

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 5 เคมีพื้นผิว

เนื้อหาประจำบท

- 1.1 ความตึงผิว
- 1.2 ความตึงผิวระหว่างหน้า
- 1.3 ความตึงผิวของของเหลวและความตึงผิวระหว่างหน้า
- 1.4 ผลของอุณหภูมิต่อความตึงผิวของของเหลว
- 1.5 ความตึงผิวของสารละลาย
- 1.6 ชนิดของสารลดความตึงผิว
- 1.7 คุณสมบัติทางฟิสิกส์ของสารละลายของสารลดความตึงผิว
- 1.8 การแผ่กระจาย
- 1.9 แผ่นฟิล์มที่ไม่ละลายน้ำ
- 1.10 การทำให้เปียก
- 1.11 อิมัลชัน
- 1.12 การทำให้เป็นฟอง
- 1.13 การลอย
- 1.14 บทบาทของมูมส์ต่อการลอย
- 1.15 การชำระล้าง
- 1.16 การทำความสะอาดของสบู่
- 1.17 กลไกของการชำระล้าง
- 1.18 การดูดซับบนของแข็ง
- 1.19 ชนิดของการดูดซับ
- 1.20 ไอโซเทอร์มของการดูดซับ
- 1.21 สมการดูดซับแบบแลงมิวเออร์
- 1.22 ไอโซเทอมการดูดซับแบบ BET

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อศึกษาจบบทนี้แล้ว นักศึกษาสามารถ

1. มีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับทฤษฎีเคมีพื้นผิวในเรื่องต่างได้
2. เพื่อให้ทราบเกี่ยวกับความสำคัญของเคมีพื้นผิว รวมถึงการวิจัยทางวิทยาศาสตร์การแพทย์ ที่อาศัยพื้นฐานทางด้านนี้
3. เพื่อให้ผู้เรียน เข้าใจถึงสมบัติทางกายภาพ ของ ผิวระหว่างของเหลว-แก๊ส, ของเหลว-ของเหลว
4. เพื่อเรียนรู้เกี่ยวกับเคมีเชิงฟิสิกส์ของผิวระหว่างของแข็ง – ของเหลว

5. มีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับการดูดซับบนพื้นผิวของของแข็ง
6. นำความรู้ที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการแก้ปัญหาทางด้านเคมีพื้นผิวได้
7. มีความสามารถในการใช้กระบวนการทางวิทยาศาสตร์ใช้ในการอธิบายปัญหาทางวิทยาศาสตร์ที่พบในชีวิตประจำวันได้ และสามารถใช้ เทคโนโลยีคอมพิวเตอร์สารสนเทศมาแสวงหาความรู้ได้

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. ให้นักศึกษาเลือกประเด็นที่สนใจ แล้วศึกษารายละเอียดจากเอกสารคำสอน และค้นคว้าเพิ่มเติม เพื่อนำมาอภิปราย และสรุปในเวลาที่กำหนด
2. ให้นักศึกษาร่วมอภิปรายในประเด็นที่ผู้สอนสมมติปัญหาวิจัยทางด้านเคมีพื้นผิว
3. ให้นักศึกษาศึกษาเกี่ยวกับปัญหาทางวิทยาศาสตร์ที่พบในชีวิตประจำวันได้ โดยคอมพิวเตอร์สารสนเทศในแสวงหาความรู้ได้
4. อาจารย์ติดตามและให้คำปรึกษาเกี่ยวกับกระบวนการแก้ปัญหา และปัญหาทางวิทยาศาสตร์ทางด้านเคมีพื้นผิวที่กำหนดไว้
5. อาจารย์บรรยายสรุปประเด็นเพิ่มเติม

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารคำสอนวิชาเคมีเชิงฟิสิกส์ 2
2. สื่อเพาเวอร์พอยต์ สำหรับเนื้อหาประจำบท
3. สื่อวีดิทัศน์เนื้อหาที่เกี่ยวข้องกับบทเรียน
4. แบบทดสอบ
5. ตำราและเอกสารอ่านประกอบ

การวัดผลและการประเมินผล

1. สังเกตจากการอภิปรายของนักศึกษา และการมีส่วนร่วมในการเสนอความเห็นในระหว่างการเรียน
2. สังเกตจากความถูกต้องของงานที่กำหนดให้
3. สังเกตจากความถูกต้องในการตอบปัญหาในระหว่างเรียน
6. สังเกตจากความถูกต้องของการเขียนรายงานจากปัญหาทางวิทยาศาสตร์ทางด้านเคมีพื้นผิวที่กำหนดให้
4. ตรวจสอบความถูกต้องจากการทำแบบฝึกหัดประจำบท
5. โดยการทดสอบย่อย

บทที่ 5 เคมีพื้นผิว (Surface Chemistry)

ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นหลายชนิดสามารถใช้เคมีพื้นผิวอธิบายได้ เช่น การเกิดฟอง อากาศในสารละลายของสบู่ การลอยของเรอใบ เปิดลอยน้ำได้ เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถนำเคมีพื้นผิวไปประยุกต์ใช้ในเรื่องของอิมัลชัน (emulsification) การชำระล้าง (detergency) การลอย (flotation) การทำให้เป็นฟอง (foaming) รวมถึงการป้องกันการระเหยของน้ำจากแหล่งน้ำต่าง ๆ ในเขตแห้งแล้ง

พื้นผิว (Surface) คือขอบเขต (boundary) ระหว่างของเหลวหรือของแข็งกับแก๊ส

ระหว่างหน้า (Interface) คือขอบเขตระหว่างของเหลวสองชนิดที่ไม่ละลายซึ่งกันและกัน หรือละลายได้เพียงบางส่วน หรือเป็นขอบเขตระหว่างของแข็งสองชนิด หรือเป็นขอบเขตระหว่างของเหลวกับของแข็ง

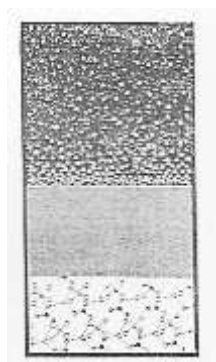
แอกติวิตีของพื้นผิว (Surface activity) เป็นคุณสมบัติของพื้นผิวและระหว่างหน้าที่เกิดจากสิ่งแวดล้อมถือว่าเป็นคุณสมบัติเฉพาะของโมเลกุลที่พื้นผิวหรือระหว่างหน้า

แก๊สไม่มีพื้นผิวและมีรูปร่างตามภาชนะที่บรรจุ มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลน้อยมากหรือไม่มีเลย โมเลกุลของแก๊สจะเคลื่อนที่และมีการชนกันแบบยืดหยุ่น

ของเหลวมีพื้นผิวโมเลกุลจะอยู่ใกล้กัน เนื่องจากมีแรงดึงดูดซึ่งกันและกัน มีปริมาตรเฉพาะตามภาชนะที่บรรจุ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจะจำกัดการเคลื่อนที่ของโมเลกุล ซึ่งจะอยู่ในรูปของความหนืด

ของแข็งมีรูปร่างที่แน่นอน และมีพื้นผิวโมเลกุลจะจับกันแน่นด้วยแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่แข็งแรง มีการแกว่งกวัด (Oscillation) รอบจุดเฉลี่ยจุดหนึ่ง

ลักษณะของแก๊ส ของเหลว และของแข็งแสดงในรูปที่ 5.1



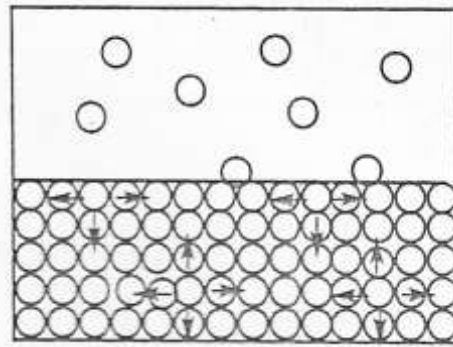
รูปที่ 5.1 ลักษณะของแก๊ส ของเหลวและของแข็งในระดับโมเลกุล

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 158.

