) ได้แก่ แก้ว พลาสติค

รูป 8-5 ตัวอย่างของรูปผลึก



Crystal structures: (a) cubic, (b) rhombohedral, (c) tetragonal, (d) orthorhombic, (e) monoclinic, (f) triclinic, and (g) hexagonal

8-9 จุดหลอมเหลวหรือจุดเยือกแข็ง (Melting or Freezing point)

คืออุณหภูมิซึ่งสารที่อยู่ในสภาวะของเหลวและของเหลวอยู่ในสภาพสมดุลย์ ณ อุณหภูมินี้เรียกจุดหลอมเหลวของสารนั้น ณ สภาพสมดุลย์นี้อัตราของแข็งหลอมตัวจะเท่ากับอัตราที่ของเหลวแข็งตัว เช่นอัตราที่น้ำแข็งหลอมเหลวเท่ากับอัตราที่น้ำเหลวแข็งตัว ณ อุณหภูมิเดียวกันคือที่ 0°ซ สรุปได้ว่าจุดเยือกแข็งจะเท่ากันและก็คืออุณหภูมิซึ่งของเหลวและของแข็งอยู่ในสภาพไดนามิคส์สมดุลย์ต่อกันซึ่งแสดงได้ ดังนี้

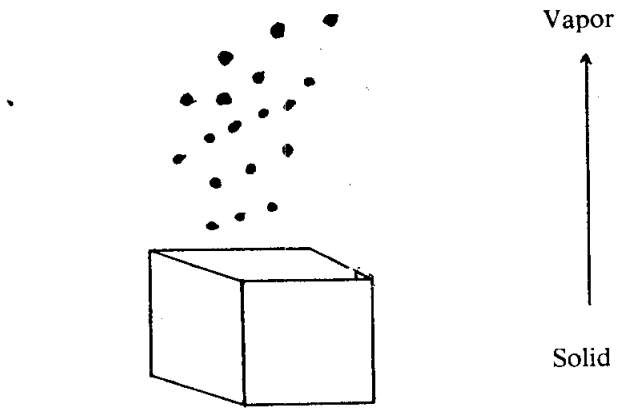
$$\text{ของแข็ง} \underset{\text{จุดแข็งตัว}}{\overset{\text{หลอมเหลว}}{\rightleftharpoons}} \text{ของเหลว}$$

ถ้ามีการระเหยและการเดือดเกิดขึ้น หมายถึงต้องให้ความร้อนต่อของแข็งนั้น เพื่อให้กลายเป็นของเหลว ที่อุณหภูมิคงที่ ความร้อนจำนวนนี้เรียก ความร้อนของการหลอมเหลว (heat of fusion) ของสารนั้น แต่ถ้าความร้อนนี้คิดเป็นคาลอรี่ต่อกรัม เรียกว่าความร้อนจำเพาะของการหลอมเหลว (specific heat of fusion) สำหรับน้ำมีความร้อนจำเพาะเท่ากับ 80 คาลอรี่ต่อน้ำหนึ่งกรัม

ในทางกลับกันเมื่อของเหลวเข้าสู่ภาวะของแข็ง จะคายความร้อนจำนวนหนึ่งออกมา เรียกว่าความร้อนของการกลายเป็นของแข็ง (heat of solidification) ซึ่งจะมีค่าคงตัว และมีค่าเดียวกันกับความร้อนของการหลอมเหลว

8-10 การระเหิด (sublimation)

สารที่อยู่ในสภาวะของแข็งเมื่อถึงอุณหภูมิหนึ่งจะกลายสภาพเป็นก๊าซโดยมิได้ผ่านสภาวะของเหลว วิธีการนี้เรียกว่าการระเหิด (sublimation) ตัวอย่างเช่น ลูกเหม็น ไอโอดีน น้ำแข็งแห้ง (คาร์บอนไดออกไซด์) และน้ำแข็ง สำหรับน้ำแข็งเป็นตัวอย่างอันหนึ่งที่ว่าของแข็ง



ระเหิดได้ เช่นเสื้อผ้าที่เปียกจะแห้งได้ ณ อุณหภูมิต่ำกว่า 0°ซ ทั้ง ๆ ที่ขณะนั้นจะแข็งก็ตาม เป็นเพราะน้ำแข็งมีคุณสมบัติระเหิดได้ โดยเฉพาะวันไหนอากาศแห้งจัด ความชื้นต่ำและยิ่งมีลมพัดจัดการระเหิดของน้ำแข็งยิ่งเกิดได้ดี สรุปว่าของแข็งใดก็ตามจะระเหิดได้ ณ อุณหภูมิหนึ่งก็ต่อเมื่อความดันไอของของแข็งนั้นเท่ากับ หรือสูงกว่าความดันไอเหนือของแข็งนั้น ๆ เช่น น้ำแข็งที่ -5°ซ ความดันไอเท่ากับ 3.01 ทอรร์ น้ำแข็งจะระเหิดที่ -5°ซ ถ้าความดันไอของน้ำในอากาศน้อยกว่า 3.01 ทอรร์