

## บทที่ 3 ของเหลว LIQUIDS

เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่า สารแบ่งออกเป็นสามสถานะคือ ของแข็ง ของเหลวและก๊าซ ซึ่งของเหลวมีสถานะอยู่ระหว่างของแข็งและก๊าซ ทำให้ของเหลวมีสมบัติอยู่ระหว่างสถานะทั้งสอง กล่าวคือ สมบัติที่เหมือนก๊าซได้แก่ ของเหลวจะไม่มีรูปร่างแน่นอน ไหลได้ แพร่ได้ และเป็นไอโซโทรปิก (isotropic) ซึ่งหมายถึง สมบัติทั้งหมดของของเหลวหรือก๊าซเหมือนกันหมดทุกทิศทาง ส่วนสมบัติที่เหมือนของแข็งคือ โมเลกุลอยู่ชิดกัน มีความหนาแน่นมาก บีบอัดได้น้อยและมีสมบัติหลายอย่างที่สูงอยู่กับแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล นอกจากนี้ของเหลวยังมีสมบัติเป็นตัวทำละลาย(solvent) อีกด้วย ซึ่งจะอาศัยสมบัติข้อนี้มาใช้ให้เกิดประโยชน์ดังนี้

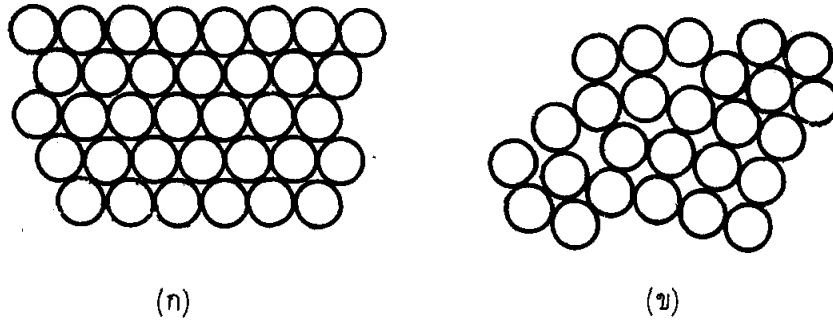
1. ใช้กำหนดน้ำหนักของสารที่ทำปฏิกิริยากัน โดยทำให้สารเหล่านี้กลายเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน
2. เป็นตัวกำหนดอัตราความเร็วของปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้ เพราะอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของตัวทำละลาย
3. ใช้คำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของตัวถูกทำละลาย (solute) และยังคงศึกษาขนาดและแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลายและตัวถูกทำละลายได้อีกด้วย

### 3.1 ทฤษฎีจลน์ของของเหลว (The Kinetic Theory of Liquids)

เนื่องจากของเหลวมีความหนาแน่นมากกว่าก๊าซประมาณ 1000 เท่า จึงทำให้โมเลกุลของของเหลวอยู่ชิดกันมากกว่าในก๊าซ การเคลื่อนที่ของโมเลกุลของเหลวจะเกิดจากโมเลกุลข้างเคียงที่กระทบในทุกทิศทุกทางด้วยแรงไม่เท่ากัน จึงทำให้โมเลกุลของของเหลวเคลื่อนที่ไปในทิศทางของแรงลัพธ์ที่กระทำต่อโมเลกุลนั้น ๆ เป็นผลให้โมเลกุลเหล่านั้นเคลื่อนที่แบบอิสระตลอดเวลา จึงเป็นเหตุให้ของเหลวไหลได้และมีรูปร่างตามภาชนะที่บรรจุของเหลวนั้น

เมื่อเปรียบเทียบพลังงานระหว่างของเหลวและก๊าซ จะพบว่าพลังงานจลน์เฉลี่ยของโมเลกุลของเหลวมีค่าเท่ากับโมเลกุลของก๊าซเมื่ออยู่ที่อุณหภูมิเดียวกัน คือมีพลังงานจลน์เฉลี่ยเท่ากับ  $(3/2) kT$  แต่พลังงานศักย์ของโมเลกุลของเหลวจะน้อยกว่าในก๊าซ เนื่องมาจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของเหลวมากกว่าของก๊าซ จึงเป็นผลให้ระยะอิสระเฉลี่ย (mean free path) ของโมเลกุลของเหลวสั้นกว่าในก๊าซ ดังนั้นของเหลวจึงมีพลังงานรวม (พลังงานจลน์ + พลังงานศักย์) น้อยกว่าก๊าซที่อุณหภูมิและความดันเดียวกัน

เมื่อพิจารณาการจัดเรียงตัวของโมเลกุลของเหลวและของแข็ง ดังรูปที่ (3.1)

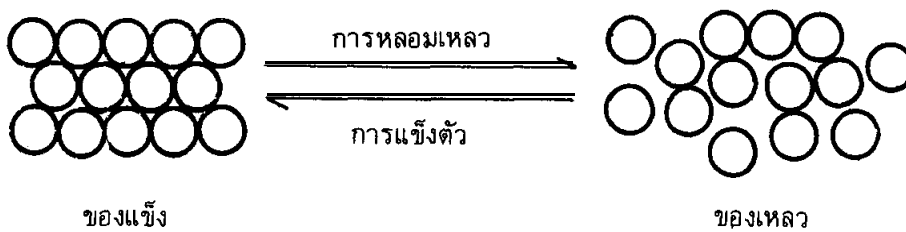


รูปที่ (3.1) แสดงโครงสร้าง (ก) ผลึกของแข็ง  
(ข) ของเหลว

จากรูปที่ (3.1 ก) แสดงโครงสร้างของของแข็งที่มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลเป็นแบบ closest packing คือ การจัดเรียงตัวแบบหนึ่งอะตอมถูกล้อมรอบด้วยอะตอมอื่น ๆ 6 อะตอม

จากรูปที่ (3.1 ข) แสดงโครงสร้างของของเหลว จะเห็นว่าโครงสร้างของของเหลวมีบางบริเวณเกือบเป็นแบบ closest packing แต่ก็มีบางบริเวณที่มีอะตอมอื่นอยู่ใกล้เคียงที่สุดเพียงสี่หรือห้าอะตอมเท่านั้น จึงเกิดช่องว่าง (hole) ขึ้น ทำให้ระยะอิสระเฉลี่ยระหว่างโมเลกุลของของเหลวมากกว่าของแข็ง

การหลอมเหลวและการแข็งตัวเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของการจัดเรียงตัวของโมเลกุลหรืออะตอม กล่าวคือการหลอมเหลวเป็นการเปลี่ยนจากการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่เป็นระเบียบไปสู่ความไม่เป็นระเบียบ ในทางกลับกันจะเป็นลักษณะของการแข็งตัว ดังรูปที่ (3.2)

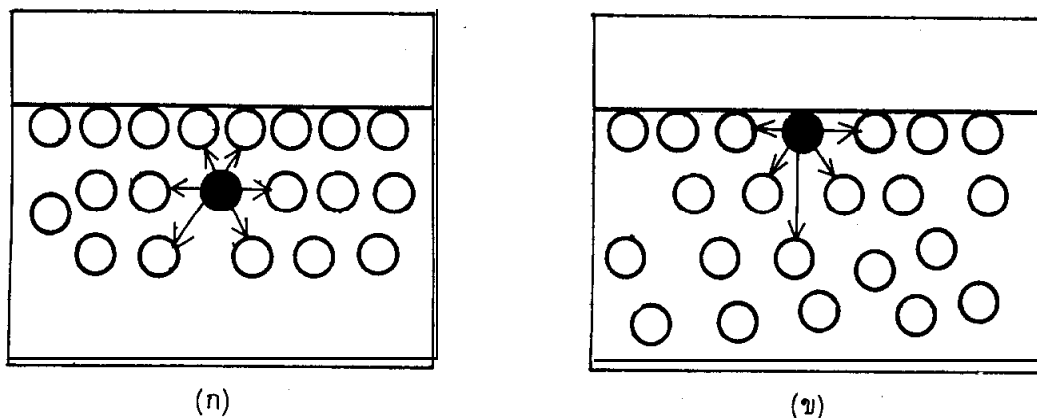


รูปที่ (3.2) แสดงการจัดเรียงตัวของโมเลกุลหรืออะตอม

สำหรับของเหลว แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมีผลต่อสมบัติทางกายภาพหลายประการ เช่น ของเหลวที่มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากมักจะมีแรงตึงผิว (surface tension) มากกว่าของเหลวที่มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลน้อย เป็นผลให้อัตราการระเหยของของเหลวไม่เท่ากัน กล่าวคือ ของเหลวที่มีแรงตึงผิวน้อย (จุดเดือดต่ำ) มีความดันไอสูงกว่าของเหลวที่มีแรงตึงผิวมาก (จุดเดือดสูง)