5.1 ความตึงผิว

(Surface tension)

ความตึงผิว เป็นคุณสมบัติของของเหลวที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของเหลว พิจารณาของเหลวที่สัมผัสกับแก๊ส เช่นอากาศหรือไอของของเหลว นั้น ดังรูปที่ 5.2

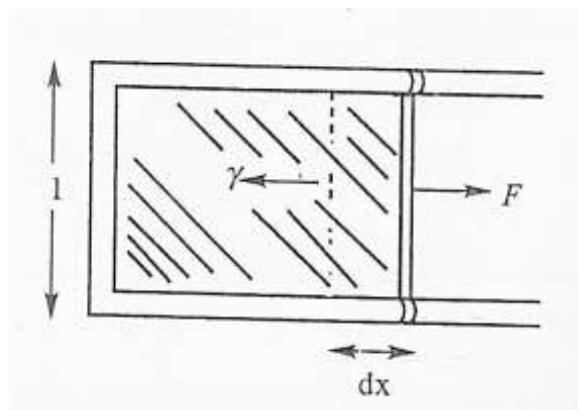


รูปที่ 5.2 แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของเหลวที่ผิวกับส่วนล่างของของเหลวในภาชนะ

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 158.

โมเลกุลที่อยู่ใต้ผิวลงมาถึงข้างล่างของภาชนะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลชนิดเดียวกัน ส่วนโมเลกุลที่อยู่ผิว จะมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่อยู่ติดกันสองข้างและด้านล่าง ยกเว้นเหนือผิวของเหลวที่สัมผัสกับอากาศ ทำให้โมเลกุลเคลื่อนที่ลงมา เพราะได้รับแรงดึงดูดจากด้านล่างมากกว่า ดังนั้นผิวของเหลวจึงมีคุณสมบัติแตกต่างไปจากของเหลวส่วนใหญ่ ที่อยู่ข้างล่างในภาชนะ โดยจะพยายามหดตัวให้มีพื้นที่น้อยที่สุด ตัวอย่างเช่น หยดของเหลวจะมีรูปร่างเป็นทรงกลมซึ่งเป็นรูปทรงที่มีพื้นที่ผิวน้อยที่สุดเมื่อมีปริมาตรเท่ากัน

นิยามของความตึงผิว ได้จากแรงที่ใช้ดึงฟิล์มสบู่บนโครงลวดเคลื่อนที่ไปเป็นระยะทางเท่ากับ dx โดยความยาวลวดด้านที่ใช้ดึงเท่ากับ 1



รูปที่ 5.3 แรงที่ดึงฟิล์มสบู่บนโครงลวดเคลื่อนที่ไปเป็นระยะทางเท่ากับ dx

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 159.

แรงที่ใช้ดึง (F) จะแปรผันโดยตรงกับความยาว (l) เนื่องจากผิวฟิล์มสบู่มีสองด้าน ดังนั้นความยาวของฟิล์มเท่ากับ $2l$

$$F \propto 2l \quad (5.1)$$

$$F = \gamma(2l) \quad (5.2)$$

ค่าคงที่ตัวแปร (γ) เรียกว่า **ความตึงผิว** (surface tension)

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (5.3)$$

ถ้าลวดถูกดึงไปเป็นระยะทางเท่ากับ dx (รูป 5.3) คูณและหารสมการ (5.3) ด้วย dx

$$\gamma = \frac{Fdx}{2ldx} \quad (5.4)$$

งานที่ใช้ในการเพิ่มพื้นที่ผิว $w = Fdx$ และพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นคือ $\Delta A = 2ldx$ แทนค่าในสมการ (5.4)

$$\gamma = \frac{w}{\Delta A} \quad (5.5)$$

จากสมการ (5.3) และสมการ (5.5) ความตึงผิว คือแรงที่กระทำต่อหนึ่งหน่วยความยาวของฟิล์มของของเหลว เพื่อต้านแรงดึงหรืองานที่ต้านการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิว 1 หน่วย

หน่วยของความตึงผิว (γ): cgs unit: dyne cm^{-1} , ergs cm^{-2}

: SI unit: N m^{-1} , J m^{-2}

N $\text{m}^{-1} = 10^3$ dyne cm^{-1}

ตัวอย่าง ความตึงผิวของของเหลวที่ 20°C แสดงไว้ในตารางที่ 5.1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขนาดของความตึงผิวบอถึงขนาดของแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของของเหลวนั้น ถ้าค่าความตึงผิวสูงแสดงว่าโมเลกุลมีแรงดึงดูดกันมาก

ตารางที่ 5.1 ค่าความตึงผิวของของเหลวชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 20 °C

ของเหลว	γ , dyne cm ⁻¹	ของเหลว	dyne cm ⁻¹
แอสซิโทน	23.70	เอทิลอีเทอร์	17.01
เบนซีน	28.85	เฮกเซน	18.43
คาร์บอนเตตระคลอไรด์	26.95	เมทิลแอลกอฮอล์	22.61
เอทิลแอสซิโทน	23.9	ทอลูอีน	28.50
เอทิลแอลกอฮอล์	22.75	น้ำ	72.75

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 160.

5.2 ความตึงผิวระหว่างหน้า

(Interfacial tension)

ความตึงผิวระหว่างหน้า เป็นแรงที่กระทำที่ระหว่างหน้า (interface) ระหว่างของเหลวสองชนิดซึ่งไม่ผสมกัน หรือผสมกันได้เพียงเล็กน้อย เช่นของเหลว A และ B ไม่ละลายซึ่งกันและกัน ค่าความตึงผิวระหว่างหน้า (γ_{AB}) จะมีค่าอยู่ระหว่างค่าความตึงผิวของของเหลวทั้งสองชนิด ยกเว้นบางค่าจะต่ำกว่าความตึงผิวของของเหลวสองชนิด ดังตัวอย่างในตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.2 ค่าความตึงผิวระหว่างหน้าของของเหลวสองชนิดที่ไม่ละลายซึ่งกัน และกัน dyne cm⁻¹ ที่อุณหภูมิ 20 °C

A	B	(γ_A)	(γ_B)	(γ_{AB})
น้ำ	เบนซีน	72.75	28.88	35.0
น้ำ	คาร์บอนเตตระคลอไรด์	72.75	26.8	45.0
น้ำ	ออกเทน	72.75	21.8	50.8
น้ำ	เฮกเซน	72.75	18.4	51.1
น้ำ	ปรอท	72.75	470.	375.
น้ำ	เอทิลแอลกอฮอล์	72.75	27.5	8.5
น้ำ	เอทิลอีเทอร์	72.75	17.0	10.7

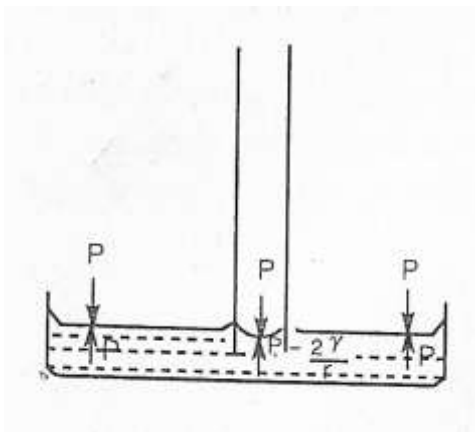
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 160.

5.3 การวัดความตึงผิวของของเหลวและความตึงผิวระหว่างหน้า

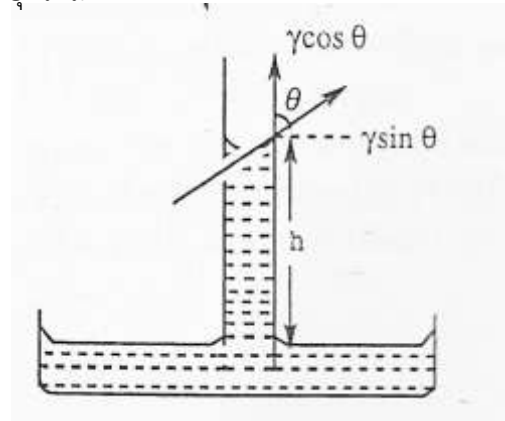
การวัดความตึงผิวของของเหลวและความตึงผิวระหว่างหน้ามีหลายวิธี เช่น

