

บทที่ 4

จุดเดือดและการกลั่น

4.1 ความหมาย

4.1.1 จุดเดือด (boiling point) คือ อุณหภูมิที่ของเหลวมีความดันไอเท่ากับความดันของบรรยากาศ จุดเดือดเป็นเอกลักษณ์ของของเหลว เป็นสมบัติทางกายภาพอย่างหนึ่งที่ใช้พิสูจน์เอกลักษณ์ของของเหลว เช่นเดียวกับจุดหลอมเหลวที่ใช้พิสูจน์เอกลักษณ์ของของแข็ง

4.1.2 การกลั่น (distillation) เป็นเทคนิคอย่างหนึ่งที่ใช้ในการกำจัดตัวทำละลาย การทำของเหลวให้บริสุทธิ์ หรือการแยกของเหลวผสมออกจากกัน นอกจากนี้การกลั่นทำให้เราทราบจุดเดือดของของเหลวอีกด้วย

การกลั่นอาศัยหลักความแตกต่างของความดันไอ (vapour pressure) ของของเหลวที่ผสมกันอยู่ โดยทำให้ของเหลวร้อนกลายเป็นไอและกลั่นตัวเป็นของเหลวอีก ของเหลวที่มีความดันไอมากกว่าจะระเหยได้ง่ายกว่า จึงกลั่นตัวเป็นของเหลวได้ก่อน จึงทำให้แยกของเหลวที่ระเหยง่ายกว่าออกจากของเหลวที่ระเหยยากกว่าได้

4.2 ทฤษฎีทั่วไปของการกลั่น

ขณะที่ทำการกลั่น ของเหลวจะมีความดันไอเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของของเหลวสูงขึ้น จนในที่สุดความดันไอ ($P_{ไอ}$) จะมีค่าเท่ากับความดันของบรรยากาศ ($P_{บรรยากาศ}$) ที่กดลงบนพื้นผิวของของเหลว นั่นซึ่งมีผลทำให้ของเหลวเดือด อุณหภูมิที่ของเหลวเดือดนี้เรียกว่า จุดเดือด

สำหรับของเหลวบริสุทธิ์ อุณหภูมิของของเหลวที่กำลังเดือดอยู่จะเท่ากับอุณหภูมิของไอของของเหลวชนิดนั้น ดังนั้นอุณหภูมิของไอที่อ่านจากเทอร์มอมิเตอร์ในขณะที่ทำการกลั่นจะเท่ากับอุณหภูมิของของเหลวที่กำลังเดือดอยู่ในขวดกลั่นนั้นและจะมีค่าคงที่ตลอดการ

กลั่น อุณหภูมิของไอที่วัดได้นี้จึงเป็นจุดเดือดของของเหลวที่บริสุทธิ์นั้น

ในกรณีที่เป็นของเหลวผสมซึ่งประกอบด้วยของเหลวที่ระเหยได้ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป และรวมเป็นเนื้อเดียวกัน การเดือดจะเกิดขึ้นเมื่อความดันไอเท่ากับความดันของบรรยากาศ เช่นเดียวกัน แต่ในกรณีนี้ความดันไอจะเป็นความดันไอรวม ($P_{รวม}$) คือเป็นผลรวมของความดันไอย่อยของของเหลวแต่ละชนิด ซึ่งเรียกว่า กฎของดัลตัน (Dalton's law) ดังสมการ 4.1

$$P_{รวม} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_{สารตัวสุดท้าย} \quad (4.1)$$

ความดันไอย่อย (partial vapour pressure) มีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความเข้มข้นที่วัดเป็นสัดส่วนจำนวนโมล (mole fraction) และขึ้นอยู่กับความดันไอของของเหลวที่บริสุทธิ์นั้นด้วย ซึ่งเรียกว่า กฎของราอูลต์ (Raoult's law) ดังสมการ 4.2

$$P_i = P_i^0 X_i \quad (4.2)$$

จากสมการ 4.2 P_i คือความดันไอของของเหลวตัวที่หนึ่งเมื่อผสมกับของเหลวชนิดอื่น ๆ P_i^0 คือความดันไอของของเหลวตัวที่หนึ่งเมื่อบริสุทธิ์ และ X_i คือความเข้มข้นของของเหลวตัวที่หนึ่งในของเหลวผสมซึ่งมีวิธีคำนวณดังสมการ 4.3

$$X_i = \frac{\text{mol}_i}{\text{mol}_1 + \text{mol}_2 + \text{mol}_3 + \dots + \text{mol}_{สารตัวสุดท้าย}} \quad (4.3)$$

องค์ประกอบของสารใดในสถานะที่เป็นไอ สามารถคำนวณได้โดยใช้กฎของดัลตัน ดังนั้นเมื่อไอของสารอยู่ในสภาวะสมดุลกับของเหลว จะได้ว่า

$$Y_i = \frac{P_i}{P_{รวม}} \quad (4.4)$$

จากสมการ 4.4 Y_i คือ ความเข้มข้นของไอของสารตัวที่หนึ่งที่วัดเป็นสัดส่วนจำนวนโมล

การประยุกต์ใช้กฎของดัลตันและกฎของราอูลต์จะได้กล่าวถึงต่อไปในหัวข้อของการกลั่นแต่ละชนิด

4.8 ชนิดของกลั่น

การกลั่นมีหลายวิธี การเลือกใช้ขึ้นอยู่กับสมบัติของของเหลวที่ต้องการทำให้บริสุทธิ์ และขึ้นอยู่กับสมบัติของสิ่งเจือปนด้วย

1. การกลั่นแบบธรรมดา (simple distillation)
2. การกลั่นแยกลำดับส่วน (fractional distillation)

3. การกลั่นด้วยไอน้ำ (steam distillation)
4. การกลั่นโดยลดความดัน (distillation at reduced pressure)

4.4 การกลั่นแบบธรรมดา

การกลั่นแบบธรรมดาเป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับการแยกของเหลวที่ระเหยได้ (volatile) ออกจากสารต่าง ๆ ที่ระเหยยากหรือไม่ระเหย (non-volatile)

4.4.1 ของเหลวที่ระเหยได้ผสมกับของเหลวที่ไม่ระเหย ถ้ามีสารที่ไม่ระเหย เช่น น้ำตาล ผสมอยู่กับของเหลวที่ระเหยได้ชนิดหนึ่ง น้ำตาลจะทำให้ความดันไอของของเหลวชนิดนั้นลดลง เพราะว่าน้ำตาลจะไปลดความเข้มข้นของของเหลวที่พื้นผิวหน้าของของเหลว นั้น หรือกล่าวอีกอย่างหนึ่งว่า ที่พื้นผิวของของเหลวจะมีโมเลกุลของน้ำตาลแทรกอยู่กับ โมเลกุลของของเหลว จึงทำให้ของเหลวระเหยเป็นไอน้ำได้น้อยลง มีผลทำให้มีความดันไอน้อยลง

ในกรณีข้างต้น ถ้าจะอธิบายโดยใช้กฎของดัลตันและกฎของราอูลต์ จะเห็นว่า น้ำตาล ซึ่งเป็นสารที่จัดว่าไม่ระเหย มีค่าความดันย่อยเป็นศูนย์ที่อุณหภูมิของการกลั่น ดังนั้นจากกฎของดัลตัน ความดันไอรวมก็คือความดันไอของของเหลวที่ระเหย (สมการ 4.6)

$$P_{\text{รวม}} = P_{\text{ของเหลว}} + P_{\text{น้ำตาล}} \quad (4.5)$$

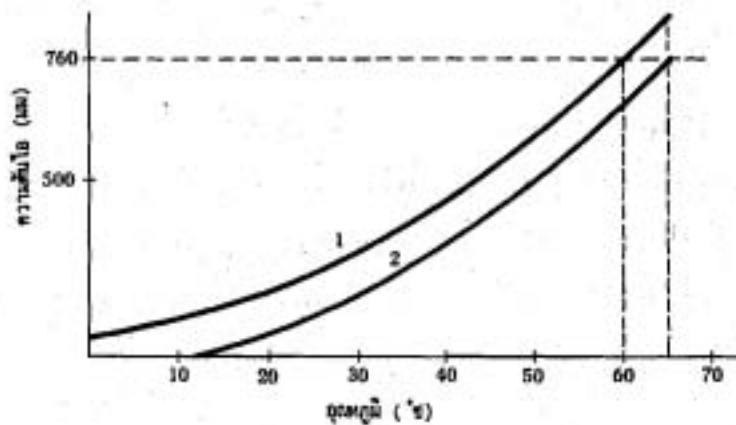
$$= P_{\text{ของเหลว}} + 0 \quad (4.6)$$

$$\therefore P_{\text{รวม}} = P_{\text{ของเหลว}} = P_{\text{ของเหลว}}^0 X_{\text{ของเหลว}} \quad (4.7)$$

$$= P^0 \times \frac{\text{จำนวนโมลของของเหลว}}{\text{จำนวนโมลของของเหลว} + \text{จำนวนโมลของน้ำตาล}} \quad (4.8)$$

จากสมการ 4.7 และ 4.8 จะเห็นว่า ความดันไอของของเหลวเมื่อผสมกับสิ่งเจือปนที่ไม่ระเหย จะไม่เท่ากับความดันไอของของเหลวเมื่อบริสุทธิ์ เพราะ $X_{\text{ของเหลว}}$ จะมีค่าน้อยกว่าหนึ่งเสมอ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ถ้าของเหลวที่มีสิ่งเจือปนที่ไม่ระเหยผสมอยู่ ของเหลว นั้น จะมีความดันไอลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิเดียวกัน ด้วยเหตุนี้อุณหภูมิจึงใช้กลั่นของเหลวชนิดนี้จะต้องสูงขึ้น เพื่อให้ความดันไอของของเหลวสูงขึ้นเป็นปกติเท่ากับความดันไอของของเหลวชนิดนี้เมื่อบริสุทธิ์

ผลของสารไม่ระเหยที่มีต่อความดันไอของของเหลวได้แสดงไว้ในแผนภาพที่ 4.1 เส้นโค้งหมายเลข 1 แสดงถึงความเกี่ยวข้องระหว่างอุณหภูมิและความดันไอของของเหลวเมื่อบริสุทธิ์ ตัวอย่างเช่น ที่อุณหภูมิ 60 °ซ ของเหลวชนิดนี้จะมีความดันไอเท่ากับ 760 มม.ของ



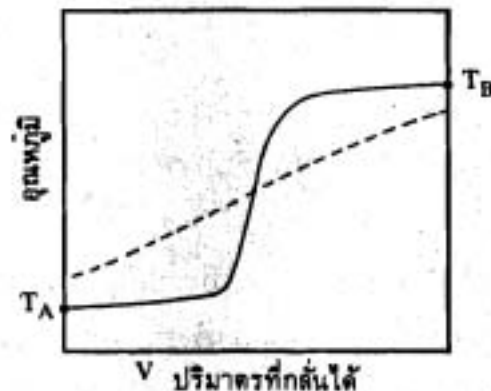
แผนภาพ 4.1 การเปลี่ยนแปลงความดันไอตามอุณหภูมิ