### 3.2 การกลายเป็นไอและสมดุลระหว่างของเหลวกับไอของสาร (Vaporization and Liquid-Vapor Equilibrium)

ขบวนการที่ของเหลวเปลี่ยนไปเป็นก๊าซหรือไอของสารเมื่อได้รับความร้อน เราเรียกขบวนการนั้นว่า การกลายเป็นไอ (vaporization) หรือการระเหย (evaporation) ซึ่งมีหลักการดังนี้ “โมเลกุลที่มีพลังงานจลน์มากพอที่จะเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลได้แล้ว โมเลกุลนั้นจะหลุดออกไปกลายเป็นไอ” โดยเฉพาะโมเลกุลที่ผิวหน้าของของเหลวจะกลายเป็นไวก่อน เพราะโมเลกุลที่ผิวมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของเหลวน้อยกว่าบริเวณอื่น ๆ และอัตราการระเหยจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของของเหลวหรือเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ของเหลว

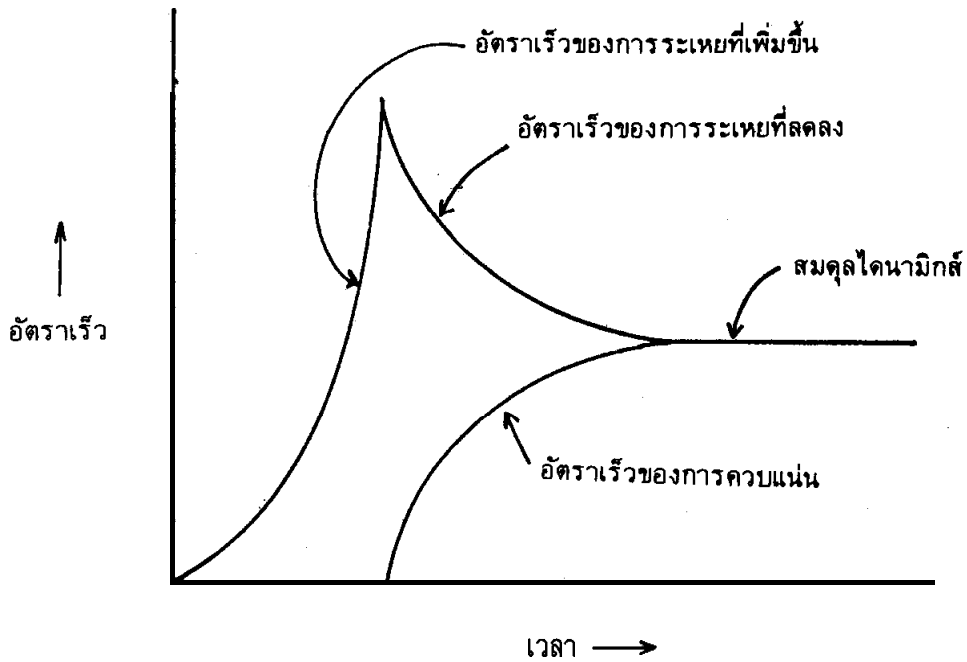


รูปที่ (3.3) แสดงแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลในของเหลว (ก) โมเลกุลอยู่ตรงกลางของเหลว (ข) โมเลกุลอยู่ที่ผิวหน้าของเหลว

#### ก. สมดุลระหว่างของเหลวกับไอของสาร (Liquid-Vapor Equilibrium)

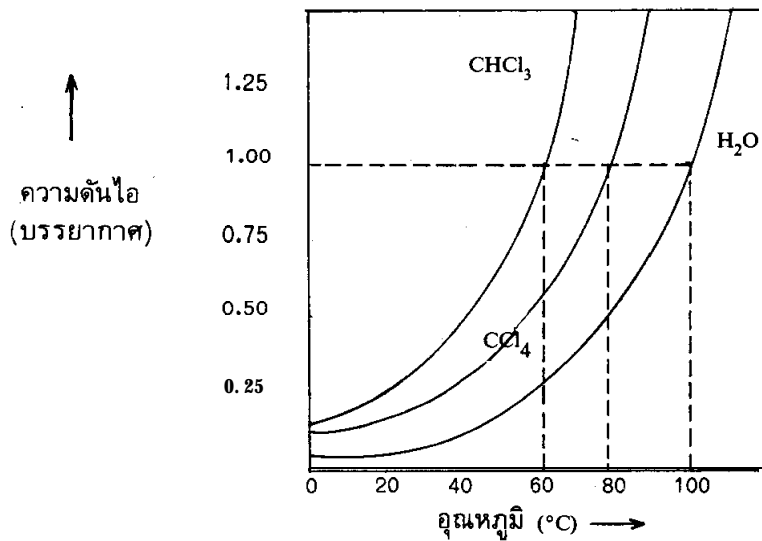
เมื่อนำของเหลวชนิดหนึ่งใส่ในภาชนะที่เปิดฝาทิ้งไว้ ในเวลาต่อมากการระเหยจะเกิดขึ้น จนในที่สุดของเหลวจะกลายเป็นไอหมด แต่ถ้ามาพิจารณาของเหลวที่อยู่ในภาชนะที่ปิดสนิทไปหนึ่งที่อุณหภูมิและความดันคงที่ (ในที่นี้ไอ หมายถึงก๊าซที่สามารถกลับตัวเป็นของเหลวได้) จะพบว่าในตอน

แรกภาชนะจะมีของเหลวเพียงอย่างเดียว ต่อมาการระเหยของของเหลวจะเริ่มสูงขึ้น เมื่อเวลาผ่านไปอัตราเร็วของการระเหยจะลดลง ในขณะที่อัตราการควบแน่น (condensation) จะเพิ่มมากขึ้น จนในที่สุดอัตราเร็วที่ของเหลวระเหยเท่ากับอัตราเร็วที่ไอควบแน่น ที่จุดนี้ของเหลวและไอจะอยู่ในสถานะสมดุลไดนามิก (dynamic state equilibrium) คือการระเหยและการควบแน่นยังคงดำเนินต่อไปด้วยอัตราเร็วที่เท่ากัน ดังรูปที่ (3.4)



รูปที่ (3.4) การระเหยและการกลั่นตัวของของเหลวภายในภาชนะที่ปิด

ไอที่เกิดขึ้นจากการระเหยที่สมดุลกับของเหลว ณ.อุณหภูมิหนึ่ง เราเรียกว่าความดันไอ (vapor pressure) ของเหลวใด ๆ จะมีความดันไอด่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดและอุณหภูมิของของเหลวนั้น เช่น ของเหลวที่ระเหยง่าย (volatile liquid) ได้แก่ อีเธอร์ เอธิลแอลกอฮอล์ อะซิโตน จะมีความดันไอสูง และมีจุดเดือดต่ำ ส่วนของเหลวที่ระเหยได้ช้า (non-volatile liquid) เช่น โปรท จะมีความดันไอลำและมีจุดเดือดสูง ดังรูปที่ (3.5)



รูปที่ (3.5) ความดันไอของสารต่างชนิดกับอุณหภูมิ

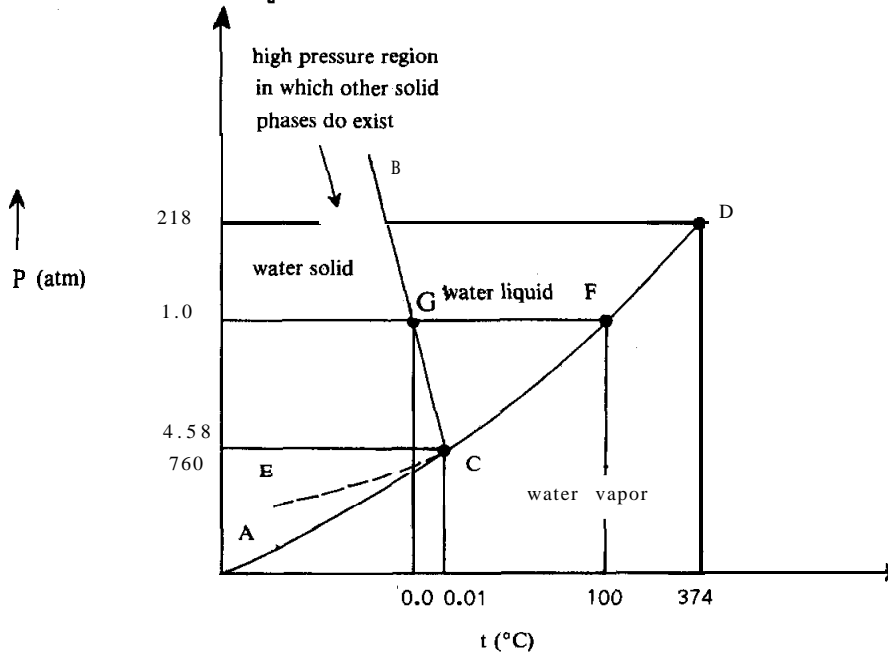
จากรูปจะเห็นว่ามีความดัน 1.00 บรรยากาศ จุดเดือดของสารทั้งสามจะต่างกันคือ จุดเดือดของคลอโรฟอร์ม ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) จะต่ำกว่า คาร์บอนเตตระคลอไรด์ ( $\text{CCl}_4$ ) ซึ่งต่ำกว่าน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ดังนั้นที่อุณหภูมิ 60°ซ ความดันไอของสารทั้งสามที่ได้จะต่างกันคือ ความดันไอของคลอโรฟอร์มจะมากกว่า คาร์บอนเตตระคลอไรด์และน้ำ ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสาร

ตารางที่ (3.1) แสดงความดันไอของของเหลวภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ

t°C	H <sub>2</sub> O	CCl <sub>4</sub>	Acetone	Ethyl ether	Ethyl alcohol	n-Octane
0	0.00603	0.043		0.243	0.016	0.004
10	0.01212	0.074	0.153	0.384	0.032	0.008
20	0.02308	0.120	0.243	0.581	0.058	0.013
30	0.04186	0.188	0.372	0.851	0.104	0.024
40	0.07278	0.284	0.554	1.212	0.178	0.041
50	0.1217	0.417	0.806	1.680	0.292	0.064
60	0.1965	0.593	1.140		0.464	0.103
<b>70</b>	0.3075	0.818	<b>1.579</b>		0.713	0.155
80	0.4672	1.109			1.070	0.230
90	0.6918	1.476			1.562	0.333
100	1.0000	1.925				0.466

## ข. แผนภาพวัฏภาค (Phase diagram)

สารหลายชนิดที่มีสมดุระหว่างวัฏภาค (phases) ต่าง ๆ อาทิ ของแข็ง ของเหลวและก๊าซ เราอาจเขียนแผนภาพ (diagram) แสดงความสัมพันธ์ของสารที่อยู่ในวัฏภาคต่าง ๆ เข้าไว้ในแผนภาพเดียวกัน ที่อุณหภูมิและความดันต่าง ๆ กัน แผนภาพที่ได้เรียกว่า แผนภาพวัฏภาค (phase diagram) สารแต่ละชนิดจะมีแผนภาพวัฏภาคไม่เหมือนกันและจะได้จากการทดลองเท่านั้น เช่น แผนภาพวัฏภาคของน้ำ ดังรูปที่ (3.6)



รูปที่ (3.6) แผนภาพวัฏภาคของน้ำ (ไม่ได้ระบุมาตราส่วน)

จากรูปที่ (3.6) แผนภาพจะแบ่งออกเป็น 3 วัฏภาคคือ ของแข็ง ของเหลวและก๊าซ ซึ่งมีเส้นสมดุ AC แบ่งระหว่างวัฏภาคของแข็งและก๊าซ เส้นสมดุ BC แบ่งวัฏภาคที่เป็นของแข็งกับของเหลว ส่วนเส้นสมดุ CD จะแบ่งวัฏภาคระหว่างของเหลวและก๊าซ เมื่อพิจารณาความดัน 1 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 0°ซ จะพบว่าน้ำแข็งและน้ำอยู่ในสภาวะสมดุ ดังนั้น อุณหภูมิ 0°ซ จึงเป็นจุดหลอมเหลว (melting point) หรือจุดเยือกแข็ง (freezing point) ของน้ำ ซึ่งขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงของวัฏภาคว่าไปทางใด ส่วนที่ความดัน 1 บรรยากาศ และที่อุณหภูมิ 100°ซ ที่จุดนี้ น้ำและไอจะอยู่สมดุกัน ดังนั้นที่อุณหภูมิ 100°ซ จึงเป็นจุดเดือดของน้ำ นอกจากนี้เส้นสมดุทั้งสามตัดกันที่จุด C เรียกจุดนี้ว่า จุดทริเปิล (triple point) ซึ่งเป็นจุดที่แสดงถึงอุณหภูมิและความดันที่ของแข็ง ของเหลว และก๊าซอยู่ สมดุกัน

### 3.3 สมการเคลาสเซียส-คลาเปรอง (The Clausius-Clapeyron Equation)

ที่สภาวะสมดุลระหว่างวัฏภาคใด ๆ สำหรับระบบที่มีส่วนประกอบเท่ากับหนึ่ง (one component) ซึ่งหมายถึงสารบริสุทธิ์ จะขึ้นอยู่กับความดันและอุณหภูมิ เช่น พิจารณาสมดุลระหว่างของเหลวและไอของของเหลวนั้น

ที่สมดุลจะได้ความสัมพันธ์ของพลังงานอิสระ (free energy) คือ 1 โมลของของเหลวจะเท่ากับ 1 โมลของความดันไอ ซึ่งเขียนได้ว่า

$$G_l = G_v \quad \dots\dots\dots(3.1)$$

เมื่อระบบมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย (infinitesimal change) จะได้

$$dG_l = dG_v \quad \dots\dots\dots(3.2)$$

ถ้าระบบมีการเปลี่ยนแปลงของความดันและอุณหภูมิในวัฏภาคทั้งสองเท่ากัน จากเทอร์โมไดนามิกส์จะได้ความสัมพันธ์ของพลังงานอิสระคือ  $dG = v dP - S dT$  ดังนั้นสมการ (3.2) จะเปลี่ยนมาเป็น

$$\begin{aligned} v_l dP - S_l dT &= v_v dP - S_v dT \\ (v_v - v_l) dP &= (S_v - S_l) dT \\ \therefore \frac{dP}{dT} &= (S_v - S_l) / (v_v - v_l) \quad \dots\dots\dots(3.3) \end{aligned}$$

$$\text{หรือ} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \dots\dots\dots(3.4)$$

เมื่อ  $\Delta S$  เป็นการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี

$\Delta v$  เป็นการเปลี่ยนแปลงของปริมาตร

เนื่องจาก ที่สมดุลจะมีการเปลี่ยนแปลงแบบย้อนกลับได้ ภายใต้ความดันและอุณหภูมิคงที่ เราจะได้ความสัมพันธ์ของ  $\Delta S$  ดังนี้ (ดูกฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์ประกอบ)

$$\Delta S = q_{rev} / T = q_p / T = \frac{\Delta H}{T} \quad \dots\dots\dots(3.5)$$

เมื่อ  $\Delta H$  เป็นความร้อน (enthalpy) ของการเปลี่ยนสถานะ

$T$  เป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนสถานะ

แทนค่าสมการ (3.4) ด้วยสมการ (3.5) จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad \dots\dots\dots (3.6)$$

สมการ (3.6) คือสมการของคลาเปรอง (Clapeyron equation) เป็นสมการสำคัญทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการเปลี่ยนสถานะหรือวัฏภาค ซึ่งจะบอกอัตราการเปลี่ยนแปลงของความดันกับอุณหภูมิที่สมดุล ให้อยู่ในเทอมความร้อนของการเปลี่ยนสถานะ ( $\Delta H$ ) ต่อผลต่างของปริมาตรของสองสถานะนั้นที่อุณหภูมิตั้งที่

สมดุลระหว่างของเหลว-ก๊าซ (Liquid-Vapor equilibrium) เราจะนำสมการคลาเปรองมาประยุกต์เพื่อศึกษาการเปลี่ยนสถานะจากของเหลว (l) ไปเป็นก๊าซหรือไอ (g) ซึ่งการเปลี่ยนสถานะนี้เรียกว่า การกลายเป็นไอ (vaporization)

จากสมการคลาเปรองจะได้ 
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \Delta V_{\text{vap}}} \quad \dots\dots\dots (3.7)$$

เมื่อ 
$$\Delta V_{\text{vap}} = V_v - V_l$$

ถ้าเปรียบเทียบ  $V_v$  กับ  $V_l$  จะเห็นว่า  $V_v \gg V_l$  มากจนตัด  $V_l$  ทิ้งได้ เพราะฉะนั้น

$$\Delta V_{\text{vap}} = V_v = RT/P$$
 (ก๊าซหรือไอมีพฤติกรรมเป็นก๊าซอุดมคติ)