1) วิธีของการไหลขึ้นในหลอดรูเล็ก (capillary rise method) เป็นวิธีพื้นฐานที่ให้ค่าเที่ยงตรง ซึ่งถือว่าสำคัญที่สุด เมื่อจุ่มหลอดรูเล็ก (capillary tube) ที่มีรัศมี เท่ากับ r ในของเหลว ของเหลวจะไหลขึ้นหรือลงในหลอดรูเล็กขึ้นอยู่กับแรงดึงดูด ระหว่างโมเลกุลของของเหลว (cohesion) และแรงดึงดูดระหว่างของเหลวกับผนังของหลอดแก้ว (adhesion) จากรูป 5.4 เมื่อของเหลวทำให้ผิวภายใน

หลอดรูเล็กเป็ยกพื้นที่ผิวของของเหลวจะเพิ่มขึ้น เพื่อที่จะลดพื้นที่ผิวของเหลวจึงไหลขึ้นทำให้พื้นแก้ว เป็ยกของเหลวจะไหลขึ้นไปอีกเรื่อยๆ เพื่อลดพื้นที่ผิว (รูปที่ 5.5) จนกระทั่งแรงดึงผิวที่ดึงขึ้นเท่ากับ แรงดึงลงเนื่องจากน้ำหนักของของเหลว ของเหลวจึงหยุดไหล



รูป 5.4 หลอดรูเล็กจุ่มในของเหลว
P เป็นความดันเหนือผิวน้ำ
r เป็นรัศมีของหลอดรูเล็ก



รูป 5.5 ของเหลวจะไหลขึ้นไปในหลอด
จนกระทั่งความดันภายนอกสมดุลกับความดัน
ภายในที่ผิวโค้งของเหลว

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรรถรรณ ศิริโชติ, 2549: 161.

เนื่องจากความตึงผิวมีค่าดังนี้

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad (5.6)$$

$$F = \gamma l \quad (5.7)$$

l- ความยาวของเส้นรอบวงของหลอดรูเล็ก เท่ากับ $2\pi r$

ความตึงผิวในแนวตั้ง = $\gamma \cos \theta$

θ - มุมที่ผิวของเหลวสัมผัสกับผิวของของแข็ง เรียกว่ามุมสัมผัส (contact angle)

แรงดึงขึ้นทั้งหมดของของเหลวเนื่องจากความตึงซึ่งเท่ากับ

$$F_1 = 2\pi r \gamma \cos \theta \quad (5.8)$$

แรงดึงลงเนื่องจากน้ำหนักของของเหลว

$$F_2 = ma \quad (5.9)$$

$$m = \pi r^2 h \rho$$

$$a = g \text{ (แรงโน้มถ่วงโลก)}$$

แทนค่า m และ a ได้ค่า F_2 ดังนี้

$$F_2 = \pi r^2 h \rho g \quad (5.10)$$

ที่จุดสมดุลเมื่อของเหลวหยุดไหล: $F_1 = F_2$

$$2\pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h \rho$$

$$\gamma = \frac{r h \rho g}{2 \cos \theta} \quad (5.11)$$

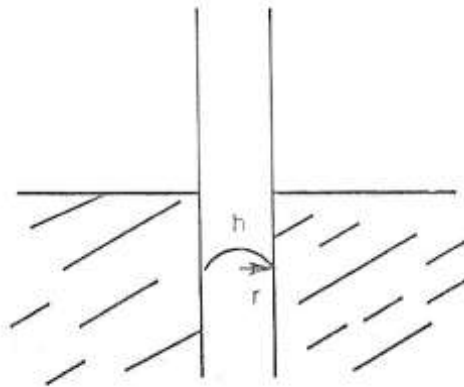
สำหรับของเหลวส่วนใหญ่ที่ทำให้แก้วเปียว นั่นคือ $\theta = 0$ และ $\cos \theta = 1$

$$\gamma = \frac{r h \rho g}{2} \quad (5.12)$$

จากสมการแบ่งพิจารณาเป็นสองกรณีคือ

กรณีแรก ถ้า $\theta < 90^\circ$ ผิวของเหลวจะเว้า (concave surface) รูปที่ 5.5 และค่า h เป็นบวก แสดงว่าของเหลวจะไหลขึ้นไป

กรณีที่สอง ถ้า $\theta > 90^\circ$ ผิวของเหลวจะนูน (convex surface) ดังรูปที่ 5.6 $\cos \theta$ และ h มีค่าเป็นลบ ของเหลวจะถูกกดต่ำลงกว่าระดับภายนอกของหลอดรูเล็ก เรียกว่าการกดต่ำในหลอดรูเล็ก (capillary depression) เช่น ปรอทการลดพื้นที่ผิวของปรอทจึงเกิดจากแรงดึงดูดภายในปรอท



รูปที่ 5.6 การกดต่ำในหลอดรูเล็ก (capillary depression)

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 162.

ตัวอย่างที่ 5.1 หลอดรูเล็กมีรัศมีเท่ากับ 0.0335 cm จุ่มลงในของเหลวที่มีความหนาแน่นเท่ากับ 0.866 cm^{-3} ของเหลวไหลขึ้นไปในหลอดสูง 2.0 cm^{-3} จงคำนวณความตึงผิวของของเหลวนี้

$$\begin{aligned} \text{วิธีทำ} \quad \gamma &= \frac{1}{2} \times 0.0335 \text{ cm} \times 0.866 \text{ cm}^{-3} \times 981 \text{ cm s}^{-2} \times 2 \text{ cm} \\ &= 28.46 \text{ gs}^{-1} \\ &= 28.46 \text{ dynecm}^{-1} \end{aligned}$$

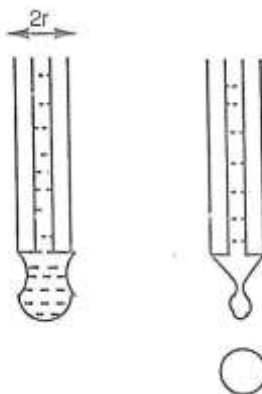
2) วิธีชั่งน้ำหนักของหยดของเหลว (drop-weight method) อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างความตึงผิวกับน้ำหนักของหยดของเหลวที่ออกมาจากปลายหลอดรูเล็กก่อนที่จะตกลงมา ดังรูปที่ 5.7 ตามสมการต่อไปนี้

$$r = \frac{wg}{2\pi rF} \quad (5.13)$$

$$F = \frac{\gamma r}{V^{1/3}} \quad (5.14)$$

r - รัศมีของหยดของเหลว

V - ปริมาตรของหยดของเหลว



รูปที่ 5.7 วิธีชั่งน้ำหนักของหยดของเหลว (drop-weight method)

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 163.

เพื่อลดการหาค่าของตัวแปรและค่าคงที่ต่างๆจึงใช้วิธีเปรียบเทียบของของเหลว 2 ชนิด โดยการใช้หลอดรูเล็กเดียวกัน

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{w_1}{w_2} = \frac{\frac{V}{n_1} \times \rho_1}{\frac{V}{n_2} \times \rho_2} \quad (5.15)$$

w_1, w_2 - น้ำหนักเฉลี่ยของหยดของเหลวชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

n_1, n_2 - จำนวนหยดของเหลวชนิดที่ 1 และ 2 ซึ่งมีปริมาตรเท่ากัน

ρ_1, ρ_2 - ความหนาแน่นของของเหลวชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\rho_1 n_1}{\rho_2 n_2} \quad (5.16)$$

ถ้าทราบความตึงผิวของของเหลวหนึ่ง เรียกว่าของเหลวอ้างอิง (reference liquid) สามารถหาความตึงผิวของอีกของเหลวหนึ่งได้จากสมการ (5.16) เครื่องมือที่ใช้วัดเรียกว่า สตาแลกโมมิเตอร์ (stalagmometer) มีลักษณะดังรูปที่ 5.8



รูปที่ 5.8 สตาแลกโมมิเตอร์ (stalagmometer)

ที่มา : เว็บไซต์ <https://www.indiamart.com/proddetail/stalagmometer>

3) วิธีใช้มาตรความตึง (The tensiometric or torsion balance method)

อาศัยความสัมพันธ์ของความตึงผิวกับแรงที่ใช้ยกห่วงลวดแพลทินัมออกจากผิวของเหลว (f)