ปรอท ดังนั้นของเหลวชนิดนี้มีจุดเดือดที่ 60 °ซ เส้นโค้งหมายเลข 2 เป็นของเหลวชนิดเดียวกันแต่มีสารที่ไม่ระเหยผสมอยู่ จะเห็นว่าที่อุณหภูมิใด ๆ ความดันไอของของเหลวที่ไม่บริสุทธิ์นี้จะต่ำกว่าความดันไอของของเหลวที่บริสุทธิ์เสมอ ดังนั้นเมื่อต้องการกลั่นของเหลวที่ไม่บริสุทธิ์นี้ที่ความดันของบรรยากาศ (760 มม.ของปรอท) จะต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 65 °ซ

4.4.2 ของเหลวผสมที่มีจุดเดือดต่างกันมากกว่า 80 °ซ ในกรณีที่มีสารละลายที่ประกอบด้วยของเหลวสองชนิดที่ระเหยได้และมีจุดเดือดต่างกันมากกว่า 80 °ซ ก็สามารถนำมาแยกออกจากกันให้บริสุทธิ์โดยวิธีกลั่นแบบธรรมดาได้ เมื่อนำมากลั่น ไอที่เกิดขึ้นจะมีความเข้มข้นของสารที่ระเหยง่ายกว่าหรือสารที่มีจุดเดือดต่ำกว่าในปริมาณที่มากกว่า เมื่อไอที่เกิดขึ้นกลั่นตัวเป็นของเหลว ของเหลวที่ได้จากการกลั่นตัวของไอน้ำนี้ก็จะมี ความเข้มข้นเช่นเดียวกับไอของมัน ซึ่งมีความเข้มข้นของสารที่ระเหยง่ายมากกว่า ส่วนในขวดกลั่นก็จะมี ความเข้มข้นของสารที่ระเหยยากกว่าหรือมีจุดเดือดสูงกว่ามากขึ้น มีผลทำให้ของเหลวใน

ขวดกลั่นมีจุดเดือดสูงขึ้น ถ้าให้การกลั่นดำเนินไปโดยมีการวัดปริมาตรของของเหลวที่กลั่นได้ที่อุณหภูมิต่าง ๆ แผนภาพของการกลั่นควรจะเป็นไปตามเส้นทึบของแผนภาพ 4.2 กล่าวคือของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำกว่า (T_A) จะกลั่นออกมาได้ก่อน ต่อจากนั้นของเหลวที่มีจุดเดือดสูงกว่า (T_B) ก็จะกลั่นออกมาภายหลัง ช่วงที่มีอุณหภูมิลคงที่จะเป็นของเหลวบริสุทธิ์ที่กลั่นได้

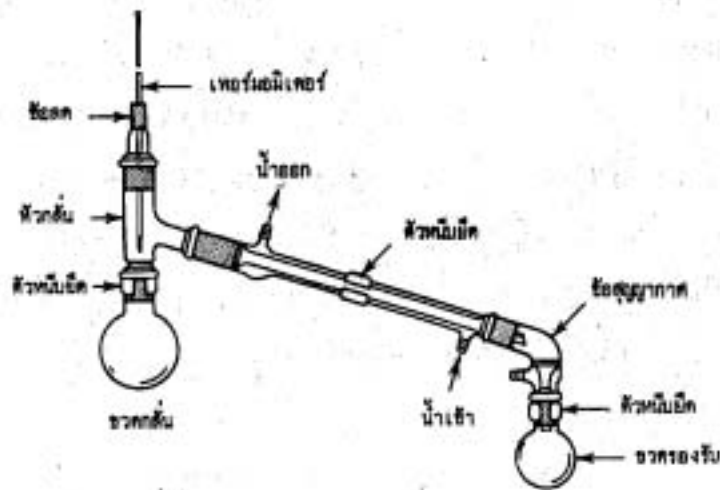
4.4.8 ของเหลวผสมที่มีจุดเดือดต่างกันน้อยกว่า 80°C ถ้าสารละลายที่ประกอบด้วยของเหลวสองชนิดที่ระเหยได้และมีจุดเดือดต่างกันน้อยกว่า 80°C จะไม่ได้ผลดีในการแยกของเหลวออกจากกันโดยการกลั่นแบบธรรมดา อุณหภูมิขณะกลั่นจะสูงขึ้นเรื่อย ๆ ดังเส้นประในแผนภาพ 4.2 ในกรณีนี้ควรใช้วิธีการกลั่นแยกลำดับส่วน



แผนภาพ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและปริมาตรที่กลั่นได้

4.4.4 เครื่องมือสำหรับการกลั่นแบบธรรมดา เครื่องมือสำหรับการกลั่นแบบธรรมดาได้แสดงไว้เป็นตัวอย่างดังภาพ 4.1 ซึ่งมีขั้นตอนในการติดตั้งดังนี้

1. ทาไขมัน (grease) อย่างบาง ๆ ที่ข้อต่อของตัวเลียบทุกชิ้น
2. ใช้ตัวหนีบยึด (clamp) จับคอขวดกลั่นไว้แล้วยึดด้วยฐานตั้ง (stand) และให้ขวดกลั่น (distilling flask) ตั้งอยู่บนเหล็กสามขา (tripod) ที่มีลวดตะแกรง (wire gauze) วางอยู่



ภาพ 4.1 เครื่องมือสำหรับการกลั่นแบบสุญญากาศ

3. เสียบหัวกลั่น (distillation head) เข้ากับขวดกลั่น แล้วหมุนหัวกลั่นไปรอบ ๆ เพื่อให้โซลันท์ที่ข้อต่อของหัวกลั่นกระจายไปทั่ว ควรสำรวจดูให้ขวดกลั่นตั้งตรงด้วย

4. เสียบเครื่องควบแน่นไปที่หัวกลั่นและใช้ตัวหนีบยึดจับเครื่องควบแน่นไว้แล้วยึดไว้กับฐานตั้ง

5. สวมข้อสุญญากาศ (vacuum adapter) เข้ากับเครื่องควบแน่น แล้วจึงสวมขวดรองรับ (collection flask) เข้ากับข้อสุญญากาศ ควรใช้หนังสือหรือแผ่นยางที่อุดอากาศของข้อสุญญากาศไว้กับท่อหน้าเข้าของเครื่องควบแน่นเพื่อป้องกันไม่ให้ข้อสุญญากาศตกลงมาขณะเปลี่ยนขวดรองรับ ควรใช้ตัวหนีบยึดจับคอขวดรองรับและยึดไว้กับฐานตั้งด้วย

6. เสียบเทอร์โมมิเตอร์ลงไปที่ข้อต่อของเทอร์โมมิเตอร์ (thermometer adapter) ซึ่งสวมอยู่บนหัวกลั่น ให้ออกของกระเปาะเทอร์โมมิเตอร์อยู่ในระดับเดียวกับแนวแสงของแขนหัวกลั่น ดังภาพ 4.2



ภาพ 4.2 ระดับของกระเปาะเทอร์มอมิเตอร์ในหัวกลั่น

7. สวมสายยางที่ท่อน้ำเข้าและท่อน้ำออกของเครื่องควบแน่น อีกปลายหนึ่งของสายยางเส้นที่ต่อกับท่อน้ำเข้าสวมอยู่กับก๊อกน้ำ เปิดน้ำก๊อกให้น้ำไหลผ่านเครื่องควบแน่นด้วยความเร็วที่พอเหมาะ

8. ตรวจสอบที่ข้อต่อทุกจุดให้เครื่องแกวทุกชิ้นเสียบแน่นพอดี และเครื่องแกวทุกชิ้นได้รับการหนีบยึดไว้อย่างมั่นคง

4.4.5 เทคนิคและขั้นตอนในการกลั่น

เมื่อติดตั้งเครื่องมือกลั่นตามหัวข้อ 4.4.4 แล้ว ก็เริ่มทำการกลั่นได้โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. เอาข้อลตที่มีเทอร์มอมิเตอร์เสียบขุดออกแล้วเสียบด้วยกรวยก้านยาวแทน วินของเหลวที่ต้องการกลั่นลงทางกรวยปริมาณ $\frac{1}{2}$ ถึง $\frac{2}{3}$ ของขวดกลั่น ถ้าใส่ของเหลวน้อยกว่าครึ่งขวดจะทำให้สูญเสียบางส่วนของเหลวไปบ้างหลังจากกลั่นเสร็จ เพราะขณะที่ร้อนจะมีไอเต็มขวดกลั่น เมื่อหยุดกลั่นไอจะควบแน่นเป็นของเหลวอยู่ในขวดกลั่นดั้งเดิม แต่ถ้าใส่ของเหลวมากเกินไปของเหลวอาจจะเดือดดันเข้าไปในเครื่องควบแน่นได้

2. เอากรวยออก ใส่เศษกระเบื้องลงไป 1-2 ชิ้น แล้วเสียบเทอร์มอมิเตอร์กลับที่เดิมโดยจัดตำแหน่งของกระเปาะเทอร์มอมิเตอร์ดังภาพ 4.2 การใส่เศษกระเบื้องลงไปก็เพื่อป้องกันการประทุ เพราะอากาศที่อยู่ในรูพรุนของเศษกระเบื้องจะช่วยทำให้เกิดฟอง ซึ่ง

จะทำให้ของเหลวร้อนทั่วถึงและเดือดอย่างสม่ำเสมอ ถ้าของเหลวที่กำลังเดือดถูกทำให้เย็นลงต่ำกว่าจุดเดือด ของเหลวจะไปแทนที่อากาศในรูปฟุ้ง ทำให้เศษกระเบื้องเหล่านั้นหมดประสิทธิภาพทันที ต้องรอให้ของเหลวมีอุณหภูมิลดลงต่ำกว่าจุดเดือดมาก ๆ ก่อนจึงเติมเศษกระเบื้องลงไปอีก ถ้าใส่เศษกระเบื้องขณะที่ของเหลวร้อนจัดหรือกำลังเดือดอาจทำให้ของเหลวเดือดพุ่งขึ้นมาอันตรายได้

3. เริ่มให้ความร้อนแก่ของเหลวในขวดกลั่นได้ ถ้าเป็นสารละลายของน้ำก็ต้มด้วยตะเกียงเบนเสนได้ ถ้าเป็นของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำกว่า 80°C ควรต้มด้วยเครื่องอังน้ำหรือเครื่องอังไอน้ำ ส่วนของเหลวที่มีจุดเดือดอยู่ในช่วง $80-180^{\circ}\text{C}$ ควรใช้เครื่องอังน้ำมันซึ่งควรมีเทอร์มอมิเตอร์ที่อ่างน้ำมันด้วยเพื่อจะได้ควบคุมอุณหภูมิได้ สำหรับของเหลวที่มีจุดเดือดสูงกว่า 180°C ใช้เปลวไฟโดยตรงได้แต่ควรใช้วิธีกลั่นโดยลดความดันจะดีกว่า

4. เมื่อของเหลวเริ่มเดือดและไอน้ำมีการกลั่นตัวเป็นของเหลวที่บริเวณกระเปาะเทอร์มอมิเตอร์ ให้ปรับไฟให้พอเหมาะที่จะทำให้อัตราการกลั่นลงขวดรองรับเป็น 2-4 หยดต่อหนึ่งวินาที