แทนค่า  $\Delta V_{\text{vap}}$  ด้วย  $RT/P$  ในสมการ (3.7) จะได้ว่า

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T (RT/P)}$$

หรือ 
$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} dT \quad \dots\dots\dots (3.8)$$

ถ้าเรารู้ว่า  $\Delta H_{\text{vap}}$  เป็นค่าคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิแล้ว หลังจากอินทิเกรตสมการ (3.8) จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \dots\dots\dots (3.9)$$

หรือ 
$$= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$
 เมื่อ  $T_2 > T_1$



สมการ (3.9) เป็นสมการของเคลาสเซียสและคลาป็รอน (Clausius Clapeyron equation) เมื่อ  $\Delta H_{\text{vap}}$  เป็นความร้อนของการกลายเป็นไอ (heat or enthalpy of vaporization)

**สมดุลระหว่างของแข็ง-ของเหลว (Solid-Liquid equilibrium)** การเปลี่ยนสถานะจากของแข็ง (s) ไปเป็นของเหลว (l) การเปลี่ยนสถานะเช่นนี้เราเรียกว่า การหลอมเหลว (fusion) เมื่อนำสมการคลาป็รอนมาประยุกต์จะให้ความสัมพันธ์สุดท้ายคือ

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_m \Delta V_{\text{fus}}} \quad \dots\dots\dots (3.10)$$

เมื่อ  $\Delta H_{\text{fus}}$  เป็นความร้อนของการหลอมเหลว (heat of fusion)

$T_m$  เป็นอุณหภูมิที่เกิดการหลอมเหลว (จุดหลอมเหลว)

$$\Delta V_{\text{fus}} = V_l - V_s$$

**สมดุลระหว่างของแข็ง-ก๊าซ (Solid-Vapor Equilibrium)** การเปลี่ยนสถานะจากของแข็ง (s) ไปเป็นก๊าซ (g) เรียกการเปลี่ยนแปลงนี้ว่า การระเหิด (sublimation) จะให้ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนสถานะดังนี้

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{\text{sub}} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T_{\text{sub}} \Delta V_{\text{sub}}} \quad \dots\dots\dots (3.11)$$

เมื่อ  $\Delta H_{\text{sub}}$  เป็นความร้อนของการระเหิด (heat of sublimation)

$T_{\text{sub}}$  เป็นอุณหภูมิที่เกิดการระเหิด

$$\Delta V_{\text{sub}} = V_g - V_s$$

เมื่อนำความร้อน ( $\Delta H$ ) ทั้งสามรูปแบบมาสัมพันธ์กัน จะได้ว่า

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}} \quad \dots\dots\dots(3.12)$$

นอกจากนี้เรายังสามารถหา  $\Delta H_{\text{vap}}$  จากสมการของกฎ Trouton โดยถือว่าเอนโทรปีของการระเหยที่จุดเดือดปกติ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ จะมีค่าประมาณ คือ

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} \approx 21 \text{ คาลอรี/องศาเคลวิน/โมล} \quad \dots\dots\dots(3.13)$$

$$\approx 87 \text{ จูล/องศาเคลวิน/โมล} \quad \dots\dots\dots(3.14)$$

หรือ  $\Delta H_{\text{vap}} \approx 87 T_b \text{ จูล/องศาเคลวิน/โมล} \quad \dots\dots\dots(3.15)$

และยังพบอีกว่าจุดเดือด ( $T_b$ ) สัมพันธ์กับอุณหภูมิวิกฤตของสารนั้นอีกด้วย คือ

$$T_b/T_c \approx 2/3 \approx 0.667 \quad \dots\dots\dots(3.16)$$

ตัวอย่างที่ 3.1 ความดันไอของน้ำที่ 95°ซ และ 100°ซ เท่ากับ 634 ทอรรี และ 760 ทอรรี ตามลำดับ จงคำนวณความร้อนของการกลายเป็นไอน้ำต่อกรัมของน้ำ

วิธีทำ จากสูตร  $\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

จากโจทย์กำหนดให้  $P_1 = 634$  ทอรรี

$P_2 = 760$  ทอรรี

$T_1 = 273.15 + 95 = 368.15 \text{ K}$

$T_2 = 273.15 + 100 = 373.15 \text{ K}$

$R = 8.3143 \text{ จูล/องศาเคลวิน โมล}$

แทนค่าในสูตร

$$\ln\left(\frac{760}{634}\right) = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{8.3143 \text{ J/K.mol}} \left( \frac{1}{373.15 \text{ K}} - \frac{1}{368.15 \text{ K}} \right)$$

$$\therefore \Delta H_{\text{vap}} = \frac{(0.1813) (8.3143 \text{ J/K.mol}) (373.15 \text{ K}) (368.15 \text{ K})}{(5 \text{ K})}$$

$$= 4.1415 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

$$= 4.1415 \times 10^4 \text{ J/mol (1 mol/18 g)}$$

$$= 2.3 \times 10^3 \text{ J/g}$$

ดังนั้น ความร้อนของการกลายเป็นไอน้ำมีค่าเท่ากับ 2.3 กิโลจูล/กรัม

ตัวอย่างที่ 3.2 จุดเดือดปกติของ n-hexane คือ 69°ซ จงคำนวณ

ก) ความร้อนของการกลายเป็นไอน้ำต่อโมล

ข) ความดันไอที่ 60°ซ

วิธีทำ ก) จากสูตร  $\Delta H_{\text{vap}} \approx 8.7 T_b$   
 เนื่องจาก  $T_b = (273.15 + 69) \text{ K}$   
 $\therefore \Delta H_{\text{vap}} \approx 8.7 \text{ J/K.mol} (342.15 \text{ K})$   
 $\approx 29.767 \text{ kJ/mol}$

จากการคำนวณจะได้ความร้อนของการกลายเป็นไอของ n-hexane มีค่าเท่ากับ 29.767 กิโลจูล/โมล

ข) จากสูตร  $\ln(P_2/P_1) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

แทนค่า  $\ln\left(\frac{760 \text{ torr}}{P_1}\right) = \frac{(29767 \text{ J/mol}) (342.15 - 333.15) \text{ K}}{8.3143 \text{ J/K.mol} (333.15 \text{ K}) (342.15 \text{ K})}$

$\ln 760 - \ln P_1 = 0.2827$

$\ln P_1 = 6.3506$

$\therefore P_1 = 573 \text{ torr}$

เพราะฉะนั้น ความดันไอของ n-hexane ที่ 60° ซ มีความดันเท่ากับ 573 ทอร์รี่ หรือ 0.754 บรรยากาศ

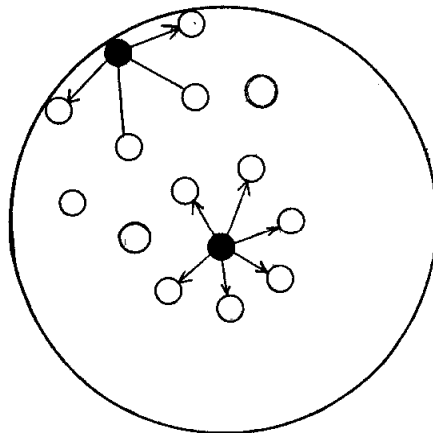
### 3.4 แรงตึงผิว (Surface Tension)

แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลในของเหลวมีความสำคัญต่อสมบัติของของเหลวหลายประการดังที่กล่าวมาแล้ว เช่น ของเหลวที่มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากจะมีจุดเดือดสูง ทำให้ความดันไอต่ำกว่าในของเหลวที่มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลน้อย ซึ่งมีจุดเดือดต่ำ เป็นต้น แต่ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีต่อผิวของของเหลว ซึ่งมีอยู่ 2 ประเภทด้วยกันคือ

1. **แรงโคฮีชัน (cohesion)** คือ แรงดึงดูดระหว่างอนุภาคหรือโมเลกุลชนิดเดียวกัน
2. **แรงแอดฮีชัน (adhesion)** คือ แรงดึงดูดระหว่างอนุภาคหรือโมเลกุลต่างชนิดกัน