ตามสมการดังนี้

$$F = \gamma \times 2(2\pi r) \quad (5.17)$$

$2\pi r$ คือเส้นรอบวงของห่วงลวด แพลเตอร์ 2 ที่มาคูณเนื่องจากความตึงผิวกระทำทั้งด้านในและด้านนอกของห่วงลวด

$$\gamma = \frac{F}{4\pi r} \quad (5.18)$$

สามารถคำนวณหา γ ได้ ถ้าทราบ F และรัศมีของห่วงลวด วิธีนี้เป็นวิธีที่สามารถหาความตึงผิวได้อย่างรวดเร็วและใช้ปริมาณของเหลวน้อยในการวัด

5.4 ผลของอุณหภูมิต่อความตึงผิว

(Effect of temperature on surface tension)

ค่าความตึงผิวของของเหลวลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และจะเท่ากับศูนย์ที่อุณหภูมิวิกฤติ เนื่องจากที่อุณหภูมินี้ไม่มีการแยกของผิวระหว่างของเหลวกับแก๊ส ดังแสดงในตาราง 5.3

ตาราง 5.3 ค่าความตึงผิวของของเหลวลดลงที่อุณหภูมิต่างๆ dynecm^{-1}

ของเหลว	0 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
น้ำ	75.64	72.75	69.56	66.18	62.61	58.85
เอทิลแอลกอฮอล์	24.05	22.27	20.60	19.01	-	-
เมทิลแอลกอฮอล์	24.5	22.6	20.9	-	-	15.7
คาร์บอนเตตระคลอไรด์	-	26.8	24.3	21.9	-	-
แอสซิโตน	26.2	23.7	21.2	18.6	16.2	-
ทอลูอิน	30.74	28.43	26.13	23.81	21.53	19.39
เบนซีน	31.6	18.9	26.3	23.7	21.3	-

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 164.

Ramsay และ Shields หาคความสัมพันธ์ของความตึงผิวของของเหลวกับอุณหภูมิดังนี้

$$\gamma^{(M/\rho)^{2/3}} = k(T_c - T - 6) \quad (5.19)$$

เรียกสมการ (5.19) ว่า Ramsay- Shields equation

γ - ความตึงผิวที่อุณหภูมิต T

M - น้ำหนักโมเลกุลของของเหลว

ρ - ความหนาแน่นของของเหลว

T_c - อุณหภูมิวิกฤต

k - ค่าคงที่ที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิต

เทอม $(M/\rho)^{2/3}$ เรียกว่าพลังงานพื้นผิวโมลาร์ (molar surface energy) สมการของ

Ramsay และ Shields สามารถหาค่า γ ของของเหลวได้เฉพาะช่วงอุณหภูมิตที่ต่ำกว่า T_c

30 - 35 °C ข้อเสียของสมการ (5.19) คือ γ มีค่าเป็นลบเมื่อ $T = T_c$ ซึ่งไม่เป็นจริง ดังนั้น

Katayama ได้ดัดแปลงสมการเสียใหม่ดังนี้

$$\gamma \left(\frac{M}{P_l - P_v} \right)^{2/3} = k(T - T_c) \quad (5.20)$$

P_l คือความหนาแน่นของของเหลวที่อุณหภูมิต T

P_v คือความหนาแน่นไอที่อุณหภูมิต T

สมการนี้จะได้อ่า $\gamma = 0$ ที่ $T = T_c$

5.5 ความตึงผิวของสารละลาย

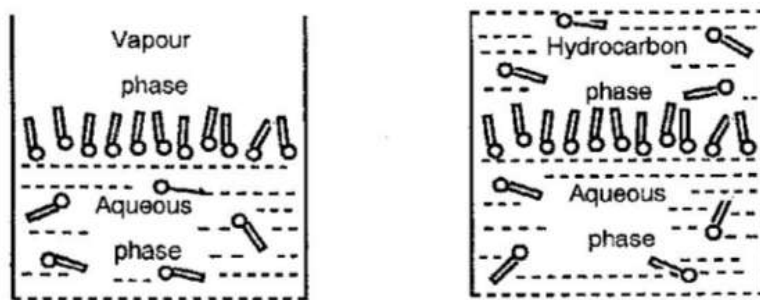
(Surface tension of Solution)

การเติมตัวถูกละลาย (solute) ลงในตัวทำละลายบริสุทธิ์ อาจจะไปลดหรือเพิ่มความตึงผิวขึ้นกับความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่ผิว (Surface layer) หรือความเข้มข้น ในสารละลายว่าค่าใดจะมากกว่ากัน เช่น พิจารณาความตึงผิวของสารละลายเจือจาง

การดูดซับและการจัดตัวที่ระหว่างหน้า

(Adsorption and orientation at interfaces)

สารพวกกรดไขมันโซ่สั้น (short-chain fatty acids) และแอลกอฮอล์ละลายในน้ำและน้ำมัน เช่น พาราฟินไฮโดรคาร์บอน (paraffin hydrocarbon) ส่วนของไฮโดรคาร์บอนบนโมเลกุลละลายในน้ำมัน ขณะที่ส่วนของขั้ว (polar) เช่น COOH หรือหมู่ OH จะจับกับน้ำ ถ้าโมเลกุลเหล่านี้อยู่ที่ระหว่างหน้าอากาศกับน้ำ (air-water interface) หรือน้ำมันกับน้ำ (oil-water interface) ส่วนของหัวเป็นหมู่ที่ชอบน้ำ (hydrophilic head groups) จะอยู่ในเฟสของน้ำ ดังรูปที่ 5.9



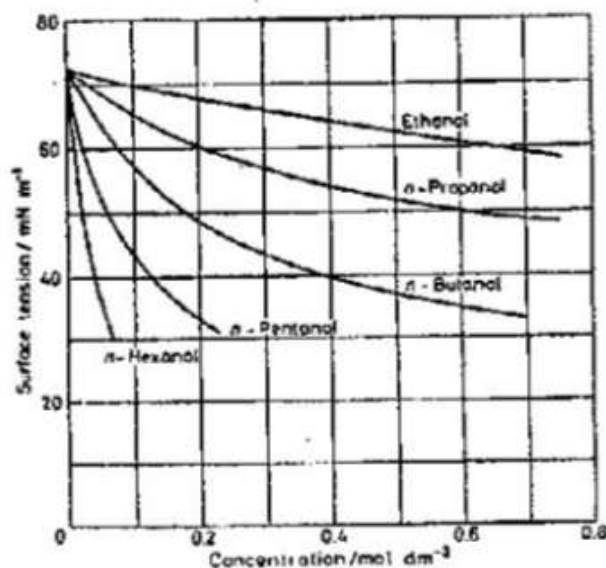
รูปที่ 5.9 การดูดซับของโมเลกุลของสารลดความตึงผิวแบบโมโนเลเยอร์ที่ระหว่างหน้าอากาศกับน้ำ (air-water) และระหว่างหน้าน้ำมันกับน้ำ (oil-water interfaces)

O - ส่วนหัวที่เป็นหมู่ที่ชอบน้ำ (hydrophilic head group)

l- ส่วนหางที่เป็นไฮโดรคาร์บอนไม่มีขั้ว (non-polar hydrocarbon tail)

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 165.

การที่สารเหล่านี้มาดูดซับอย่างมากที่ผิวหรือระหว่างหน้าแบบชั้นเดียว เรียกว่าชั้นโมโนโมเลกุล หรือโมโนเลเยอร์ จะทำให้ของเหลว มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ความตึงผิวของของเหลวจึงลดลงเรียกสารเหล่านี้ว่าสารลดความตึงผิว (Surfactants) ซึ่งมีแอกติวิตีของพื้นผิวทำให้คุณสมบัติของของเหลวเปลี่ยนไป คือทำให้ความตึงผิวของของเหลวลดลง ตัวอย่างเช่น ความตึงผิวของสารละลายแอลกอฮอล์ในน้ำจะลดลง เมื่อความเข้มข้นของแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นตามข้อสรุปของ Traube's rule คือสำหรับสารลดความตึงผิวที่อยู่ในอนุกรมเดียวกัน ความเข้มข้นที่ใช้ลดเท่ากันความตึงผิวจะลดลงเป็นสามเท่า เมื่อเพิ่มหมู่ CH_2 เพียงหมู่เดียว ดังรูปที่ 5.10



รูปที่ 5.10 การลดลงของความตึงผิวของสารละลายแอลกอฮอล์ที่อยู่ในอนุกรมเดียวกันในน้ำ ที่มา: ดัดแปลงจาก D. J. Shaw, 1983: 72.