5. เมื่อปรับอัตราการกลั่นได้และอุณหภูมิที่หัวกลั่นคงที่แล้ว จึงบันทึกอุณหภูมิที่หัวกลั่นไว้ อุณหภูมินี้ก็คือจุดเดือดของของเหลวนั่นเอง

ในกรณีที่ของเหลวเป็นของผสม ให้เตรียมขวดรองรับไว้หลาย ๆ ขวดสำหรับเก็บของเหลวที่กลั่นได้ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันเพื่อเป็นการแยกของเหลวออกจากของผสม

6. ควรเหลือของเหลวในขวดกลั่นไว้ 2-3 มล. เพราะถ้ากลั่นจนขวดกลั่นแห้งจะไม่มีของเหลวที่จะรับความร้อนไปใช้ในการระเหย จะทำให้ขวดกลั่นร้อนจัดจนเกินไป นอกจากนี้ของเหลวบางชนิดเช่นอัลคีนและอีเทอร์อาจมีเปอร์ออกไซด์ผสมอยู่ด้วย เมื่อกลั่นจนเหลือแต่เปอร์ออกไซด์ที่เข้มข้นมากอาจเกิดการระเบิดได้

4.5 การกลั่นแยกลำดับส่วน

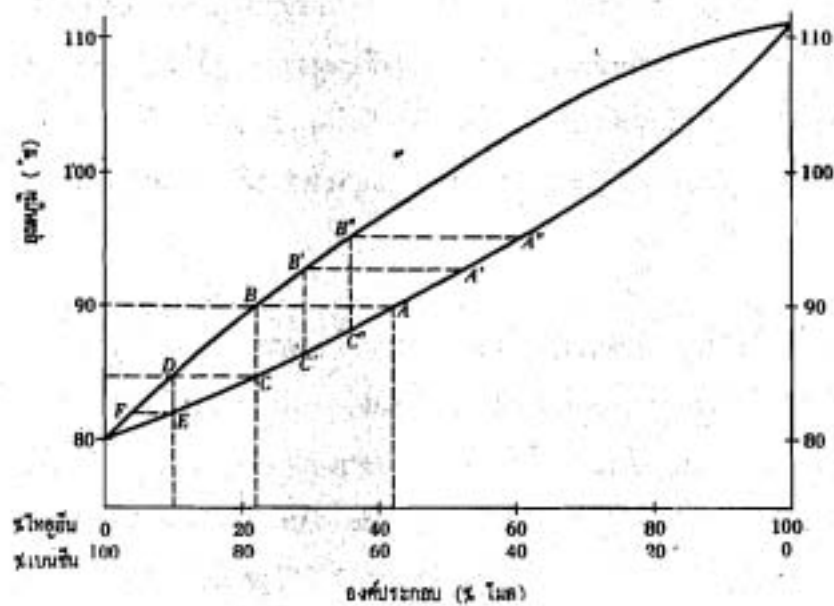
การกลั่นแยกลำดับส่วนเป็นวิธีที่ใช้แยกของเหลวตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปที่ระเหยได้และรวมเป็นเนื้อเดียวกัน มีจุดเดือดต่างกันน้อยกว่า 80°C

4.5.1 การกลั่นแยกลำดับส่วนของสารละลายอุดมคติ สารละลายอุดมคติ (ideal solution) คือสารละลายที่แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารชนิดเดียวกันมีค่าเท่ากับแรงดึงดูดระหว่าง

โมเลกุลของสารต่างชนิดกัน สารละลายอุดมคติเท่านั้นจึงจะใช้กฎของราอูลต์นั้น แต่โดยทั่วไปแล้วถ้าสารละลายใดไม่เกิดเป็นสารผสมคงจุดเดือด (azeotropic mixture) ก็อนุโลมให้เป็นสารละลายอุดมคติได้

ในสารละลายที่ประกอบด้วยของเหลวต่างชนิดกัน ความเข้มข้นของสารชนิดหนึ่งจะเจือจางลงเพราะมีสารอีกชนิดหนึ่งผสมอยู่ ดังนั้นความดันไอของสารชนิดใดชนิดหนึ่งในสารละลายจะมีค่าน้อยกว่าความดันไอของสารนั้นเมื่อบริสุทธิ์ นั่นคือความดันไอของสารนั้นจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้นตามกฎของราอูลต์ ($P = P^0X$) และความดันไอรวมของสารละลายจะมีค่าเท่ากับผลรวมของความดันไอย่อยของของเหลวในสารละลายตามกฎของดัลตัน ($P_{รวม} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_{สารสุดท้าย}$)

ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและองค์ประกอบในการกลั่นสารละลายอุดมคติได้แสดงไว้เป็นตัวอย่างดังแผนภาพ 4.3 ซึ่งเป็นสารละลายของเบนซีนและโทลูอีน จากแผนภาพดังกล่าว เบนซีนมีจุดเดือดที่ 80.1 °ซ และโทลูอีนมีจุดเดือดที่ 110.6 °ซ สารละลายที่ประกอบด้วยเบนซีนและโทลูอีนจะมีจุดเดือดระหว่างอุณหภูมิทั้งสองนี้และสอดคล้องกับองค์ประกอบ (composition) ตามเส้นโค้งล่างของแผนภาพ 4.3 ส่วนเส้นโค้งบนแสดงองค์ประกอบของไอที่อยู่ในสภาวะสมดุลกับสารละลายที่อุณหภูมิจุดเดือดใด ๆ



แผนภาพ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างจุดเดือดและองค์ประกอบในการกลั่นสารละลายของเบนซีนและโทลูอีน

จากแผนภาพ 4.3 สารละลายของเบนซีนและโทลูอีนที่องค์ประกอบที่จุด A จะมีจุดเดือดที่ 90°C เมื่อนำมากลั่นแบบธรรมดา จะได้ของเหลวที่กลั่นได้สองสามหยดแรกมีองค์ประกอบที่จุด B ซึ่งมีความเข้มข้นของเบนซีนมากกว่าในขวดกลั่น ในขณะที่เดียวกันสารละลายในขวดกลั่นจะมีเบนซีนน้อยลงแต่จะมีความเข้มข้นของโทลูอีนมากขึ้น จึงมีผลทำให้จุดเดือดในขวดกลั่นสูงขึ้น (จากจุด A เป็นจุด A') เมื่อการกลั่นดำเนินต่อไปอีก จุดเดือดของสารละลายในขวดกลั่นจะสูงขึ้นอีก (จากจุด A' เป็นจุด A'') จนในที่สุดจุดเดือดของสารละลายในขวดกลั่นจะสูงขึ้นถึงจุดเดือดของโทลูอีน ขณะเดียวกันองค์ประกอบของของเหลวที่กลั่นได้ก็จะเปลี่ยนจาก B เป็น B' เป็น B'' เรื่อยไป จนในที่สุดก็เป็นโทลูอีนที่บริสุทธิ์

สมมติว่า เราสามารถนำสองสามหยดแรกที่กลั่นได้จากการกลั่นแบบธรรมดาในข้างต้นซึ่งมีองค์ประกอบที่จุด B ไปทำการกลั่นแบบธรรมดาอีก ของเหลวสองสามหยดนี้จะมีจุดเดือดที่ 85°C (คือจุด C) ส่วนที่กลั่นได้จากของเหลวสองสามหยดนี้จะมีองค์ประกอบที่จุด D (มีความเข้มข้นของเบนซีน 90% โมล และโทลูอีน 10% โมล) ถ้าเราสามารถนำส่วนที่กลั่นได้จากของเหลวสองสามหยดนี้ไปกลั่นแบบธรรมดาอีก เช่นนี้เรื่อยไป ในที่สุดก็จะได้ส่วนที่กลั่นได้เป็นเบนซีนที่บริสุทธิ์ ในทำนองเดียวกัน ถ้าเราสามารถเก็บส่วนที่กลั่นได้ในตอนท้ายของการกลั่นแบบธรรมดา ซึ่งเป็นส่วนของสารที่มีจุดเดือดสูง (ในกรณีนี้คือโทลูอีน) ไว้แล้วนำไปกลั่นแบบธรรมดาอีก โดยการเก็บส่วนที่กลั่นได้ที่มีช่วงจุดเดือดสูงไว้และกลั่นซ้ำเช่นนี้เรื่อยไป ในที่สุดก็จะได้สารส่วนที่มีจุดเดือดสูงคือโทลูอีนที่บริสุทธิ์ ขบวนการกลั่นแบบธรรมดาซ้ำหลายครั้งนี้สามารถทำได้พร้อมกันโดยวิธีกลั่นแยกลำดับส่วนโดยใช้กระบอกกลั่นลำดับส่วน (fractionating column) แทรกอยู่ระหว่างหัวกลั่นและขวดกลั่นของการกลั่นแบบธรรมดา

กระบอกกลั่นลำดับส่วนมีลักษณะคล้ายเครื่องควบแน่นวางอยู่ในแนวตั้งของเครื่องกลั่น เป็นทางให้ไอน้ำผ่านจากขวดกลั่นไปยังเครื่องควบแน่น ขณะที่ไอน้ำจากขวดกลั่นลอยขึ้นไปตามกระบอกกลั่น บางส่วนของไอน้ำเมื่อกระทบส่วนที่เป็นกว่าจะควบแน่นเป็นของเหลวไหลกลับลงไปตามกระบอกกลั่น ขณะที่ของเหลวไหลกลับลงไปก็จะสวนทางกับไอน้ำที่ลอยขึ้นมาเกิดการถ่ายเทความร้อนกันขึ้น ไอน้ำที่ร้อนกว่าหรือมีจุดเดือดสูงกว่าก็จะให้ความร้อนแก่ของเหลวที่เป็นกว่าหรือมีจุดเดือดต่ำกว่า แล้วตัวเองก็ควบแน่นเป็นของเหลวไหลลงไปตามกระบอกกลั่น ดังนั้นไอน้ำที่ลอยขึ้นไปก็มีความเข้มข้นของสารที่ระเหยง่ายกว่ามากขึ้นทุกที