เมื่อหยดน้ำลงบนแผ่นไม้หรือกระดาษ จะพบว่าโมเลกุลของน้ำกับน้ำจะมีแรงดึงดูดแบบโคฮีชัน ส่วนโมเลกุลของน้ำกับไม้จะมีแรงดึงดูดแบบแอดฮีชัน ถ้าแรงแบบแอดฮีชันมากกว่าโคฮีชันแล้ว จะทำให้แผ่นไม้หรือกระดาษนั้นเปียก แต่ถ้าเปลี่ยนแผ่นไม้มาเป็นแผ่นกระดาษเคลือบขี้ผึ้งแล้ว จะพบว่าแผ่นกระดาษที่เคลือบด้วยขี้ผึ้งไม่เปียก เพราะว่าแรงระหว่างโมเลกุลของน้ำกับขี้ผึ้งอ่อนมาก (adhesive force) เมื่อเทียบกับแรงระหว่างโมเลกุลของน้ำกับน้ำ (cohesive force) จึงทำให้โมเลกุลของน้ำเข้ารวมกันเป็นหยดน้ำด้วยแรงโคฮีชันกลึงบนแผ่นกระดาษเคลือบขี้ผึ้งนั้น

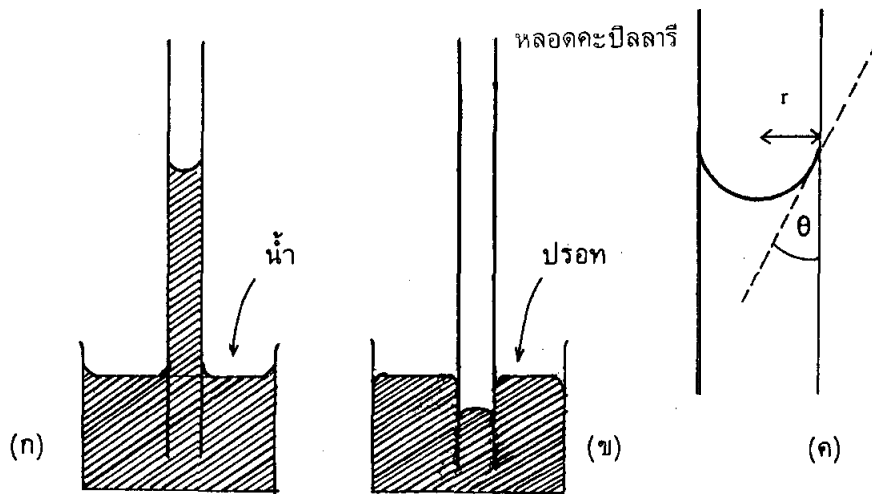
เมื่อพิจารณาหยดน้ำหรือเม็ดฝนจะมีลักษณะเกือบเป็นทรงกลม ทั้งนี้เนื่องมาจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของน้ำไม่สมดุลกันที่ผิวของหยดน้ำ โดยโมเลกุลของน้ำที่ผิวจะถูกดึงดูดด้วยโมเลกุลข้างเคียงที่อยู่ภายในเท่านั้น ส่วนผิวของหยดน้ำที่สัมผัสกับอากาศจะไม่มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของน้ำกับอากาศเลย ดังนั้นโมเลกุลของน้ำที่ผิวจึงมีแต่แรงดึงเข้าภายในเท่านั้น และแรงนี้จะพยายามดึงโมเลกุลที่ผิวมากที่สุด ทำให้ผิวของน้ำหดตัวโดยพยายามลดพื้นที่ผิวให้เหลือน้อยที่สุด คือมีรูปร่างเป็นทรงกลม แรงที่ดึงโมเลกุลที่ผิวของของเหลว (น้ำ) เข้ามาภายในทำให้เกิดความตึงผิวหรือความตึงผิว (surface tension)



รูปที่ (9.7) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของน้ำในหยดน้ำ

ลองมาพิจารณาระดับผิวน้ำในบีเกอร์ดูบ้าง จะสังเกตเห็น ตรงขอบน้ำที่ติดกับข้างแก้วจะสูงกว่าระดับน้ำตรงกลางหรือจะให้เห็นชัดกว่านี้ ทำได้โดยจุ่มหลอดคะปิลลารี (capillary tube) ปลายเปิดทั้งสองข้างลงในน้ำที่อยู่ในบีเกอร์ จะพบว่าระดับน้ำในหลอดคะปิลลารีสูงกว่าระดับน้ำในบีเกอร์ดังกล่าว และผิวหน้าของน้ำตรงกลางหลอดว่า เนื่องจากผิวแก้วมีแรงแอดฮีชัน จึงดึงโมเลกุลของน้ำขึ้นไปและโมเลกุลของน้ำที่ผิวแก้วจะดึงโมเลกุลของน้ำอื่น ๆ ตามขึ้นไปด้วย ทำให้ระดับน้ำในหลอดแก้วสูงกว่าระดับน้ำในบีเกอร์ ส่วนปรอทจะตรงข้ามกับของเหลวชนิดอื่น ๆ กล่าวคือ ถ้าเปลี่ยนน้ำมาเป็นปรอท จะสังเกตเห็นระดับปรอทภายในหลอดคะปิลลารีจะต่ำกว่าระดับปรอทในบีเกอร์ และมีผิวหน้าโค้งนูน ทั้งนี้เป็นเพราะว่า ปรอทมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากจึงทำให้ปรอทไม่เปียกแก้ว นั่นคือ ไม่มีแรงแอดฮีชัน จะมีแต่แรงโคฮีชันเพียงอย่างเดียว ดังนั้นโมเลกุลของปรอทที่

อยู่ตรงผิวและที่อยู่ตามขอบที่ติดกับผนังหลอดคะปิลลารี จะถูกดึงเข้าสู่ภายในของปรอท ด้วยเหตุผลที่กล่าวมาทำให้ระดับปรอทต่ำกว่าระดับปรอทในบีเกอร์และโคงงู่น ดังรูปที่ (3.8)



รูปที่ (3.8) แรงดึงดูดระหว่างผิวแก้วกับโมเลกุล (ก) โมเลกุลของน้ำ  
 (ข) โมเลกุลของปรอท  
 (ค) แสดงมุมที่ของเหลวสัมผัสกับผิวแก้ว

### วิธีหาแรงดึงผิวของของเหลวโดยใช้หลอดคะปิลลารี

ซึ่งมีหลักการหาแรงดึงผิวของของเหลวดังนี้ “จะวัดความสูงที่ของเหลวขึ้นไปอยู่ในหลอดคะปิลลารีที่มีรัศมี  $r$  ซึ่งจุ่มอยู่ในของเหลวที่ต้องการหาแรงดึงผิว และระดับของเหลวจะสูงขึ้นไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งแรงดึงที่ผิวที่ดึงของเหลวให้ขึ้นมาตามหลอดเท่ากับแรงโน้มถ่วงที่ดึงของเหลวลง”

กำหนดให้ ของเหลวขึ้นไปตามหลอดคะปิลลารีได้สูงเท่ากับ  $h$  และของเหลวมีความหนาแน่นเท่ากับ  $d$  สมมติให้ของเหลวสัมผัสกับผิวแก้วทำมุม  $\theta$  ดังรูป (3.9 ค) เพราะฉะนั้นแรงที่ดึงของเหลวขึ้นมาตามหลอดมีค่าดังนี้

$$F \uparrow = 2\pi r Y \cos \theta \quad \dots\dots\dots(3.17)$$

เมื่อ  $Y$  คือ แรงดึงผิว (surface tension)

ส่วนแรงที่ดึงของเหลวในหลอดลงมาจะเกี่ยวข้องกับแรงโน้มถ่วงของโลกคือ

$$\begin{aligned} F \downarrow &= wg \\ &= Vdg \\ &= \pi r^2 h d g \end{aligned} \dots\dots\dots(3.18)$$

เมื่อ  $w$  เป็นมวลของของเหลว ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $\pi r^2 h d$

$g$  เป็นอัตราเร่งของความโน้มถ่วงของโลกมีค่าเท่ากับ 980 ซม/วินาที<sup>2</sup>

ดังนั้นที่ระดับของเหลวขึ้นไปตามหลอดได้สูงที่สุด จะได้ความสัมพันธ์คือ

$$\begin{aligned} F \uparrow &= F \downarrow \\ 2 \pi r \gamma \cos \theta &= \pi r^2 h d g \\ \therefore \gamma &= \frac{hdgr}{2 \cos \theta} \end{aligned} \dots\dots\dots(3.19)$$

หน่วยของแรงตึงผิว ( $\gamma$ ) คือ นิวตัน/เมตร หรือ ไดน์/ซม.