5.6 ชนิดของสารลดความตึงผิว

(Classification of Surfactants)

โมเลกุลของสารลดความตึงผิวจะประกอบด้วยส่วนขั้วและส่วนไม่มีขั้ว (polar and nonpolar parts) ส่วนที่ไม่มีขั้ว ได้แก่ไฮโดรคาร์บอน ฟลูออโรคาร์บอน ส่วนที่มีขั้ว ได้แก่หมู่ฟังก์ชันของอินทรีย์เคมี เช่นพวกที่มีออกซิเจน ได้แก่กรดคาร์บอกซิลิก เอสเตอร์ อีเทอร์ หรือแอลกอฮอล์ พวกที่มีซัลเฟอร์ได้แก่กรดซัลโฟนิกซัลเฟต นอกจากนี้ยังมีฟอสฟอรัส ไนโตรเจนหรือเฮโลเจนก็ได้

สารลดความตึงผิวจะมีชื่อเรียกต่าง ๆ กันตามเทคโนโลยีที่นำไปใช้ เช่น ผงซักฟอก (detergents) สารที่ทำให้เปียก (wetting agents) อิมัลซิฟายเออร์ (emulsifiers) และดิสเพอแซนต์ (dispersants หรือ dispersing agents) เราสามารถจัดแบ่งชนิดของสารลดความตึงผิวตามชนิดของส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic part) หรือส่วนที่มีขั้วของโมเลกุลของสารลดความตึงผิว ดังในตารางที่ 5.4 สารลดความตึงผิวที่ใช้มากที่สุดเป็นพวกแอนไอออนิก (anionic) เนื่องจากมีราคาถูกและเตรียมสะดวก นอกจากนี้ยังมีอุตสาหกรรมการผลิตสารลดความตึงผิวที่ใช้กับงานเฉพาะด้าน เช่น การทำเหมืองแร่ ใช้สารลดความตึงผิวแยกแร่ออกจากสินแร่ (ore) โดยเทคนิคที่เรียกว่าฟรอตฟลอตชัน (froth flotation) อุตสาหกรรมอาหาร ใช้สารลดความตึงผิวป้องกันการแยกชั้นของน้ำมันในเครื่องดื่ม ไอศกรีมและเด็ก อุตสาหกรรมเกษตร ใช้ปรับปรุงปรุงคุณภาพของยาฆ่าวัชพืช และยาฆ่าแมลงให้มี wetting spreading และการซึมผ่านในระหว่างที่มีการฉีดพ่นยากำจัดศัตรูพืช อุตสาหกรรมสี ใช้สารลดความตึงผิว ทำให้พอลิเมอร์กับเม็ดสี เป็นเนื้อเดียวกันในระหว่างการทาสี

ตารางที่ 5.4 ชนิดของสารลดความตึงผิว โดยให้ R แทนโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วย
อะตอมของ คาร์บอน 12-18 อะตอม

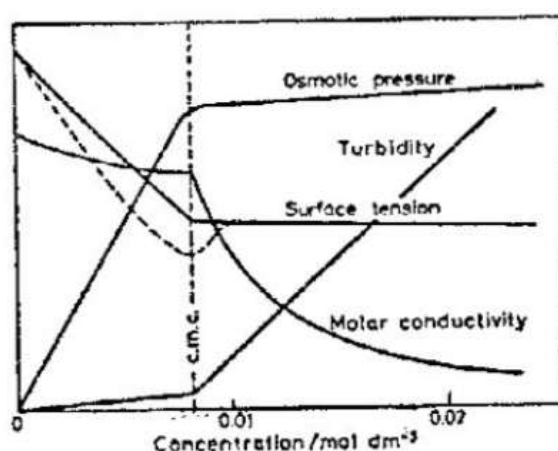
ชนิดของสารลดความตึงผิว
<p>แอนไอออนิก (Anionic)</p> <p>Soap (RCOO^-)</p> <p>Detergents:</p> <p>Alkyl sulfonate (RSO_3^-)</p> <p>Alkyl benzene sulfonates ($\text{RC}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$)</p> <p>Wetting agents: di-n-octyl sulfosuccinate (Aerosol OT)</p> <p>Emulsifiers: soaps, detergents</p> <p>Cations: Na^+, K^+, NH_4^+, triethanolammonium</p>
<p>แคตไอออนิก (Cationic)</p> <p>Detergents:</p> <p>Long chain quaternary amines:</p> <p>Alkyltrimethylammonium salts ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3$)</p> <p>Alkyldimethylbenzylammonium salts ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)</p> <p>Amine salts: sapamines</p> <p>Anions: Cl^-, Br^-, CH_3COO^- และ $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$</p>
<p>น็อนไอออนิก (Non-ionic)</p> <p>Detergents:</p> <p>Polyether esters ($\text{RCO}(\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_x \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)</p> <p>Alkyl arylpolyether alcohols ($\text{RC}_6\text{H}_5(\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_x [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$)</p> <p>Alkyl amides ($\text{RCON}[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_x\text{OH}$)</p> <p>Emulsifier and wetting agent: sorbitan esters (span)</p>
<p>แอมโฟไลติก (Ampholytic)</p> <p>Lime soap dispersing agent: Sulfobetaines ($\text{RCONH}[\text{CH}_2]_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3 \text{SO}_3^-$)</p>

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 167.

5.7 คุณสมบัติทางฟิสิกส์ของสารละลายของสารลดความตึงผิว

(Physical properties of surfactant solutions)

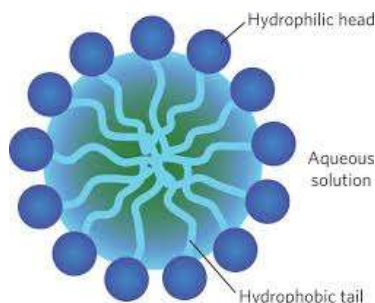
สารละลายของสารที่มีแอมฟิฟิลิกของพื้นผิวสูง ๆ จะมีคุณสมบัติทางฟิสิกส์ที่ไม่ปกติ สารละลายเจือจางของสารลดความตึงผิวจะมีคุณสมบัติเช่นเดียวกับตัวถูกละลายปกติ เช่น สารละลายของ สารลดความตึงผิวไอออนิก (ionic Surfactants) จะมีคุณสมบัติเป็นอิเล็กโทรไลต์ตามปกติ แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายมากขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลง ของคุณสมบัติทางฟิสิกส์ เช่น ความดันออสโมติก (Osmotic pressure) ความขุ่น (turbidity) ความนำไฟฟ้า (electrical conductance) และความตึงผิว ดังรูปที่ 5.11



รูปที่ 5.11 คุณสมบัติทางฟิสิกส์ของสารละลาย Sodium dodecyl sulphate ที่ 25 °C

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 168.

แมกเบน (McBain) ได้อธิบายว่าที่ความเข้มข้นค่าหนึ่ง ที่คุณสมบัติเหล่านี้เริ่มเปลี่ยนแปลงไป (คือจุดที่ความชันของเส้นกราฟต่างๆในรูปที่ 5.11 เริ่มเปลี่ยนแปลง) เนื่องจากการเกาะกลุ่มของ ไอออนของสารลดความตึงผิว ที่เรียกว่าไมเซลล์ (micelles) มีลักษณะดังรูปที่ 5.12



รูปที่ 5.12 ลักษณะของไมเซลล์รูปทรงกลม (Spherical micelle)

ที่มา : เว็บไซต์ <https://touchzy-sci.blogspot.com/2016/11/blog-post.html>

โซไฮโดรคาร์บอนไลโปฟิลิก (lipophilic hydrocarbon chains) จะชี้เข้าไปด้านใน และมีหมู่ไฮโดรฟิลิก (hydrophilic groups) สัมผัสกับตัวกลางที่เป็นน้ำ (aqueous medium) เรียกความเข้มข้นที่เกิดเป็นไมเซลล์ว่าความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ (critical micelle concentration, c.m.c.)