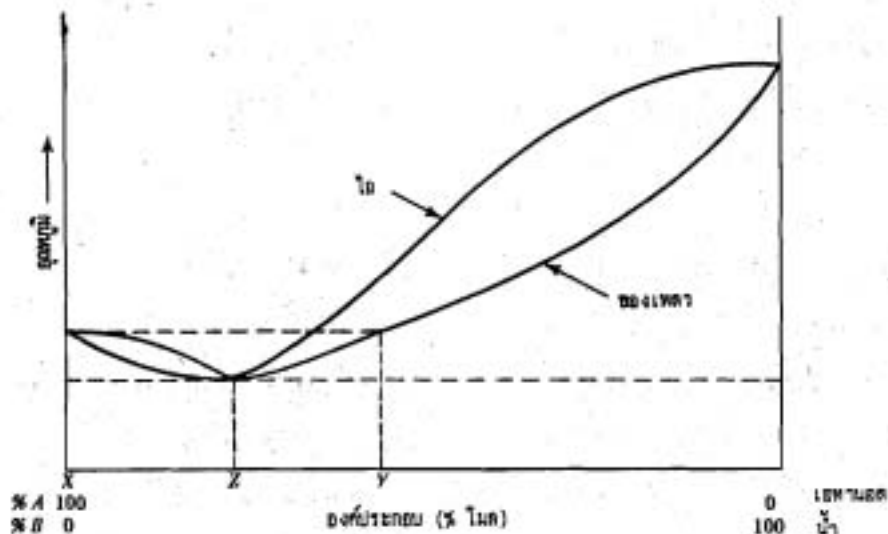
ส่วนของเหลวที่ไหลกลับลงสู่ขวดกลั่นจะเข้มข้นไปด้วยสารที่ระเหยยากกว่ามากขึ้นทุกที โดยที่มีการควบแน่นและกลายเป็นไอเช่นนี้ตลอดทางจากส่วนล่างถึงยอดกระบอกกลั่น จึงทำให้กลั่นได้ของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำกว่าก่อน ต่อจากนั้นของเหลวที่มีจุดเดือดสูงกว่าก็จะสามารถกลายเป็นไอได้ถึงยอดกระบอกกลั่นและกลั่นได้ในลำดับต่อมา โดยหลักการดังกล่าวนี้จึงทำให้เราสามารถแยกของเหลวที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกันที่ผสมกันอยู่เพื่อให้ได้ของเหลวบริสุทธิ์แต่ละชนิดได้

ในการกลั่นแยกลำดับส่วนอาจมีความจำเป็นต้องบรรจุวัสดุที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมีลงไปในกระบอกกลั่นเพื่อเพิ่มพื้นที่ให้ไอและของเหลวมีโอกาสถ่ายเทความร้อนได้มากขึ้น วัสดุที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมีอาจทำด้วยแก้ว ดินเผา หรือโลหะ ก็ได้ มีแบบต่างๆ กัน เช่น แบบกลม แบบเกลียว แบบอานม้า แบบตาข่าย เป็นต้น การบรรจุวัสดุเหล่านี้ไม่ควรบรรจุแน่นเกินไปจนไอและของเหลวไหลผ่านขึ้นลงไม่ได้ แต่ไม่ควรหลวมมากจนการกลั่นไม่มีประสิทธิภาพในการแยกของเหลวได้บริสุทธิ์ นอกจากนี้ถ้าจำเป็นจะต้องกลั่นของเหลวที่มีจุดเดือดสูง ควรห่อหุ้มกระบอกกลั่นด้วยฉนวนความร้อน เช่น โยแก้ว (glass wool) โยหิน (asbestos) แผ่นอะลูมิเนียม (aluminum foil) เป็นต้น เพื่อป้องกันการสูญเสียความร้อนจากภายในกระบอกกลั่นมายังภายนอก

4.5.2 การกลั่นแยกลำดับส่วนของสารละลายที่ไม่เป็นอุดมคติ สารละลายส่วนใหญ่จะมีสมบัติเป็นสารละลายอุดมคติ มีบางชนิดเท่านั้นที่ไม่เป็นสารละลายอุดมคติ (non-ideal solution) โมเลกุลของสารละลายเหล่านี้จะไม่เพิกเฉยต่อโมเลกุลของสารต่างชนิดกัน สารละลายที่ไม่เป็นอุดมคติดังกล่าวมีสองชนิดซึ่งทำให้การกลั่นมีผลแตกต่างกันดังนี้

1. สารละลายที่แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลต่างชนิดกันน้อยกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลชนิดเดียวกัน ทำให้ความดันไอรวมที่เกิดขึ้นจริงสูงกว่าความดันไอรวมที่คำนวณได้จากกฎของราอูลต์ มีผลทำให้สารละลายชนิดนี้มีจุดเดือดช่วงหนึ่งต่ำกว่าจุดเดือดของสารบริสุทธิ์ในสารละลายนั้น ดังแสดงในแผนภาพ 4.4 สารละลายที่ช่วงองค์ประกอบระหว่างจุด X และจุด Y จะมีจุดเดือดต่ำกว่าจุดเดือดของเหลวบริสุทธิ์ทั้งสองชนิด สารละลายผสมที่มีองค์ประกอบที่จุด Z จัดว่าเป็นสารบริสุทธิ์ชนิดหนึ่ง เพราะมีจุดเดือดคงที่ นอกจากนี้ทั้งไอและของเหลวในสภาวะสมดุลก็มีองค์ประกอบที่เหมือนกันด้วย สารละลายดังกล่าวมีชื่อว่า **สารผสมคงจุดเดือดต่ำสุด** (minimum-boiling azeotropic mixture หรือ minimum-boiling azeotrope)

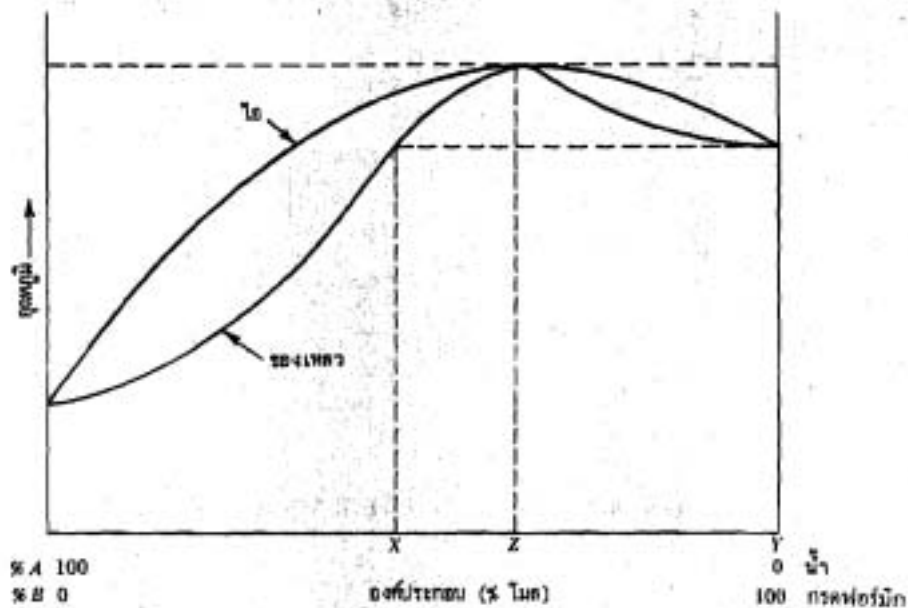
ตัวอย่างของสารผสมคงจุดเดือดต่ำสุดคือสารละลายของเอทานอลและน้ำซึ่งมีจุดเดือดต่ำสุดที่ 78.4°C มีส่วนประกอบของเอทานอลและน้ำจำนวน 95.6% และ 4.4% ตามลำดับ การกลั่นแยกลำดับส่วนของสารละลายที่ประกอบด้วยเอทานอลและน้ำจะไม่ได้ของเหลวบริสุทธิ์พร้อมกันทั้งสองชนิดเลย กล่าวคือ สารละลายที่มีส่วนผสมทางด้านซ้ายของจุด Z ของแผนภาพ 4.4 สามารถแยกโดยวิธีกลั่นได้ของเหลว A ที่บริสุทธิ์และสารผสมคงจุดเดือดต่ำสุด แต่ไม่ได้ของเหลว B ที่บริสุทธิ์ แต่ถ้าสารละลายที่มีส่วนผสมทางด้านขวาของจุด Z สามารถแยกได้ของเหลว B ที่บริสุทธิ์และสารผสมคงจุดเดือดต่ำสุด แต่ไม่ได้สาร A ที่บริสุทธิ์ ด้วยเหตุนี้ สารละลายที่ประกอบด้วยเอทานอล (จุดเดือด 78.3°C) และน้ำ (จุดเดือด 100°C) ซึ่งมีเอทานอลน้อยกว่า 95.6% จะไม่สามารถกลั่นให้ได้เอทานอลที่บริสุทธิ์เลย ถึงแม้ว่าสารผสมคงจุดเดือดต่ำสุดนี้จะมีจุดเดือดต่ำกว่าเอทานอลบริสุทธิ์เพียง 0.1°C ก็ตาม



แผนภาพ 4.4 สารผสมคงจุดเดือดต่ำสุด

2. สารละลายที่แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลต่างชนิดกันมากกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลชนิดเดียวกัน ทำให้ความดันไอรวมที่เกิดขึ้นจริงมีค่าต่ำกว่าความดันไอรวมที่คำนวณได้จากกฎของราอูลต์ มีผลทำให้สารละลายชนิดนี้มีจุดเดือดช่วงหนึ่งสูงกว่าจุดเดือดของของเหลว

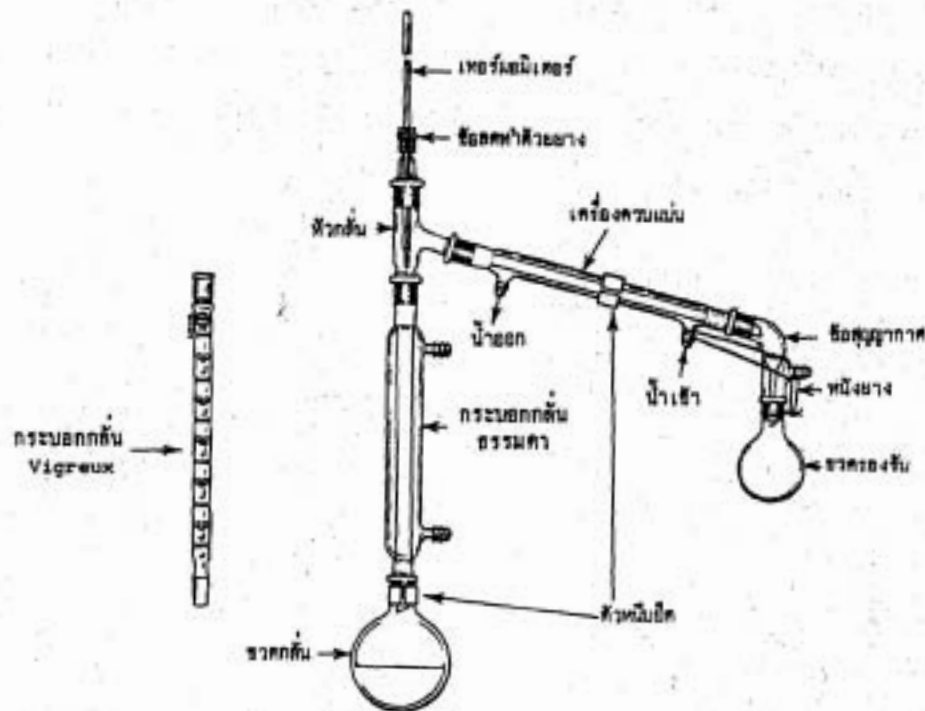
บริสุทธิ์ในสารละลายนั้น ดังแสดงในแผนภาพ 4.5 สารละลายที่มีช่วงองค์ประกอบระหว่างจุด X และจุด Y จะเดือดที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของของเหลวทั้งสองที่บริสุทธิ์ สารละลายที่มีองค์ประกอบที่จุด Z ของแผนภาพ 4.5 เรียกว่า สารผสมคงจุดเดือดสูงสุด (maximum-boiling azeotrope) การกลั่นแยกลำดับส่วนของสารละลายที่มีองค์ประกอบทางด้านซ้ายของจุด Z จะได้ของเหลว A ที่บริสุทธิ์และสารผสมคงจุดเดือดสูงสุด แต่ไม่ได้ของเหลว B ที่บริสุทธิ์ ถ้าสารละลายมีองค์ประกอบทางด้านขวาของจุด Z จะแยกได้ของเหลว B ที่บริสุทธิ์และสารผสมคงจุดเดือดสูงสุด แต่ไม่ได้ของเหลว A ที่บริสุทธิ์ ตัวอย่างของสารละลายที่เกิดเป็นสารผสมคงจุดเดือดสูงสุดได้ คือ สารละลายของกรดฟอร์มิกและน้ำ ซึ่งมีจุดเดือดสูงสุดที่ 107.3 °ซ และมีองค์ประกอบเป็นกรดฟอร์มิก 77.5% และน้ำ 22.5%