ถ้าถือว่ามุมที่ของเหลวสัมผัสกับข้างหลอดคະบิลลารี ( $\theta$ ) เป็น ศูนย์องศา เพราะว่ามีภายในของหลอดคະบิลลารีเล็กมากสามารถตัดทิ้งได้ จะได้ว่า  $\cos \theta = 1$  เมื่อ  $\theta$  เท่ากับ 0 องศา ฉะนั้นสมการ (3.19) จะเปลี่ยนมาเป็น

$$\gamma = \frac{1}{2} hdgr \dots\dots\dots(3.20)$$

แรงตึงผิวเป็นสมบัติหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของเหลว ถ้าของเหลวมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมาก ย่อมมีแรงตึงผิวมากด้วย และอุณหภูมิจะช่วยให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอ่อนกำลังลง ซึ่งจะทำให้แรงตึงผิวลดลง

### 3.5 ความหนืด (Viscosity)

ความหนืด (viscosity) ของของเหลว หมายถึง ความต้านทานการไหล ซึ่งเป็นสมบัติข้อหนึ่งของของไหล (fluid) หมายถึง ก๊าซและของเหลว ความหนืดของของเหลวจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปัจจัย (factor) ต่อไปนี้

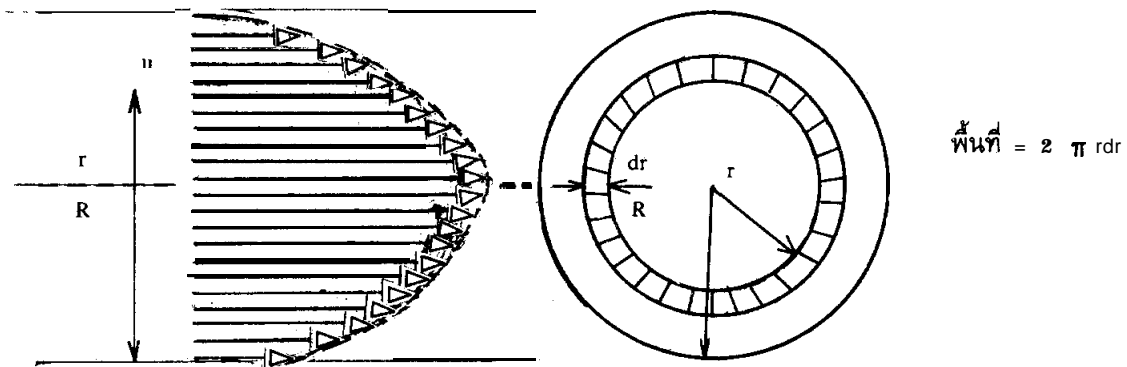
1. แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ถ้ามีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากจะทำให้มีความหนืดมาก
2. น้ำหนักโมเลกุลหรือมวลของของเหลว ถ้ามีน้ำหนักโมเลกุลมากจะทำให้ของเหลวที่มีความหนืดมาก
3. รูปร่างหรือลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโมเลกุล เช่น ถ้าโมเลกุลที่เป็นรูปทรงกลมจะมีความหนืดน้อยกว่าโมเลกุลที่มีรูปร่างยาวขดไปมา

4. อุณหภูมิ ถ้าเพิ่มอุณหภูมิให้ของเหลว จะทำให้โมเลกุลมีพลังงานจลน์มากขึ้นเป็นผลให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลลดลง เป็นผลให้ความหนืดของของเหลวลดลง

5. ความดัน ถ้าความดันเพิ่มจะเป็นเหตุให้ความหนืดของของเหลวเพิ่มขึ้น

6. สิ่งเจือปน อาจจะไปเพิ่มหรือลดความหนืดของของเหลวได้ ขึ้นอยู่กับชนิดของสิ่งเจือปน

การหาความหนืดของของเหลว (เหมือนกับก๊าซ) ทำได้โดยการสมมติให้ของเหลวเคลื่อนที่ผ่านท่อทรงกระบอกที่มีรัศมี  $R$  และความยาว  $L$  ของเหลวที่อยู่ติดกับผนังให้ถือว่าอยู่นิ่งและอัตราการไหลจะเพิ่มขึ้นจนมีค่าสูงสุดที่บริเวณกลางท่อทรงกระบอก ซึ่งการไหลแบบนี้เรียกว่าลามินาร์ (laminar flow) ดังรูปที่ (3.9)



รูปที่ (3.9) แสดงการไหลแบบลามินาร์ผ่านท่อทรงกระบอก ที่มีความดันต่างกัน (pressure drop) ในสองบริเวณเท่ากับ  $P$

จากรูปกำหนดให้  $u$  เป็นความเร็วที่มีระยะห่างจากจุดกึ่งกลางท่อเท่ากับ  $r$  ดังนั้นการไหลของของเหลวในท่อทรงกระบอกที่มีรัศมี  $r$  จะไหลต้านทานกับแรงเสียดทานและจะไหลอย่างสม่ำเสมอ (steady flow) เมื่อแรงเสียดทานเท่ากับแรงเคลื่อนที่ (driving force) เนื่องมาจากความดันที่ต่างกัน ในสองบริเวณ คือ  $P$

เนื่องจาก แรงเสียดทาน  $= -\eta A \frac{du}{dr}$  .....(3.21)

เมื่อ  $\eta$  เป็นสัมประสิทธิ์ของความหนืด

$A$  เป็นพื้นที่ผิวของทรงกระบอก ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $2 \pi rL$

เครื่องหมายลบแสดงถึงเกรเดียนต์ของความเร็วลดลงเมื่อรัศมี  $r$  เพิ่มขึ้น

ส่วนแรงเนื่องจากการเคลื่อนที่ หาได้จากความดันซึ่งเท่ากับแรงต่อหน่วยพื้นที่

$\therefore$  แรงเคลื่อนที่ = ความดัน  $\times$  พื้นที่

$= \pi r^2 P$  .....(3.22)

เมื่อของเหลวไหลอย่างสม่ำเสมอจะได้ว่า

แรงเสียดทานการเคลื่อนที่ = แรงเคลื่อนที่

แทนค่าแรงทั้งสองชนิดจะได้สมการคือ

$-\eta(2\pi rL) \frac{du}{dr} = \pi r^2 P$

$\therefore du = -\frac{P}{2\eta L} r dr$  .....(3.23)

เมื่ออินทิเกรตสมการ (3.23) ระหว่าง  $u = 0(r=R)$  และ  $u = u(r=r)$  จะได้

$$\int_0^u du = -\frac{P}{2\eta L} \int_R^r r dr$$

$\therefore u = \frac{P}{4\eta L} (R^2 - r^2)$  .....(3.24)

คำนวณปริมาตรของของเหลวที่ไหลผ่านพื้นที่ระหว่างท่อทรงกระบอกที่ซ้อนกัน ที่มีรัศมี  $r$  และ  $r + dr$  ภายใน 1 วินาที ผลลัพธ์ที่ได้คือ

$\frac{dV}{dt} = (2\pi r dr)u$  .....(3.25)

$\therefore$  ของเหลวทั้งหมดที่ไหลผ่านท่อทรงกระบอกภายใน 1 วินาที ( $Q$ ) คือ

$Q = \frac{V}{t} = \int_0^R u (2\pi r dr)$  .....(3.26)

$= \frac{2\pi P}{4\eta L} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr$

$\therefore Q = \frac{\pi PR^4}{8\eta L}$  .....(3.27)



สมการ (3.27) นี้เราเรียกว่าสมการปัวเซิลล์ (Poiseuille equation) ซึ่งใช้ได้กับของเหลวมากกว่าก๊าซ

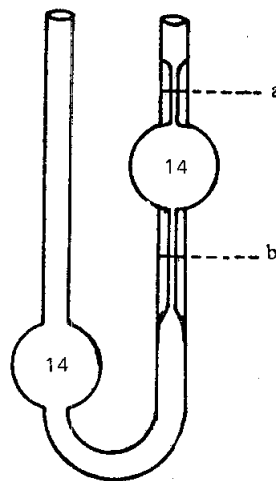
$$\eta = \frac{\pi PR^4 t}{8 VL} \dots\dots\dots(3.28)$$

$\eta$  หมายถึง สัมประสิทธิ์ของความหนืด ซึ่งมีหน่วยเป็นพอยส์ (poise) หรือเซนติพอยส์ (centipoise)

ส่วนกลับของ  $\eta$  คือ ความสามารถในการไหลของของเหลว ซึ่งใช้สัญลักษณ์ย่อว่า  $\phi$  (fluidity) และเขียนเป็นสมการได้ว่า

$$\phi = \frac{1}{\eta} \dots\dots\dots(3.29)$$

เครื่องมือที่ใช้วัดความหนืดของของเหลวเรียกว่า วิสคอสิเมเตอร์ (Viscosimeter) แบบที่นิยมใช้กันเป็นแบบออสต์วอลด์ (Ostwald viscosimeter) ดังรูปที่ (3.10)