การเพิ่มพื้นที่ผิว โดยการเพิ่มโมเลกุลของสารลดความตึงผิวที่ผิวของสารละลายจะทำให้พลังงานกิบส์ของสารละลายลดลง ดังนั้นความตึงผิวของตัวทำละลาย เช่นน้ำจะลดลง

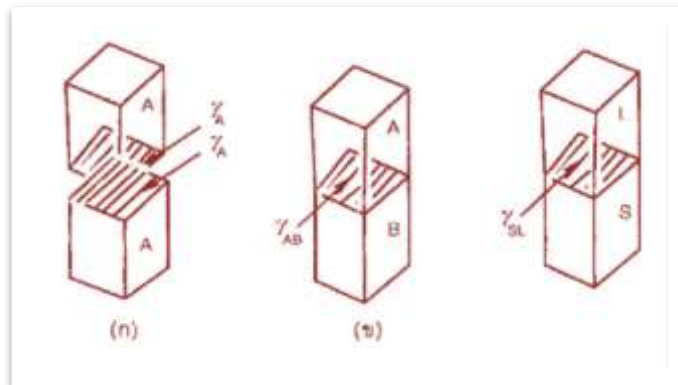
5.8 การแผ่กระจาย

(Spreading)

การยึดติดและความเชื่อมแน่น (Adhesion and Cohesion)

ถ้าคอลัมน์ของของเหลวมีพื้นที่หน้าตัดเท่ากับ 1 cm^2 ถูกดึงออกจากกันทำให้เกิดพื้นผิวสองผิวมีเนื้อที่ผิวละ 1 cm^2 ดังรูปที่ 5.13 (ก) เนื่องจากความตึงผิวเป็นงานที่ดำเนินการเพิ่มพื้นที่หนึ่งหน่วยงานที่ใช้ดึงคอลัมน์ของเหลวออกจากกันเรียกว่างานของการเชื่อมแน่น (work of cohesion), W_c แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของเหลวเรียกว่า แรงเชื่อมแน่น (cohesive forces) ดังนั้นงานของการเชื่อมแน่นมีค่าเป็นสองเท่า ของความตึงผิว ดังสมการต่อไปนี้

$$W_c = 2\gamma \quad (5.21)$$



รูป 5.13 (ก) เมื่อคอลัมน์ของของเหลว A ที่มีพื้นที่หน้าตัดเท่ากับ 1 cm^2 ถูกดึงออกจากกัน ทำให้

พลังงานพื้นผิวเพิ่มขึ้นเท่ากับ $2\gamma_A$ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นอีกสองระนาบ

ซึ่งหมายถึงงานของการเชื่อมแน่น

(ข) คอลัมน์ของของเหลวที่ไม่ละลายซึ่งกันและกัน พลังงานที่เปลี่ยนไปเมื่อของเหลวทั้งสอง

ชนิดถูกดึงออกเรียกว่างานของการยึดติด

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 168.

แต่ถ้าเป็นคอลัมน์ของของเหลวสองชนิดที่ไม่ละลายซึ่งกันและกันหรือละลายได้บ้างที่ระหว่างหน้ามีแรงระหว่างโมเลกุลต่างชนิดกัน เรียกว่าแรงยึดติด (adhesional forces)

ให้ γ_A เป็นพลังงานพื้นผิวของของเหลว A มีหน่วยเป็น ergs cm^{-2}

γ_B เป็นพลังงานพื้นผิวของของเหลว B มีหน่วยเป็น ergs cm^{-2}

γ_{AB} เป็นพลังงานระหว่างหน้าระหว่างของเหลว A กับ ของเหลว B ที่สัมผัสกัน

งานที่ใช้ในการแยกของเหลวทั้งสองออกจากกันจะต้านกับความตึงผิวระหว่างหน้า เรียกว่างานของการยึดติด (work of adhesional) นั่นคือจะมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานพื้นผิวต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่จาก γ_{AB} เป็น $\gamma_A + \gamma_B$ ergs

$$W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (5.22)$$

จากสมการ (5.22) จะเห็นว่างานของการยึดติดจะเพิ่มขึ้น เมื่อพลังงานระหว่างหน้า (Interface energy) ลดลง

ถ้าพลังงานระหว่างหน้ามีค่าเท่ากับศูนย์แสดงว่าของเหลวทั้งสองละลายซึ่งกันและกันได้ งานของการยึดติด (W_a) จะมีค่าเท่ากับงานของการเชื่อมแน่น (W_c) ของหนึ่งเฟส เราสามารถวัดความตึงผิวระหว่างหน้าได้ ดังนั้นจึงสามารถหาค่าของงานของการยึดติด (W_a) ระหว่างของเหลวต่างๆที่สัมผัสกับน้ำดังตารางที่ 5.5

ตารางที่ 5.5 ค่าของงานของการยึดติดของสารอินทรีย์ที่สัมผัสกับน้ำ

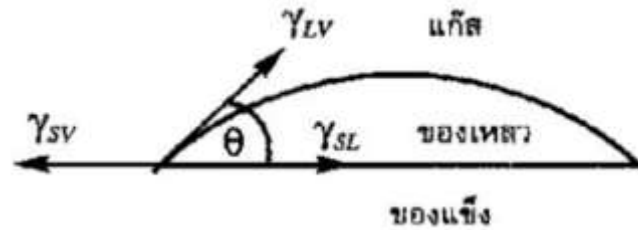
สาร	ergs cm^{-2}
พาราฟิน	36-48
อะโรแมติกไฮโดรคาร์บอน	63-67
แอสทิลเฮไลต์	66-81
เอสเทอร์	73-78
คีโตน	85-90
ไนทริล	85-90
แอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ	92-97
กรดไขมัน	90-100

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 170.

กรณีที่ของเหลว L สัมผัสกับของแข็ง S งานของการยึดติดในสมการ (5.22) มีค่าดังสมการต่อไปนี้

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (5.23)$$

แต่เนื่องจากไม่สามารถวัดค่า γ_{SV} และ γ_{SL} ได้โดยตรง จึงต้องเปลี่ยนให้อยู่ในพจน์ของคุณสมบัติอื่นของผิวแทน พิจารณารูป 5.14



รูปที่ 5.14 มุมสัมผัส (θ) ที่ระหว่างของสามเฟสคือแก๊ส ของเหลวและของแข็ง
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 170.

เมื่อหยดของเหลวลงบนผิวราบของของแข็ง ที่ภาวะสมดุลผิวของเหลวจะทำมุมกับผิวของของแข็งเท่ากับ θ ตามแนวสัมผัสจะมีแรงสามชนิดดังนี้ γ_{SV} เป็นความตึงผิวของของแข็งกับอากาศ γ_{SL} เป็นความตึงผิวระหว่างหน้า (interfacial tension) ระหว่างของแข็งกับของเหลวและ γ_{LV} เป็นความตึงผิวของของเหลวกับอากาศที่ทำมุมกับแรง γ_{SV} เท่ากับ θ เนื่องจากที่ภาวะสมดุลแรงกระทำในแนวขนานกับผิวของของแข็งจะเท่ากับ

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (5.24)$$

แทนค่า γ_{SV} ลงในสมการ (5.23) จะได้

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (5.25)$$

จากสมการ (5.25) แสดงว่าค่าของงานที่ใช้ในการยึดติดระหว่างของเหลวกับของแข็งขึ้นกับความตึงผิวของ ของเหลวกับมุมสัมผัส (θ)

เกณฑ์ของการแผ่กระจาย (Criteria for Spreading)

ถ้าหยดของเหลวชนิดหนึ่งลงบนผิวของเหลวอีกชนิดหนึ่งที่ไม่ผสมกันหรือผสมกันได้น้อยมาก ดังรูปที่ 5.15 หยดของเหลวจะกระจายบนผิวหรือยังคงเป็นสภาพของหยดอยู่ ขึ้นกับเทอมที่เรียกว่าสัมประสิทธิ์การแผ่กระจาย (spreading Coefficient)



รูปที่ 5.15 การแผ่กระจายของของเหลวบนของเหลวอีกชนิดหนึ่ง
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 171.

การเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ทั้งหมด

$$dG = dG^A + dG^{AB} + dG^B \quad (5.26)$$

ที่ T, P คงที่ การเปลี่ยนแปลงของพลังงานกิบส์พื้นผิวของระบบคือ

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A_A} \right) dA_A + \left(\frac{\partial G}{\partial A_{AB}} \right) dA_{AB} + \left(\frac{\partial G}{\partial A_B} \right) dA_B \quad (5.27)$$

$$dA_A = -dA_{AB} + dA_B \quad (5.28)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A_A} \right) = \gamma_A, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial A_B} \right) = \gamma_B, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial A_{AB}} \right) = \gamma_{AB} \quad (5.29)$$

แทนค่าของอนุพันธ์ย่อยด้วยพจน์ของ γ จากสมการ (5.29) ลงในสมการ (5.27) และแทนค่า dA_A ,

dA_B , dA_{AB} ด้วย dA_B จากสมการ (5.28) จะได้

$$dG = -\gamma_A dA_B + \gamma_B dA_B + \gamma_{AB} dA_B \quad (5.30)$$

ดิฟเฟอเรนเชียล สมการ (5.30) เทียบกับ dA_B แล้วคูณด้วย -1

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial A_B} \right) = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (5.31)$$

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial A_B} \right)_{\text{area}} \text{ คือการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ในการแผ่กระจายของฟิล์มของเหลว B}$$

เรียกว่าสัมประสิทธิ์การแผ่กระจายของ B บน A (S_{BA}) หรือนำสมการ (5.22) ลบด้วยสมการ (5.21)

$$\begin{aligned}
 S_{BA} &= W_a - W_c \\
 &= (\gamma_A + \gamma_B + \gamma_{AB}) - 2\gamma_B \\
 S_{BA} &= (\gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB})
 \end{aligned}
 \tag{5.32}$$

จากสมการ (5.32) ถ้า S_{BA} มีค่าเป็นบวก แสดงว่าค่าพลังงานกิ๊บส์ลดลง การกระจายของ B เกิดขึ้นเอง นั่นคือการแผ่กระจายจะเกิดขึ้น เมื่องานของการยึดติดมีค่ามากกว่างานของการเชื่อมแน่น ของของเหลวที่แผ่กระจาย เช่นเมื่อหยดน้ำมันลงบนผิวน้ำ แต่ถ้า S_{BA} มีค่าเป็นลบแสดงว่าเมื่อหยดของเหลว B บนผิวของเหลว A จะปรากฏว่า B ไม่กระจายบนผิว A เลย และ B ยังคงอยู่ในสภาพที่เป็นหยดเหมือนเดิม ตัวอย่างของเหลว B ที่หยดลงบนผิวน้ำแสดงในตารางที่ 5.6

ตารางที่ 5.6 ค่าสัมประสิทธิ์การแผ่กระจายของของเหลว B บนผิวน้ำที่ 20 °C

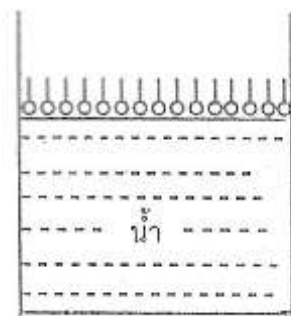
ของเหลว	S_{BA}	ของเหลว	S_{BA}
ไอโซเอมิลแอกอฮอลล์	44.0	เฮกเซน	3.4
กรดโอเลอิก	24.6	คาร์บอนไดซัลไฟด์	-8.2
เบนซีน	8.8	เมทิลีนคลอไรด์	-26.5
ทอลูอีน	6.8		

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 172.

5.9 แผ่นฟิล์มที่ไม่ละลายน้ำ

(Insoluble surface films)

ของเหลวที่ไม่ละลายน้ำเช่น กรดไขมันโซยาว (long-chain fatty acids) แอลกอฮอล์หรือสารที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล (C=O) หมู่ไซยาโน (C=N) สามารถแผ่กระจายบนผิวน้ำ ถ้ามีเนื้อที่มากพอจะเกิดเป็นฟิล์มที่ผิว (Surface film) ที่หนาเท่ากับความยาวของหนึ่งโมเลกุล โดยมีหมู่ชอบน้ำ -COOH หรือ OH ชี้ลงไปในเฟสที่เป็นน้ำและไฮโดรคาร์บอนที่ไม่ชอบน้ำชี้ขึ้นไปจากผิวน้ำดังรูปที่ 5.16 แผ่นฟิล์มชนิดชั้นเดียว (Monomolecular film) เป็นการดูดซับที่ผิวของของเหลว โดยที่โมเลกุลทั้งหมดมารวมกันเป็นหนึ่งชั้น (molecular layer) ที่ระหว่างหน้า



รูปที่ 5.16 แผ่นฟิล์มชนิดชั้นเดียวที่ไม่ละลายน้ำ (Insoluble surface films)

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 172.

แผ่นฟิล์มชนิดชั้นเดียวที่ไม่ละลายน้ำ (Insoluble monomolecular film) เป็นกรณีพิเศษของการดูดซับที่ผิวของของเหลวโดยที่ทุกโมเลกุลจะไปรวมกันอยู่ที่ระหว่างหน้า ทำให้ทราบความเข้มข้นของแผ่นฟิล์มไม่ละลายน้ำโดยตรงจากปริมาณของสารที่แผ่กระจายและพื้นที่ผิว จึงสามารถศึกษาเกี่ยวกับขนาด รูปร่าง และทิศทาง ของแต่ละโมเลกุลได้ จากการศึกษาคุณสมบัติของโมโนเลเยอร์

แผ่นฟิล์มที่พื้นผิวไม่ละลายน้ำ สามารถนำไปใช้ป้องกันการระเหยของแหล่งน้ำในบริเวณบริเวณแห้งแล้งได้ เช่น ซิทิลแอลกอฮอล์ (cetyl alcohol) ปริมาณ 1 oz. สามารถเกิดเป็นโมโนเลเยอร์ที่ผิวน้ำเท่ากับ 3 เอเคอร์

5.10 การทำให้เปียก

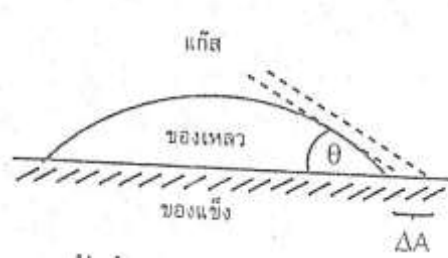
(Wetting)

การทำให้เปียก (wetting) เป็นเรื่องของการนำเคมีพื้นผิวไปประยุกต์ใช้ สิ่งสำคัญที่ใช้พิจารณาคือมุมสัมผัส (contact angles) ซึ่งปกติจะเป็นมุมสัมผัสระหว่างของเหลวกับของแข็ง มีเติมสารลดความตึงผิว (Surface active materials) เพื่อดูดซับ ที่ระหว่างหน้า ซึ่งจะช่วยให้ค่าความตึงผิวระหว่างหน้าเปลี่ยนไป

1) การทำให้เปียกตามปรากฏการณ์ของมุมสัมผัส

(Wetting as a contact angle phenomenon)

เมื่อหยดของเหลวลงบนของแข็ง จะสังเกตเห็นว่าผิวของแข็งจะไม่เปียก และของเหลวยังคงสภาพเป็นหยดที่มีมุมสัมผัสระหว่างเฟสของเหลวและของแข็ง (รูปที่ 5.17)



รูปที่ 5.17 มุมสัมผัสของหยดของเหลวบนผิวของแข็ง

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 173.

การเปลี่ยนแปลงของพลังงานกิบส์พื้นผิวเนื่องจากการเคลื่อนที่ของของเหลวทำให้พื้นที่ที่สัมผัสกับผิวของแข็งเพิ่มขึ้นเท่ากับ ΔA ซึ่งเท่ากับงานที่ใช้ในการทำให้พื้นที่ผิวของของแข็งลดลงและพื้นที่ผิวของของเหลวเพิ่มขึ้น

$$dG = \gamma_{SL} dA + \gamma_{LV} dA \cos \theta - \gamma_{SV}^{\circ} dA \quad (5.33)$$

γ_{SV}° คือความตึงผิวระหว่างของแข็งกับไอของของเหลวบริสุทธิ์ ที่ถูกดูดซับที่ความดันไออิ่มตัว

ที่สถานะสมดุล: $dG = 0$ (5.34)

จากสมการ (5.33) หารด้วย dA แล้วให้เท่ากับศูนย์จะได้

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV}^{\circ} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad (5.35)$$

สมการ (5.35) เรียกว่า สมการของยัง (Young's equation) จัดสมการใหม่เพื่อหาค่า $\cos \theta$ ดังนี้

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV}^{\circ} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (5.36)$$