แผนภาพ 4.5 สารผสมคงจุดเดือดสูงสุด

นอกจากสารผสมคงจุดเดือดที่ประกอบด้วยของเหลวสองชนิดแล้ว ยังมีสารผสมคงจุดเดือดที่ประกอบด้วยของเหลวสามชนิดด้วย เช่น สารละลายของน้ำ (7.4%) เอทานอล (18.5%) และเบนซีน (74.1%) จะมีจุดเดือดคงที่ที่ 64.9 °ซ เป็นต้น

4.5.3 เครื่องมือสำหรับการกลั่นแยกลำดับส่วน เครื่องมือสำหรับการกลั่นแยกลำดับส่วนได้แสดงไว้เป็นตัวอย่างดังในภาพ 4.3 จะสังเกตได้ว่าเครื่องมือสำหรับการกลั่นแยกลำดับส่วนแตกต่างจากเครื่องมือสำหรับการกลั่นแบบธรรมดาตรงที่มีกระบอกกลั่นลำดับส่วนแทรกอยู่ระหว่างขวดกลั่นและหัวกลั่นเท่านั้น



ภาพ 4.3 เครื่องมือสำหรับการกลั่นแยกลำดับส่วน

4.6 การกลั่นด้วยไอน้ำ

การกลั่นสารอินทรีย์ที่ระเหยได้ออกมาพร้อมกับไอน้ำ โดยไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำ เรียกว่า การกลั่นด้วยไอน้ำ การกลั่นโดยวิธีนี้มีประโยชน์มากสำหรับการแยกของเหลวที่ระเหยได้และไม่ละลายน้ำออกจากสารที่กลายเป็นไอน้ำได้ยาก ของเหลวที่ต้องการจะกลั่นออกมาที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของน้ำเสมอ ดังนั้นวิธีนี้จึงมีประโยชน์สำหรับแยกสารที่สลายตัวที่จุดเดือดของมันเองด้วย

เนื่องจากน้ำและสารอินทรีย์ถูกกลั่นออกมาโดยไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน ดังนั้นความดันไอย่อยจะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ความดันไอย่อยของของเหลวที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำ จะเท่ากับความดันไอของของเหลวนั้นเมื่อบริสุทธิ์ ดังสมการ 4.9

$$P_{\text{ของเหลว}} = P_{\text{ของเหลว}}^{\circ} \quad (4.9)$$

ดังนั้นโดยที่ไม่ต้องคำนึงถึงความเข้มข้น ความดันไอรวมของของเหลวและน้ำที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันจะเท่ากับผลรวมของความดันไอของของเหลวและของน้ำที่บริสุทธิ์ ดังสมการ 4.10

$$P_{\text{รวม}} = P_{\text{น้ำ}}^{\circ} + P_{\text{ของเหลว}}^{\circ} \quad (4.10)$$

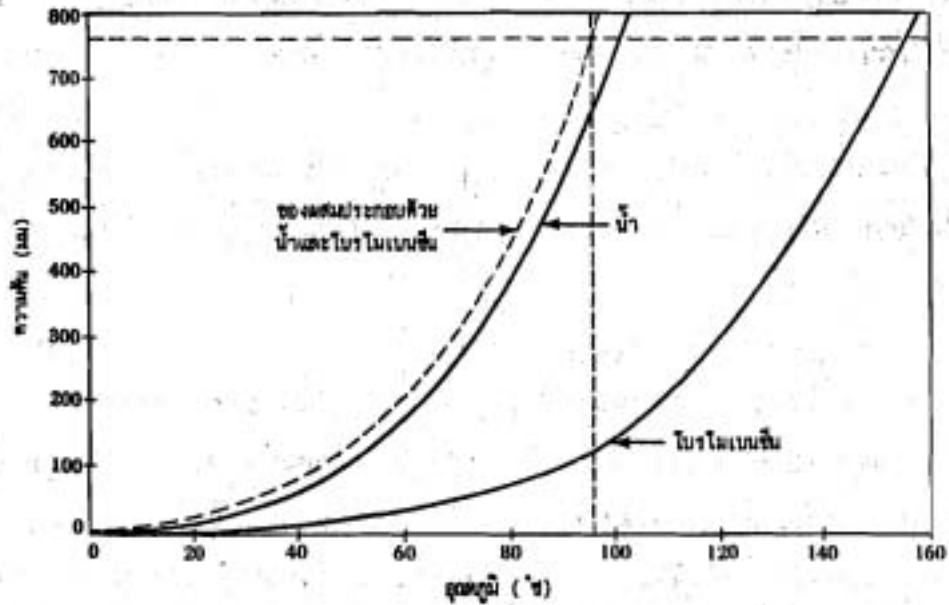
จากสมการ 4.10 จะเห็นได้ว่าความดันไอรวมจะมีค่ามากกว่าความดันไอย่อยของน้ำหรือความดันไอย่อยของของเหลว มีผลทำให้จุดเดือดของของเหลวผสมที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันมีค่าต่ำกว่าจุดเดือดของของเหลวแต่ละชนิดในของเหลวผสมนั้น

ตัวอย่างของการกลั่นด้วยไอน้ำคือการกลั่นของเหลวผสมของน้ำ (จุดเดือด 100 °ซ) และโบรโมเบนซีน (bromobenzene, จุดเดือด 156 °ซ) ในกรณีนี้ความดันไอรวมจะเกิดจากความดันไอน้ำและของโบรโมเบนซีนรวมกัน ดังสมการ 4.11

$$P_{\text{รวม}} = P_{\text{น้ำ}}^{\circ} + P_{\text{โบรโมเบนซีน}}^{\circ} \quad (4.11)$$

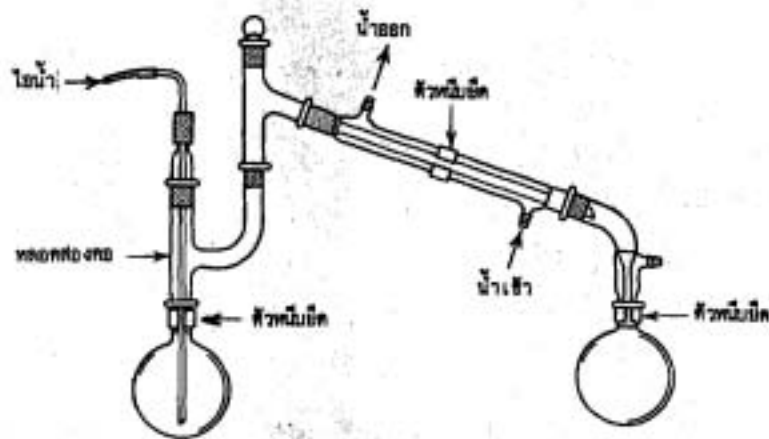
เมื่อ $P_{\text{น้ำ}}^{\circ}$ คือความดันไอของน้ำบริสุทธิ์ และ $P_{\text{โบรโมเบนซีน}}^{\circ}$ คือความดันไอของโบรโมเบนซีนบริสุทธิ์

เมื่อใดก็ตามที่ความดันไอรวมมีค่าเท่ากับความดันของบรรยากาศ การเดือดจะเกิดขึ้น ที่ความดันของบรรยากาศเท่ากับ 760 มม.ของปรอท อุณหภูมิที่ของผสมนี้กลั่นออกมาได้ซึ่งอ่านจากแผนภาพ 4.6 มีค่าเท่ากับ 95 °ซ ที่อุณหภูมินี้ซึ่งต่ำกว่าจุดเดือดของของเหลวที่ระเหยได้ง่ายกว่า (ในกรณีนี้คือน้ำ) อยู่ 5 °ซ ทั้งน้ำและโบรโมเบนซีนจะกลั่นออกมาพร้อมกัน อุณหภูมิจะคงที่ที่ 95 °ซ จนกระทั่งโบรโมเบนซีนกลั่นออกมาจนหมด ต่อจากนั้นอุณหภูมิจะเปลี่ยนทันทีเป็นจุดเดือดของของเหลวที่เหลืออยู่ซึ่งมักจะเป็นน้ำซึ่งมีจุดเดือด 100 °ซ



แผนภาพ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอและอุณหภูมิ ในการกลั่นโบรโมเบนซีนและน้ำด้วยไอน้ำ

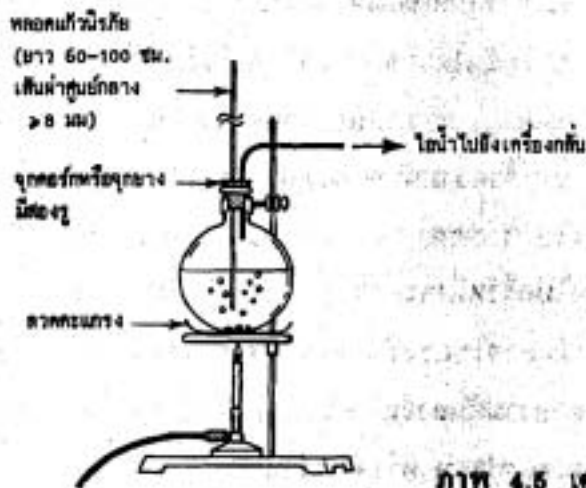
4.6.1 เครื่องมือสำหรับการกลั่นด้วยไอน้ำ เครื่องมือสำหรับการกลั่นด้วยไอน้ำแสดงไว้เป็นตัวอย่างดังในภาพ 4.4 ไอน้ำจากเครื่องทำไอน้ำจะผ่านตามหลอดแก้วลงสู่ของเหลวในขวดกลั่น ขวดกลั่นอาจจะต้องตั้งอยู่บนเครื่องอังไอน้ำหรือตะเกียงเบนสันที่มีไฟอ่อน ๆ เพื่อให้ไอน้ำกลั่นตัวเป็นน้ำอยู่ในขวดกลั่นมากเกินไป หลอดสองคอ (Claisen tube) ซึ่งเสียบอยู่บนขวดกลั่นจะช่วยป้องกันไม่ให้ของเหลวกระเด็นเข้าไปในเครื่องควบแน่นระเหยกลั่น