รูปที่ (3.10) แสดงถึงวิสคอสิเมเตอร์แบบออสต์วอลด์

เครื่องมือนี้มีหลักการอยู่ว่า เราจะจับเวลาที่ใช้ในการที่ของเหลวจำนวนหนึ่งไหลผ่านหลอด  
 คะปิลลารีจากขีด a ไปถึงขีด b ภายใต้แรงโน้มถ่วงของโลก โดยมีความแตกต่างระหว่างความดันของ  
 ปลายหลอดรูปตัวยู เป็น P

จากสมการปัวเซลล์ จะได้ค่า  $\eta$  ดังนี้

$$\eta = \frac{\pi PR^4t}{8VL}$$

ถ้าเราจะใช้สมการนี้หาค่าความหนืดของสารจะเห็นว่าเป็นการยุ่งยากมากที่จะหาค่า  
 R และ L ให้ถูกต้อง ดังนั้น ในทางปฏิบัติ การหาความหนืดของสารจะสะดวกขึ้น โดยการนำไปเปรียบ  
 เทียบกับของเหลวมาตรฐาน (reference liquid) ที่ทราบความหนืดแน่นอนแล้ว โดยทั่วไปสารละลาย  
 มาตรฐานคือ น้ำ ตัวอย่างเช่น

$$\text{ของเหลวตัวอย่างมีความหนืด } \eta_1 = \frac{\pi P_1 R^4 t_1}{8VL} \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{ของเหลวมาตรฐานมีความหนืด } \eta_2 = \frac{\pi P_2 R^4 t_2}{8VL} \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{สมการ (2) หาร สมการ (1) } \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{P_1 t_1}{P_2 t_2} \dots\dots\dots(3.30)$$

แต่ความดัน (P) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความหนาแน่น (d)

$$\therefore \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \dots\dots\dots(3.31)$$

หรือเขียนเป็นสมการทั่ว ๆ ไปได้ดังนี้

$$\frac{\eta_{\text{sample}}}{\eta_{\text{reference}}} = \frac{(dt)_{\text{sample}}}{(dt)_{\text{reference}}} \dots\dots\dots(3.32)$$

เมื่อ t คือ เวลาที่ของเหลวจำนวนหนึ่งที่ไหลผ่านหลอดกะปิลลารีจากขีด a ถึงขีด b

จากสมการ (3.32) เราสามารถหาความหนืดของสารตัวอย่างได้จากความหนาแน่นของของ  
 เหลวและเวลาที่ใช้ในการไหลของของเหลวจากขีด a ถึงขีด b เมื่อทราบความหนืดของสารมาตรฐาน  
 ( $\eta_{\text{reference}}$ )

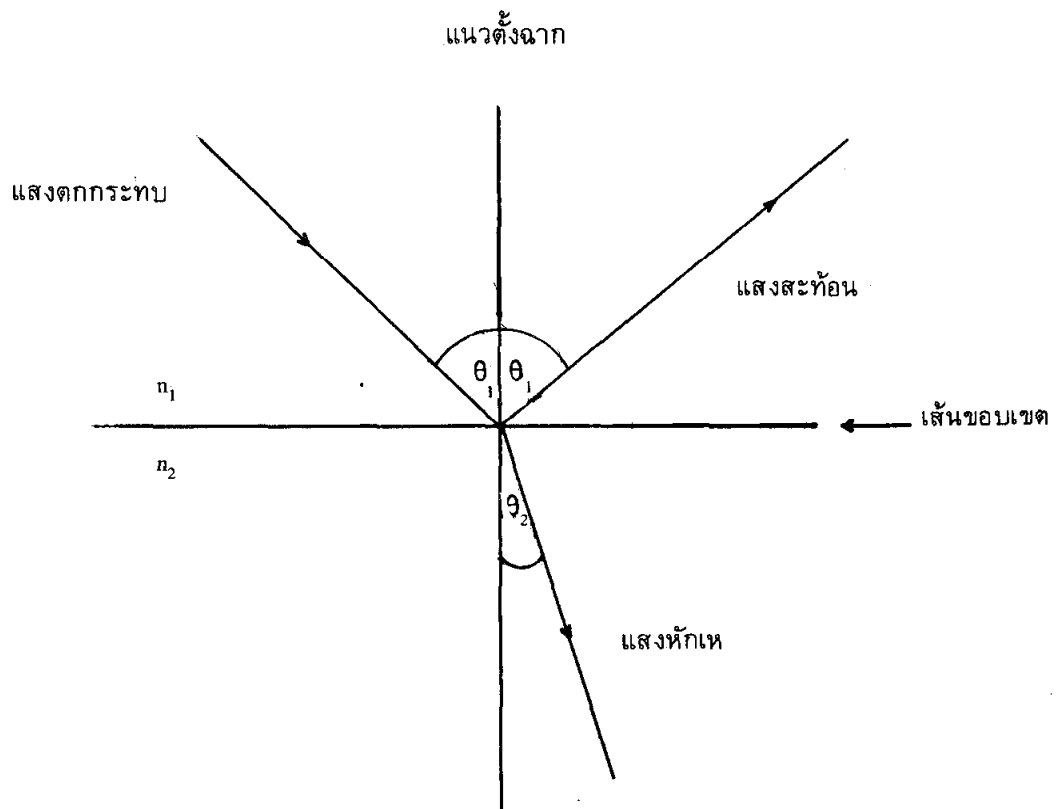
ความหนืดของของเหลวจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นตามความสัมพันธ์ดังนี้

$$\eta = Ae^{-E/RT} \dots\dots\dots(3.33)$$

เมื่อ A เป็นค่าคงที่ และ E เป็นพลังงานแอกติเวชัน (activation energy) ของการไหล

### 3.6 การหักเหของคลื่นแสงและดัชนีหักเห (Refraction and refractive index)

การหักเหของคลื่นแสง (refraction) จัดเป็นขบวนการแบบไม่มีการดูดกลืนหรือคายคลื่นแสง โดยปกติเมื่อผ่านคลื่นแสงจากตัวกลางหนึ่งไปยังอีกตัวกลางหนึ่งซึ่งมีดัชนีหักเห (refractive index) ต่างกัน จะพบว่าคลื่นแสงบางส่วนอาจจะสะท้อนกลับ (reflection) และคลื่นแสงที่เหลือจะผ่านเข้าสู่ตัวกลางใหม่ โดยมีความเร็วและทิศทางการเคลื่อนที่เปลี่ยนไปจากเดิม ดังรูปที่ (3.11)



รูปที่ (3.11) แสดงการหักเหของคลื่นแสงเมื่อผ่านตัวกลาง 2 ชนิด

เราสามารถเขียนสมการทั่ว ๆ ไป สำหรับการเคลื่อนที่ของคลื่นแสงเมื่อผ่านตัวกลาง 2 ชนิด ได้ดังนี้

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2}$$

หรือ  $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$  ..... (3.34)

สมการ (3.34) นี้เราเรียกว่า กฎของสเนลล์ (Snell's law)

เมื่อ  $n_1$  และ  $n_2$  คือค่าดัชนีหักเหของตัวกลางใด ๆ ซึ่งค่านี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความยาวของคลื่นแสง ดังนั้นการวัดค่าดัชนีหักเหของสารต่าง ๆ จะต้องบ่งอุณหภูมิและความยาวคลื่นของแสงที่ผ่านเข้าไปในสาร เช่น  $n_D^{20}$  หมายถึง ดัชนีหักเหของตัวกลางชนิดหนึ่ง วัดที่อุณหภูมิ 20° ซ และใช้คลื่นแสง D-line ของหลอดโซเดียมซึ่งมีความยาวคลื่นเท่ากับ 589.3 นาโนเมตร เครื่องมือที่ใช้วัดค่าดัชนีหักเหคือ รีแฟรกโตมิเตอร์ (refractometer)

ในปี 1880 ลอเรนซ (Lorenz) และ ลอเรนทซ (Lorentz) ได้เสนอทอมใหม่ขึ้นมาคือ

$$R_s = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{1}{d} \quad \text{.....(3.35)}$$

เมื่อ  $R_s$  คือ การหักเหจำเพาะ (specific refraction)

$n$  คือ ดัชนีหักเหของสาร

$d$  คือ ความหนาแน่นของสารที่อุณหภูมิเดียวกันกับการวัดค่าดัชนีหักเหของสาร

นั้น

ถ้าคูณน้ำหนักโมเลกุลของสารเข้าไปในสมการ (3.35) จะได้สมการใหม่คือ

$$R_M = R_s M \quad \text{.....(3.36)}$$

$$= \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M}{d} \quad \text{.....(3.37)}$$