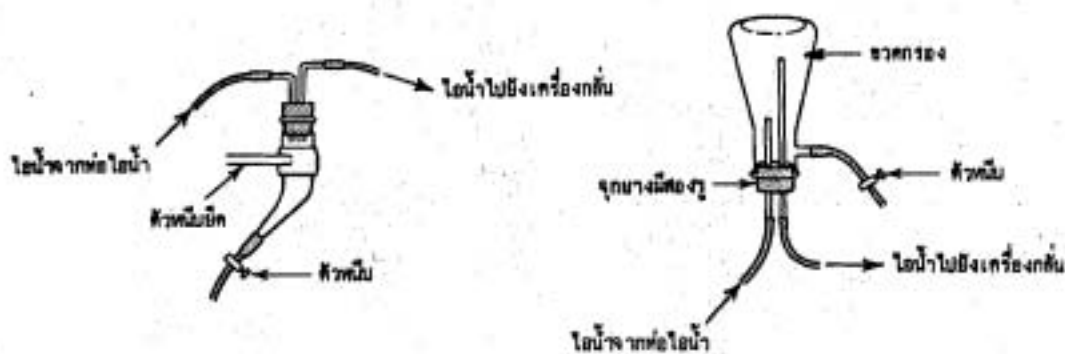
ภาพ 4.4 เครื่องมือสำหรับการกลั่นด้วยไอน้ำ

ถ้าสารอินทรีย์ที่ต้องการกลั่นออกมามีความดันไอและน้ำหนักโมเลกุลมากพอ ควรผลิตไอน้ำในขวดกลั่นได้เลยโดยเติมน้ำลงไปในช่วงกลั่นแล้วต้มด้วยไฟจากตะเกียงเบนเซน วิธีนี้เป็นการหลีกเลี่ยงไม่ต้องใช้ไอน้ำจากภายนอก ถ้าจำเป็นต้องกลั่นโดยใช้ไอน้ำปริมาณ มาก ๆ ก็ควรใช้ไอน้ำที่ผลิตนอกขวดกลั่น

ไอน้ำที่ผลิตขึ้นนอกขวดกลั่นอาจจะได้จากท่อไอน้ำหรือทำขึ้นใช้เองดังรูป 4.5 ถ้าใช้ไอน้ำจากท่อไอน้ำก็ควรมีเครื่องดักน้ำ (water trap) ดังรูปที่ 4.6 แทรกอยู่ระหว่างท่อไอน้ำและขวดกลั่นเพื่อจะได้กำจัดน้ำและสิ่งเจือปนซึ่งมาจากท่อไอน้ำออกเสียก่อนเข้าเครื่องกลั่น



ภาพ 4.5 เครื่องทำไอน้ำสำหรับใช้ในห้องทดลอง



ภาพ 4.6 เครื่องกลั่นน้ำ

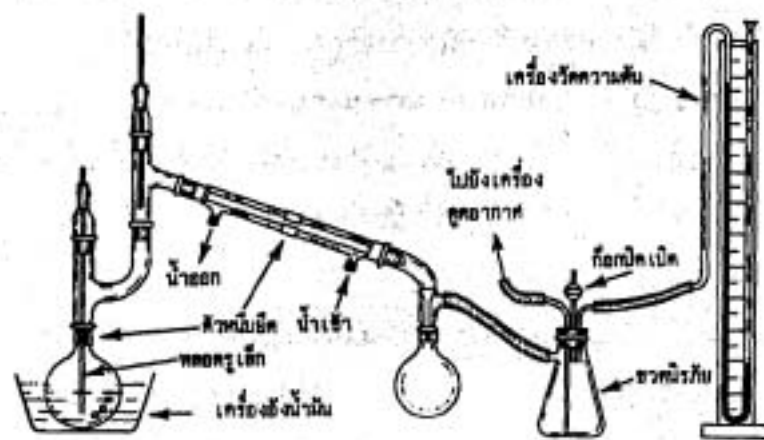
4.7 การกลั่นโดยลดความดัน

สารอินทรีย์บางชนิดมีจุดเดือดสูงมากทำให้ไม่สะดวกที่จะกลั่นที่ความดันของบรรยากาศ และสารบางชนิดเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอะตอมในโมเลกุล (rearrangement) หรือเกิดการสลายตัวหรือถูกออกซิไดส์ที่จุดเดือดหรือต่ำกว่าจุดเดือดของมันเมื่อกลั่นในอากาศ นอกจากนี้ การกลั่นที่อุณหภูมิสูง ๆ สิ่งเจือปนอาจช่วยเร่งให้ปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นเกิดได้ง่ายขึ้น ปัญหาเหล่านี้ อาจแก้ไขได้โดยการกลั่นสารเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของมัน เนื่องจากจุดเดือดของของเหลวขึ้นอยู่กับความกดดันภายนอกที่มีต่อของเหลว ถ้าความกดดันภายนอกลดลง ความดันไอของของเหลวก็จะลดลง มีผลทำให้จุดเดือดลดลงด้วย ฉะนั้นถ้าเราสามารถลดความดันที่กดดันบนของเหลวโดยสูดอากาศออกจากเครื่องกลั่น ให้ความดันในเครื่องกลั่นลดลงต่ำกว่าความดันของบรรยากาศ จะทำให้กลิ่นของเหลวออกมาได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของมัน การกลั่นแบบนี้เรียกว่า การกลั่นโดยลดความดัน หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า การกลั่นในสุญญากาศ (vacuum distillation) การกลั่นโดยลดความดันหรือการกลั่นในสุญญากาศนี้จะทำให้จุดเดือดลดลงมาก เช่น ถ้าความดันลดลงจาก 760 มม.ของปรอท จนถึง 25 มม.ของปรอท จะทำให้จุดเดือดลดลงไป 100-125 °ซ ถ้าความดันภายในเครื่องกลั่นต่ำกว่า 25 มม.ของปรอท เมื่อลดความดันลงไปครึ่งหนึ่งจะลดจุดเดือดลงประมาณ 10 °ซ

การสูดอากาศออกจากเครื่องกลั่นอาจใช้แรงน้ำไหลจากก๊อกน้ำหรือใช้เครื่องสูดอากาศ ถ้าใช้แรงน้ำไหลจากก๊อกน้ำจะลดความดันลงจนถึง 25 มม.ของปรอท ถ้าใช้เครื่องสูดอากาศจะลดความดันลงได้จนถึง 1 มม.ของปรอท หรือต่ำกว่านี้

ในการกลั่นโดยลดความดันมักจะมีปัญหาอย่างหนึ่งคือ การระเหยอย่างรุนแรงของของเหลวในขณะกลั่นสืบเนื่องมาจากปริมาตรที่ขยายใหญ่โตของฟองอากาศที่ความดันต่ำ ๆ เช่น ที่ความดัน 38 มม.ของปรอท ฟองอากาศจะมีขนาดเป็น 20 เท่าของฟองอากาศที่ความดัน 760 มม.ของปรอท ดังนั้นจะเกิดการเดือดและการระเหยอย่างรุนแรงในขวดกลั่น ทำให้ของเหลวล้นหรือกระเด็นออกมาในขวดรองรับได้ การสวมหลอดสองคอไว้ระหว่างขวดกลั่นและหัวกลั่นอาจจะช่วยแก้ปัญหานี้ได้บ้างโดยช่วยไม่ให้ของเหลวล้นเข้าไปในเครื่องควบแน่นได้โดยง่าย เศษชิ้นกระเบื้องมักจะไมช่วยแก้ปัญหาเรื่องการระเหยในการกลั่นแบบนี้ วิธีที่มักจะใช้กันก็คือการเสียบหลอดรูเล็กลงไปลึกเกือบถึงก้นขวดกลั่น เพื่อทำให้เกิดฟองอากาศจำนวนมากกระจายไปทั่วของเหลว ทำให้ของเหลวร้อนทั่วถึงและเดือดอย่างสม่ำเสมอ แต่วิธีนี้ใช้ไม่ได้สำหรับสารที่สลายตัวได้เมื่อถูกอากาศ การใช้แท่งแม่เหล็กคนของเหลว (magnetic stirring bar) ซึ่งเคลือบด้วยแก้วหรือพลาสติกทนความร้อนมักจะเป็นวิธีที่ดีที่สุดในการควบคุมการเดือดของเหลวที่ความดันต่ำ ๆ

4.7.1 เครื่องมือสำหรับการกลั่นโดยลดความดัน เครื่องมือสำหรับการกลั่นโดยลดความดันแสดงไว้ในภาพ 4.7



ภาพ 4.7 เครื่องมือสำหรับการกลั่นโดยลดความดัน

ปริมาณของของเหลวในขวดกลั่นไม่ควรเกินครึ่งหนึ่งของขวดกลั่น ของเหลวควรต้มด้วยเครื่องอังน้ำหรือเครื่องอังน้ำมันโดยที่ระดับน้ำหรือน้ำมันของเครื่องอังอยู่สูงกว่าระดับของของเหลวในขวดกลั่นเพื่อช่วยขจัดปัญหาการเกิดการประทุของของเหลวในขวดกลั่น การให้ความร้อนแก่ของเหลวในขวดกลั่นไม่ควรใช้เปลวไฟโดยตรงเป็นอันตรายเพราะของเหลวจะได้รับความร้อนไม่เท่ากัน จะทำให้เกิดการประทุอย่างรุนแรงได้ เครื่องอังน้ำหรือเครื่องอังน้ำมันอาจทำให้ร้อนด้วยตะเกียงหรือขดลวดไฟฟ้าก็ได้ ที่ห้องดูดอากาศของข้อสุญญากาศมีสายยางจากขวดนิรภัย (safety flask) สวมอยู่ ขวดนิรภัยที่ใช้ในการกลั่นโดยลดความดันมีไว้ป้องกันน้ำจากก๊อกน้ำไหลเข้าเครื่องกลั่นและเป็นตัวเชื่อมระหว่างเครื่องกลั่นและเครื่องวัดความดัน (manometer) ด้วย ที่ปากขวดนิรภัยมีก๊อกปิดเปิด (stopcock) เสียบอยู่เพื่อทำหน้าที่ให้อากาศเข้าเมื่อต้องการให้ความดันในขวดกลั่นสูงเท่ากับความดันของบรรยากาศ เครื่องวัดความดันมีไว้สำหรับวัดความดันในเครื่องมือกลั่น เราจำเป็นจะต้องบันทึกความดันในเครื่องกลั่นในรายงานการทดลองควบคู่ไปกับอุณหภูมิของสารที่กลั่นได้ เช่น เมื่อต้องการบันทึกการกลั่นของแอลกอฮอล์ก็ให้เขียนว่า จุดเดือด 7.1 °ซ (20 มม.ของปรอท) เป็นต้น

4.7.2 ข้อแนะนำสำหรับการกลั่นโดยลดความดัน

1. อย่าใช้เครื่องแก้วที่มีรอยร้าวหรือผนังบางเกินไปหรือเป็นชนิดขวดกันแบบอย่างเช่นขวดรูปกรวย เป็นต้น เพราะการกลั่นด้วยวิธีนี้จะมีแรงกดดันของบรรยากาศต่อผนังของเครื่องแก้วมาก เครื่องแก้วที่มีรอยร้าวหรือผนังบางจะถูกกดแตกได้โดยง่าย ถ้าเป็นภาชนะกันแบบจะรองรับแรงกดได้ไม่สม่ำเสมอตั้งเช่นภาชนะรูปทรงกลมจะทำให้แตกได้ง่ายเช่นเดียวกัน ถ้าจำเป็นจะต้องใช้ภาชนะกันแบบเช่นเป็นขวดนิรภัยก็ควรใช้ขวดชนิดผนังหนา นอกจากนี้ควรสวมแว่นตานิรภัยขณะกลั่นด้วยเพื่อป้องกันเศษแก้วจากการแตกกระจายเพราะแรงดันกระเด็นเข้าตา

2. ควรใช้ไซ้ขันทาข้อต่อเพื่อป้องกันอากาศซึมเข้าเครื่องกลั่น และควรตรวจดูที่ข้อต่อให้เสียบได้สนิทด้วย ไม่ควรใช้จุกยางเพื่อเป็นที่เสียบเทอร์โมมิเตอร์ เพราะเมื่อจุกยางถูกไอร้อนอาจจะละลายทำให้สารที่กลั่นสกรปรกได้ ก่อนใส่ของเหลวลงในขวดกลั่นควรทดสอบให้แน่ใจก่อนว่าเครื่องมือไม่มีการรั่วซึมแต่อย่างใด

3. หลังจากใส่ของเหลวลงในขวดกลั่นแล้ว ตำรวจดูให้แน่ใจว่าปลายล่างของหลอดรูเล็กอยู่ลึกจนเกือบแตะกันขวดหรือไม่ เปิดก๊อกที่ขวดดักไว้ แล้วจึงเริ่มดูดอากาศในเครื่อง

กลั่นออกโดยใช้แรงน้ำไหลหรือเครื่องสูดอากาศ จากนั้นจึงค่อย ๆ ปิดปีกที่ขวดนิรภัย ถ้าของเหลวมีตัวทำละลายที่มีจุดเดือดต่ำผสมอยู่จะเกิดฟองมากมายพุ่งขึ้นมาพร้อมทั้งมีการกระเด็นของของเหลวในขวดกลั่นด้วย จึงควรเปิดปีกที่ขวดนิรภัย เพื่อลดความรุนแรงของการกระเด็นของของเหลว แล้วจึงปิดปีกที่ขวดนิรภัยดังเดิมอีก เมื่อเกิดการประทุอย่างรุนแรงอีกก็เปิดปีกที่ขวดนิรภัยอีกเช่นนี้เรื่อยไป จนกระทั่งตัวทำละลายระเหยไปหมด เมื่อของเหลวในขวดกลั่นสงบนิ่งดีและความดันภายในเครื่องกลั่นลดลงจนคงที่แล้ว จึงเริ่มให้ความร้อนแก่เครื่อง

ยังได้ อุณหภูมิของเครื่องไม่ควรสูงกว่าอุณหภูมิที่หัวกลั่นไม่เกิน 30°C

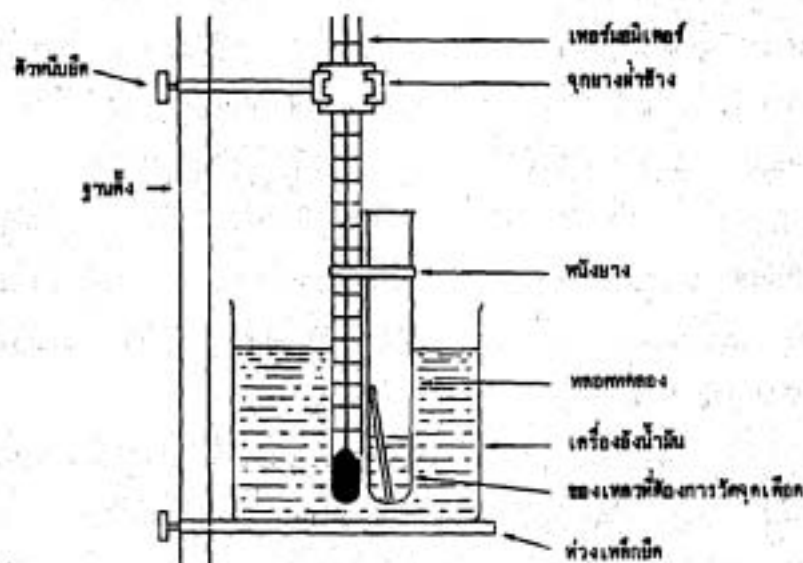
4. ถ้าหากจำเป็นจะต้องเปลี่ยนขวดรองรับ ควรเลื่อนเครื่องยังลงมาด้วยความระมัดระวัง ปล่อยให้ขวดกลั่นเย็นลงเล็กน้อย แล้วจึงค่อย ๆ เปิดปีกที่ขวดนิรภัยเพื่อให้อากาศเข้าเครื่องกลั่น เมื่อเปลี่ยนขวดรองรับแล้วจึงปิดปีกที่ขวดนิรภัย รอจนกระทั่งความดันภายในเครื่องกลั่นลดลงจนคงที่แล้ว จึงให้ความร้อนแก่ขวดกลั่นอีกครั้งหนึ่งโดยเลื่อนเครื่องยังกลับขึ้นไปใหม่ เป็นที่น่าสังเกตว่าความดันภายในเครื่องกลั่นก่อนและหลังจากเปลี่ยนขวดรองรับแล้วมักจะไม่เท่ากัน ดังนั้นจึงควรบันทึกอุณหภูมิที่หัวกลั่นและความดันในเครื่องกลั่นทั้งก่อนและหลังการเปลี่ยนขวดรองรับด้วย

5. เมื่อเสร็จสิ้นการกลั่นแล้ว ให้เลื่อนเครื่องยังลงมา ปล่อยให้ขวดกลั่นเย็นลงเล็กน้อย แล้วจึงค่อย ๆ เปิดปีกที่ขวดนิรภัยเพื่อปรับความดันภายในเครื่องกลั่นให้เท่ากับความดันของบรรยากาศ ต่อจากนั้นจึงปิดปีกหน้าหรือเครื่องสูดอากาศ

4.8 การหาจุดเดือดโดยวิธีจุลภาค

ในกรณีที่ต้องการหาจุดเดือดของของเหลวที่มีปริมาณน้อยกว่า 3 มล. ซึ่งไม่เพียงพอที่จะหาจุดเดือดโดยวิธีกลั่น จึงควรหาจุดเดือดโดยวิธีจุลภาค วิธีนี้มีการเตรียมเครื่องมือดังภาพ 4.8 โดยใช้หลอดครุสิกหนึ่งหลอดซึ่งตัดให้สั้นลงเหลือประมาณ 4 ซม. แล้วนำไปใส่คว่ำไว้ในหลอดทดลองขนาดเล็กซึ่งมีความยาวประมาณ 10 ซม. ผูกหลอดทดลองให้ติดกับเทอร์มอมิเตอร์ด้วยค้ำหรือหนังยางที่บริเวณใกล้ปากหลอดทดลองและให้ปลายล่างของกระเปาะเทอร์มอมิเตอร์อยู่ระดับเดียวกับปลายล่างของหลอดทดลอง ใต้ของเหลวที่ต้องการหาจุดเดือดลงในหลอดแก้วประมาณ 2 มล. จุ่มเทอร์มอมิเตอร์ที่ผูกติดอยู่กับหลอดแก้วลงในเครื่องอ่างน้ำมัน ระวังอย่าให้หนังยางจุ่มอยู่ในน้ำมัน ใช้ตะกั่วขึงบนเส้นตม้ำมันให้ร้อนอย่างช้า ๆ จนในที่สุดเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดประมาณ $2-3^{\circ}\text{C}$ จะมีฟอง

อากาศหลุดเป็นสายออกจากหลอดครูเล็ก ฟองอากาศเหล่านี้เกิดจากการขยายตัวของอากาศในหลอดครูเล็ก ให้เอาไฟออก แล้วปล่อยให้เครื่องอ้งน้ำมันเย็นลงเองอย่างช้า ๆ ขณะเดียวกัน ฟองอากาศก็จะหลุดออกมาช้าลงด้วย จนในที่สุดก็ไม่มีฟองอากาศอีกต่อไป ของเหลวจะเริ่มไหลเข้าไปแทนที่อากาศในหลอดครูเล็ก ให้บันทึกอุณหภูมิขณะที่ฟองอากาศหมดและของเหลวเริ่มจะไหลเข้าไปในหลอดครูเล็ก อุณหภูมินี้คือจุดเดือดของของเหลวนั้น



ภาพ 4.8 เครื่องมือหาจุดเดือดโดยวิธีจุดภาค

ควรหาจุดเดือดให้แน่นอนอีกครั้งหนึ่งโดยการนำหลอดครูเล็กออกมาสลัดเอาของเหลวออก แล้วใส่กลับลงไปหลอดทดลองอีก คราวนี้ควรให้ความร้อนในอัตรา 2°C ต่อหนึ่งนาที จนกระทั่งมีฟองอากาศหลุดออกมา แล้วจึงเลื่อนไฟออกจากเครื่องอ้งน้ำมัน บันทึกจุดเดือดที่ได้ครั้งใหม่ด้วย จุดเดือดทั้งสองครั้งไม่ควรต่างกันเกิน $1-2^{\circ}\text{C}$

4.9 วัตถุประสงค์ของการทดลอง

การทดลองต่อไปนี้มีจุดประสงค์ที่จะให้นักศึกษามีความสามารถในเทคนิคต่อไปนี้

1. วิธีคิดตั้งเครื่องมือสำหรับการกลั่นแบบธรรมดา
2. การหาจุดเดือดโดยวิธีกลั่นและโดยวิธีจุลภาค
3. การกลั่นแยกของเหลวออกจากของผสม

4.10 การทดลอง

การทดลองที่ 1 การกลั่นแบบธรรมดาและการหาจุดเดือดของของเหลว

นักศึกษาจะได้รับแจกของเหลวชนิดหนึ่ง (สาร L) ให้นักศึกษาทำการกลั่นของเหลวชนิดนี้โดยวิธีกลั่นแบบธรรมดา

วิธีทำ คิดตั้งเครื่องมือสำหรับกลั่นแบบธรรมดาดังภาพ 4.1 และหัวข้อ 4.4.4 โดยใช้ขวดกลั่นขนาด 100 มล. และใช้กระบอกตวงขนาด 10 และ 50 มล. เป็นภาชนะรองรับ บรรจุของเหลวที่จะกลั่นจำนวน 50 มล. ลงในขวดกลั่น ใส่เศษกระเบื้อง 1-2 ชิ้น ทำการกลั่นตามหัวข้อ 4.4.5 บันทึกอุณหภูมิเมื่อกลั่นได้ 2, 5, 10, 15, 20 และ 25 มล. ตามลำดับ ถ้ากลั่นได้ 3 จุดที่อุณหภูมิคงที่ ก็ให้เลิกกลั่นได้ นำผลที่ได้ไปเขียนแผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและปริมาตรที่กลั่นได้ จากแผนภาพที่ได้นี้ให้หาจุดเดือดของของเหลวชนิดนี้