เมื่อ  $R_M$  คือ การหักเหของสารในหน่วยโมลาร์ (molar refraction) ซึ่งจะแสดงสมบัติการบวก (additive property) กล่าวคือ เป็นสมบัติของแต่ละอะตอมและไม่มีการเปลี่ยนแปลงไม่ว่าจะอยู่ในสภาพใด เช่น มวล น้ำหนักของอะตอม ดังนั้น  $R_M$  ของสารใด ๆ จะขึ้นอยู่กับจำนวนและธรรมชาติ

ของอะตอมที่มีอยู่รวมทั้งคุณสมบัติของการรวมกัน (character of the binding) ค่า  $R_M$  ของสารที่ได้ จากวิธีนี้ อาจนำมาเปรียบเทียบกับค่า  $R_M$  ที่คำนวณจากผลการทดลอง และยังสามารถใช้ตรวจสอบ โครงสร้างโมเลกุลของสารได้

ตารางที่ (3.2) ค่าการหักเหของอะตอมในหน่วยโมลาร์ (เมื่อใช้แสงโซเดียม)

carbon	2.418	Oxygen (in OH group, - )	1.525
Hydrogen	1.100	Oxygen (in CO group, O =)	2.211
Chlorine	5.967	Oxygen (in ethers, O -)	1.643
Bromine	8.865	3-membered ring	0.71
Iodine	13.900	4-membered ring	0.48
Double bond	1.733		
Triple bond	2.398		

ตัวอย่างที่ 3.3 จงคำนวณ  $R_M$  ของกรดอะซิติก ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ที่  $22.9^\circ \text{C}$  ซึ่งมีความหนาแน่น 1.046 กรัม/ซม.<sup>3</sup> ค่าดัชนีหักเหของกรดอะซิติกมีค่าเท่ากับ 1.3715 และกำหนดให้น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 60.05 กรัม/โมล

วิธีทำ จากสูตร

$$R_M = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M}{d}$$

$$= \left( \frac{(1.3715)^2 - 1}{(1.3715)^2 + 2} \right) \frac{60.05 \text{ g/mol}}{1.046 \text{ g/cm}^3}$$

$\therefore R_M$  ของกรดอะซิติกมีค่าเท่ากับ 13.303 มล/โมล

นอกจากนี้ เราสามารถคำนวณ  $R_M$  ของ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ได้โดยอาศัยสมบัติการบวกจาก ตาราง (3.2) เนื่องจาก  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ประกอบด้วยอะตอมต่าง ๆ ที่มีค่าการหักเหของอะตอมคือ

$$\begin{aligned} 2\text{C} &= 2 \times 2.418 = 4.836 \\ 4\text{H} &= 4 \times 1.100 = 4.400 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
10^{-} &= 1 \times 1.525 = 1.525 \\
10^{\cdot} &= 1 \times 2.211 = 2.211 \\
\therefore R_M \text{ ของ } \text{CH}_3\text{COOH} &= 12.972 \text{ มล/โมล}
\end{aligned}$$

โดยทั่วไปแล้วค่า  $R_M$  ที่ได้จากการทดลองจะมีค่าสูงกว่าค่า  $R_M$  ที่คำนวณจากตาราง

เราสามารถหา  $R_M$  (molar refraction) ของก๊าซ ของเหลว รวมทั้งของแข็งได้ ซึ่งค่า  $R_M$  ของก๊าซจะคล้ายกับของเหลว ส่วนของแข็งนั้นจะต้องนำมาละลายด้วยตัวทำละลาย (solvent) เสียก่อนแล้วค่อยนำมาหาดัชนีหักเหและความหนาแน่นของสารละลาย

ดังนั้น การหักเหของสารละลาย ( $R_{1,2}$ ) หาได้จากสมการ

$$R_{1,2} = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \left( \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d} \right) \dots\dots\dots(3.38)$$

เมื่อ  $M_1$  และ  $M_2$  เป็นน้ำหนักโมเลกุลของตัวทำละลายและตัวถูกละลายตามลำดับ  $x_1$  และ  $x_2$  เป็นเศษส่วนโมลของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย นอกจากนี้ การหักเหของสารละลายยังสามารถหาได้จากสมการ

$$R_{1,2} = x_1 R_1 + x_2 R_2 \dots\dots\dots(3.39)$$

จากสมการ (3.39) ค่า  $R_1$  หาได้จากการวัดค่าดัชนีหักเหของตัวทำละลาย และค่า  $R_{1,2}$  หาได้จากสมการ (3.38) ดังนั้น เราสามารถหาค่า  $R_2$  ซึ่งเป็นค่าของการหักเหของตัวถูกละลายที่เป็นของแข็งได้

### แบบฝึกหัดบทที่ 3

- 3.1 จงให้เหตุผลว่าทำไมน้ำที่ตั้งทิ้งในภาชนะเปิด จึงระเหยหายไปในเวลาผ่านไป
- 3.2 จงใช้ทฤษฎีจลน์โมเลกุลมาอธิบายถึงความแตกต่างระหว่างของเหลวและก๊าซในด้านพลังงาน การแพร่ ความหนืด
- 3.3 จงหาค่าจุดหลอมเหลวของน้ำแข็งที่ความดัน 400 บรรยากาศ เมื่อความหนาแน่นของน้ำแข็งและน้ำที่อุณหภูมิ 273.15 K และความดัน 1 บรรยากาศมีค่าเท่ากับ 0.9917 กรัม/ซม.<sup>3</sup> และ 0.9998 กรัม/ซม.<sup>3</sup> ตามลำดับและความร้อนแฝงของการหลอมเหลวเท่ากับ 3291 ซม.<sup>3</sup> บรรยากาศ/กรัม
- 3.4 ความร้อนของการกลายเป็นไอของเอธิลอัลกอฮอล์มีค่าเท่ากับ 29.02 กิโลจูล/โมล ที่จุดเดือดปกติ 78.3 °ซ จงคำนวณหาความดันไอที่อุณหภูมิ 37 °ซ
- 3.5 ความดันไอของเบนซีนซึ่งอยู่ในรูปผลึกมีค่าเท่ากับ 1.00 มม. ของปรอทที่อุณหภูมิ -36.7 °ซ และ 10.00 มม. ของปรอทที่อุณหภูมิ -11.5 °ซ จงคำนวณหาความร้อนของการระเหย
- 3.6 จงคำนวณอัตราการเปลี่ยนแปลงความดันไอของน้ำที่ 100°ซ กำหนดให้ความร้อนของการระเหยมีค่าเท่ากับ 539.7 แคลอรี/กรัม และน้ำ 1 โมลมีปริมาตรเท่ากับ 18.78 มล. ส่วนปริมาตรของไอมีค่าเท่ากับ 30.199 ลิตร เมื่อการเปลี่ยนแปลงอยู่ที่ 100°ซ และความดัน 1 บรรยากาศ
- 3.7 จงคำนวณอัตราการเปลี่ยนแปลงในจุดเยือกแข็งของน้ำ เมื่อเพิ่มความดัน 1 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 0°ซ ความร้อนของการหลอมเหลวของน้ำแข็งมีค่าเท่ากับ 79.7 แคลอรี/กรัม หรือ 3.291 ลิตร-บรรยากาศ/กรัม และความหนาแน่นของน้ำเท่ากับ 0.9998 กรัม/มล. ความหนาแน่นของน้ำแข็งเท่ากับ 0.9168 กรัม/มล.
- 3.8 เมื่อใช้หลอดยาว 10 ซม. ซึ่งมีรัศมีเท่ากับ 0.02 ซม. จุ่มในภาชนะที่มีน้ำอยู่ จงคำนวณความสูงของน้ำที่จะขึ้นไปตามหลอดได้ กำหนดให้แรงตึงผิวของน้ำมีค่าเท่ากับ 72.75 ไดน์/ซม. และแรงโน้มถ่วงของโลกมีค่าเท่ากับ 980.7 ซม./วินาที<sup>2</sup>
- 3.9 ลูกบอลเหล็กซึ่งมีความหนาแน่นเท่ากับ 7.90 กรัม/มล. และมีเส้นผ่าศูนย์กลางเท่ากับ 4 มม. เมื่อลูกบอลตกลงไปในของเหลว เราจับเวลาจะพบว่าลูกบอลจมลงไป 1 เมตร ต้องใช้เวลาถึง 55 วินาที กำหนดให้ของเหลวมีความหนาแน่นเท่ากับ 1.10 กรัม/มล. จงคำนวณหาความหนืดของของเหลว