การทดลองที่ 2 การหาจุดเดือดโดยวิธีจุลภาค

ให้นักศึกษานำของเหลวที่กลั่นได้จากการทดลองที่ 1 ของบทนี้มาหาจุดเดือดโดยวิธีจุลภาคตามวิธีในหัวข้อ 4.8 ให้ทำการทดลองหาจุดเดือดโดยวิธีจุลภาคสองครั้ง แล้วหาค่าเฉลี่ย

การทดลองที่ 3 การแยกของเหลวสองชนิดออกจากกันโดยการกลั่น

วิธีทำ นักศึกษากลุ่ม 1, 4, 7, ... กลั่นแบบธรรมดา กลุ่ม 2, 5, 8, ... กลั่นแยกลำดับส่วน โดยใช้กระบอกกลั่นธรรมดา และกลุ่ม 3, 6, 9, ... กลั่นแยกลำดับส่วนโดยใช้กระบอกกลั่นแบบ Vigreux บรรจุของเหลวสองชนิด (สาร x และสาร y) ชนิดละ 25 มล. ลงในขวดกลั่น ใส่เศษกระเบื้อง 1-2 ชิ้น บันทึกอุณหภูมิเมื่อกลั่นได้ 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 และ 40 มล. ตามลำดับ ให้นักศึกษาสามกลุ่มที่ใช้วิธีกลั่นแตกต่างกันซึ่งได้แก่ กลุ่ม (1, 2, 3), (4, 5, 6), (7, 8, 9), ... ให้ผลการทดลองซึ่งกันและกัน นำผลที่ได้ไปเขียนกราฟ ควรใช้สีแตกต่างกันทั้งสามเส้น จากแผนภาพที่ได้พยายามหาว่าการกลั่นวิธีใดในสามวิธีที่แยกของเหลวผสมได้ดีที่สุด จงหาจุดเดือดของของเหลวทั้งสองจากกราฟ นอกจากนี้ จากกราฟของการกลั่นแยกลำดับส่วนที่ใช้กระบอกกลั่นแบบ Vigreux ให้หาว่าของเหลวบริสุทธิ์แต่ละชนิดกลั่นออกมาได้ที่ช่วงปริมาตรเท่าใด

คำถามบทที่ 4

- 4.1 จงบอกประโยชน์ของวิธีการลับแบบต่าง ๆ ต่อไปนี้
 - 4.1.1 การกลั่นแบบธรรมดา
 - 4.1.2 การกลั่นแยกลำดับส่วน
 - 4.1.3 การกลั่นด้วยไอน้ำ
 - 4.1.4 การกลั่นโดยลดความดัน
- 4.2 เศษกระเบื้องมีส่วนช่วยในการกลั่นอย่างไร ?
- 4.3 จงให้คำจำกัดความของค่าต่อไปนี้
 - 4.3.1 จุดเดือด
 - 4.3.2 สารละลายอุดมคติ
 - 4.3.3 สารผสมคงจุดเดือด
 - 4.3.4 สารผสมคงจุดเดือดสูงสุด
- 4.4 ตำแหน่งของกระเปาะเทอร์โมมิเตอร์ควรอยู่ในระดับที่เหมาะสมดังแสดงในภาพ 4.2 ถ้าหากกระเปาะเทอร์โมมิเตอร์
 - 4.4.1 อยู่สูงกว่าระดับที่แสดงในภาพ 4.2
 - 4.4.2 อยู่ต่ำกว่าระดับที่แสดงในภาพ 4.2จะทำให้จุดเดือดที่อ่านได้คลาดเคลื่อนจากความเป็นจริงไปอย่างไร ?
- 4.5 ของเหลวซึ่งถูกต้มจนเกือบจะเดือดอยู่แล้วโดยไม่มีเศษกระเบื้อง ทำไมจึงต้องคอยให้สารละลายเป็นลงก่อนจึงใส่เศษกระเบื้องลงไปได้ ?
- 4.6 ของเหลวผสมซึ่งประกอบด้วยเบนซีน 80% โมล และโทลูอิน 20% โมล เมื่อนำมากลั่นแบบธรรมดา จงหาอุณหภูมิและองค์ประกอบของหยดแรกที่กลั่นได้
- 4.7 ของเหลวสองชนิดไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกันและต่างก็ไม่ผสมกับน้ำ ที่อุณหภูมิ 90 °ซ ความดันไอของของเหลวชนิดหนึ่งเป็น 127 มม.ของปรอท ความดันไอของของเหลวอีกชนิดหนึ่งเป็น 246 มม.ของปรอท และความดันไอของน้ำเป็น 526 มม.ของปรอท ถ้านำของผสมที่ประกอบด้วยของเหลวทั้งสามชนิดนี้มากลั่นด้วยไอน้ำ
 - 4.7.1 ที่อุณหภูมิ 90 °ซ ความดันไอรวมของของเหลวผสมเป็นเท่าใด?
 - 4.7.2 ของผสมนี้จะเดือดที่อุณหภูมิต่ำกว่าหรือสูงกว่าอุณหภูมิ 90 °ซ?

4.8 สารอินทรีย์ชนิดหนึ่งเป็นของเหลว สลายตัวที่อุณหภูมิ 80°C ถ้าความดันไอของของเหลวชนิดนี้เป็น 36 มม.ของปรอท ที่อุณหภูมิ 80°C สารอินทรีย์ชนิดนี้ควรกลั่นด้วยวิธีใด? จงอธิบาย

แบบรายงานการทดลองบทที่ 4 จุดเดือดและการกลั่น

ผู้เขียนรายงาน..... รหัส.....

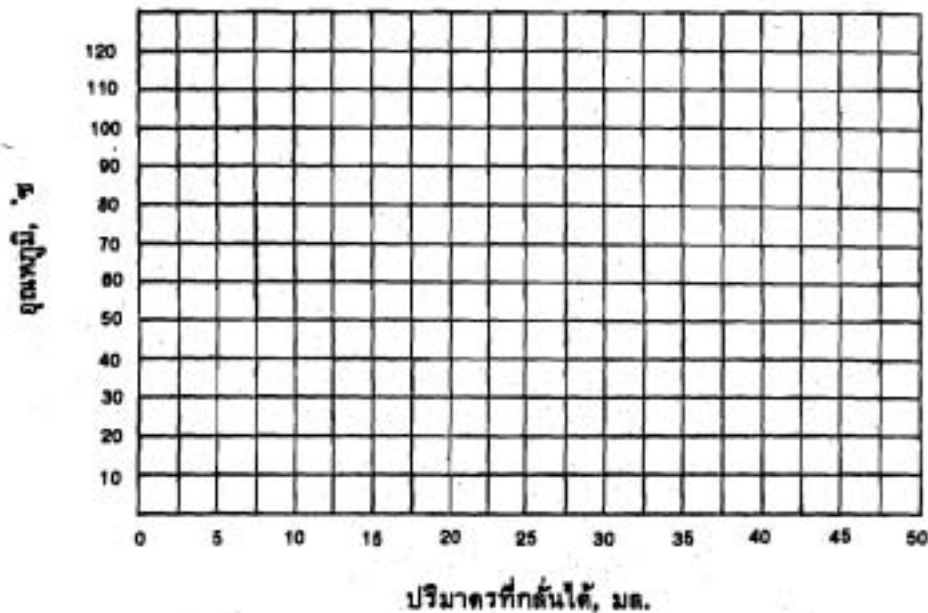
ผู้ร่วมงาน..... รหัส.....

วันที่ทำการทดลอง..... กลุ่มที่.....

การทดลองที่ 1 การกลั่นแบบธรรมดาและการหาจุดเดือดของของเหลว

| | | | | | | |
|-----------------------------|---|---|----|----|----|----|
| ปริมาตรที่ กลั่นได้, มล. | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| อุณหภูมิ, °ซ | | | | | | |

แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและปริมาตรที่กลั่นได้



การทดลองที่ 2 การหาจุดเดือดโดยวิธีจุดภาค

จุดเดือดครั้งที่หนึ่ง = °ซ

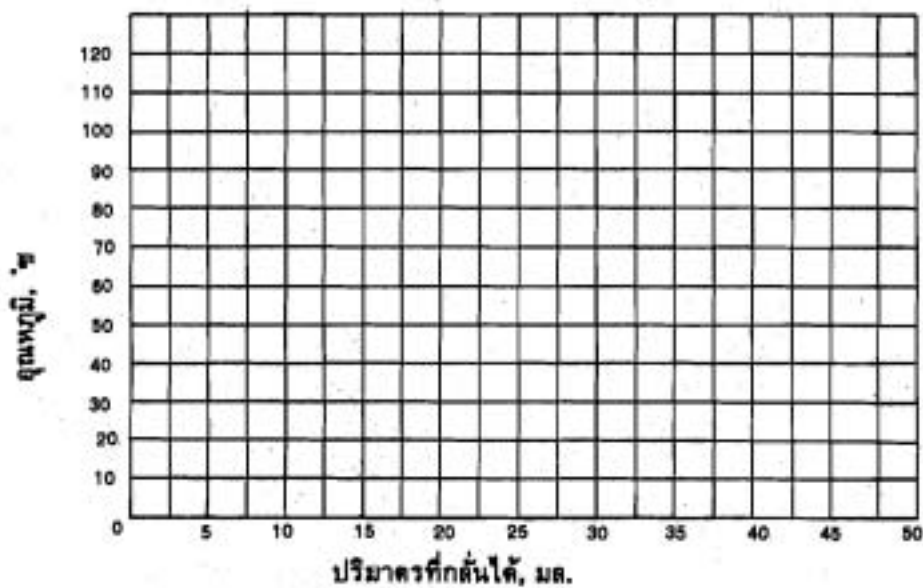
จุดเดือดครั้งที่สอง = °ซ

จุดเดือดเฉลี่ยของสาร = °ซ

การทดลองที่ 3 การแยกของเหลวสองชนิดออกจากกันโดยการกลั่น

| ปริมาณที่ กลั่นได้, มล. | | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
|----------------------------|---|---|----|----|----|----|----|----|----|
| อุณหภูมิ, °ซ | การกลั่นธรรมดา | | | | | | | | |
| | การกลั่นแยกลำดับส่วน (กระบอกกลั่นธรรมดา) | | | | | | | | |
| | การกลั่นแยกลำดับส่วน (กระบอกกลั่น Vigreux) | | | | | | | | |

แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและปริมาณที่กลั่นได้



- จุดเดือดของของเหลวที่กลั่นออกมาก่อน - °ซ
- จุดเดือดของของเหลวที่กลั่นออกมาทีหลัง - °ซ
- ของเหลวบริสุทธิ์ที่มีจุดเดือดต่ำกลั่นออกมาได้ในช่วงปริมาตร - มล.
- ของเหลวบริสุทธิ์ที่มีจุดเดือดสูงกลั่นออกมาได้ในช่วงปริมาตร - มล.

ตอบคำถาม

.....

.....

.....