จากนิยามของสัมประสิทธิ์การแผ่กระจาย (spreading coefficient) ในสมการ (5.32) ค่าสัมประสิทธิ์การแผ่กระจายของของเหลวบนผิวของแข็ง (S_{LS})

ให้ $A=S$ และ $B=L$

$$S_{LS} = \gamma_{SV}^{\circ} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (5.37)$$

ถ้า γ_{SL} และ γ_{LV} มีค่าน้อยมากจะได้ว่า $S_{LS} = \gamma_{SV}^{\circ}$ นั่นคือจะเกิดการ spread ขึ้น ซึ่งสามารถทำได้โดยการเติมสารลดความตึงผิวที่มีการดูดซับทั้งที่ระหว่างหน้าของของแข็งกับของเหลว และของเหลวกับอากาศ จะทำให้ความตึงผิวระหว่างหน้ามีค่าลดลง กรณีที่สารลดแรงตึงผิวไม่ระเหยได้ง่ายจะไม่มีผลต่อ γ_{SV}°

ผลิตภัณฑ์ที่เป็น ของเหลว หลายชนิด ที่ต้องสัมผัสกับ ผิวน้ำหรือ น้ำมัน หรือไข (wax) ได้ดี เช่น ยาฆ่าแมลงที่เป็นศัตรูของพืชจะต้องทำให้ผิวที่เป็นไขของใบไม้หรือส่วนของตัวแมลงเปียก น้ำหมักจะต้องทำให้กระดาษเปียกพอเหมาะ การกำจัดฝุ่นผงในเหมืองถ่านหิน ของเหลวจะต้องซึมผ่านผงฝุ่นได้ดี

การทำให้เปียก เกิดขึ้นได้โดยสารเติมแต่งที่เป็นสารลดความตึงผิว (Surfactant additives) ซึ่งจะปลดความตึงผิวของของเหลว (γ_{LV})

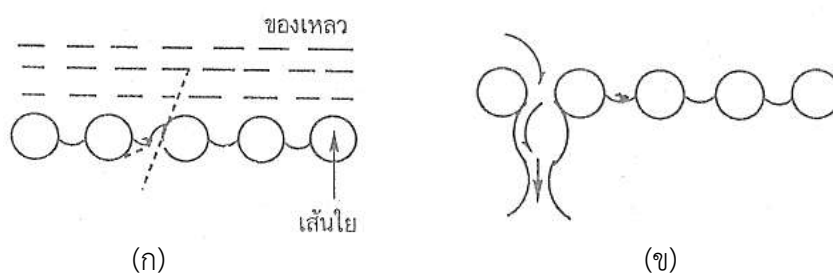
2) การทำให้เปียกตามปรากฏการณ์ ของหลอดรูเล็ก (Wetting as a capillary action phenomenon)

การขจัดสิ่งสกปรกในเนื้อผ้า นอกจากจะต้องคำนึงถึงมุมสัมผัสแล้ว ของเหลวต้องสามารถทะลุผ่านระหว่าง สิ่งสกปรกกับเส้นใยผ้า ซึ่งเปรียบเสมือนเป็นหลอดรูเล็ก โดยใช้หลักการของไหลขึ้นในหลอดรูเล็ก (capillary rise) ที่ว่าของเหลวจะไหลเข้าไปในหลอดรูเล็กได้เมื่อมีความแตกต่างของความดัน (ΔP) ซึ่งผลต่างความดันที่ผิวโค้งของของเหลว (ΔP) มีค่าตามสมการต่อไปนี้

$$(\Delta P) = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r} \quad (5.38)$$

3) การทำให้ไม่เปียกน้ำ (Water repellency)

หลักการจะตรงข้ามกับการทำให้เปียกคือค่าของมุมสัมผัสจะต้องมากที่สุดที่จะทำได้ เช่น พวกเส้นใย (fabrics) ที่ไม่ต้องการให้เปียกน้ำ อาศัยหลักของกิริยาหลอดรูเล็ก ผลต่างความดันที่ผิวโค้ง (ΔP) ตามสมการ (5.38) ΔP ต้องมีค่าเป็นลบมากๆ ทำให้ $0 > 90^\circ$ (negative capillary action) ของเหลวจะไม่ทะลุผ่านระหว่างเนื้อผ้า แต่ถ้า ΔP มีค่าบวกของเหลวจะซึมผ่านเนื้อผ้าได้ง่าย ดังรูปที่ 5.18 (ก) และ (ข)



รูปที่ 5.18 (ก) การไม่สามารถซึมผ่านของน้ำสู่เส้นใย ถ้า $0 > 90^\circ$

(ข) แต่ถ้า $0 < 90^\circ$ น้ำจะซึมเข้าไปตามเส้นใย

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 175.

หรือแทนค่า $\cos \theta$ จากสมการ (5.36) ลงในสมการ (5.38) จะได้ผลต่างความดันที่ผิวโค้งมีค่าดังนี้

$$(\Delta P) = \frac{2(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{r} \quad (5.39)$$

ΔP จะมีค่าลบเมื่อเทอมของ $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ มีค่าลบ หรือ γ_{sv} มีค่าน้อยมากๆ นั่นคือจะต้องลดความตึงผิวของของแข็งซึ่งทำได้โดยการเคลือบผิวของของแข็ง

สำหรับเส้นใยของผ้าสามารถทำให้ไม่เปียกน้ำ (Water-repellent) โดยการใส่สารลดความตึงผิวที่เป็นแคตไอออนิกโซ่ยาว (long-chain cationic surfactant) เช่น Stealamidomethylpyridinium chloride ($C_{17}H_{35}CONHCH_2N^+C_2H_5Cl^-$)

5.11 อิมัลชัน

(Emulsions)

อิมัลชันของน้ำมันในน้ำ และน้ำในน้ำมัน (Oil-in-water and water-in-oil emulsion)

อิมัลชันเป็นระบบสองเฟสที่มีเฟสหนึ่งกระจาย (disperse) ในลักษณะของหยดทรงกลมเล็กๆ ตัวอย่างของเทคโนโลยีของอิมัลชันได้แก่ ผลิตภัณฑ์อาหาร ยาน้ำ เครื่องสำอาง ยาฆ่าแมลง

อิมัลชันส่วนใหญ่จะประกอบด้วยเฟสของน้ำกับน้ำมัน ถ้าน้ำมันเป็นเฟสที่กระจาย (dispersed phase) และน้ำเป็นตัวกลางทำกระจาย (dispersion medium) เรียกว่าอิมัลชันของน้ำมันในน้ำ (oil-in-water (O/W) emulsion) ถ้าเฟสของน้ำเป็น เฟสที่กระจาย เรียกว่าอิมัลชันของน้ำในน้ำมัน ซึ่งจะเป็อิมัลชันแบบใดให้สังเกตจากลักษณะต่อไปนี้

1. โดยทั่วไปอิมัลชันของน้ำมันในน้ำ มีเนื้อเป็นครีม (cream) ส่วนอิมัลชันของน้ำในน้ำมันมีลักษณะเป็นไขมัน (grease)

2. อิมัลชันของน้ำมันในน้ำ จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าอิมัลชันของน้ำในน้ำมัน

การเตรียมอิมัลชัน ทำได้โดยการปั่นของเหลว การแยกชั้นอย่างรวดเร็ว เพื่อให้ได้อิมัลชันที่เสถียร เรียกว่าอิมัลซิฟายอิงเอเจนต์ หรืออิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) แบ่งออกเป็น 3 ชนิดคือ

- 1) สารที่มีแอกติวิตีของพื้นผิว (Surface-active material)
- 2) สารที่เกิดในธรรมชาติ (Naturally OCCuring materia)
- 3) ของแข็งที่บดละเอียด (Finally divided Solids)

การเตรียมอิมัลชัน ทำได้โดยการปั่นของเหลวทั้งสองคอมโพเนนต์ด้วยกัน จะเกิดการแยกชั้นอย่างรวดเร็ว เพื่อให้ได้อิมัลชันเสถียรจะต้องเติมคอมโพเนนต์ที่สามลงไป เรียกว่าอิมัลซิฟายอิงเอเจนต์ หรืออิมัลซิไฟเออร์ (emulsifying agent or emulsifier) แบ่งออกเป็น 3 ชนิดคือ

- 1) สารที่มีแอกติวิตีของพื้นผิว (Surface-active material)
- 2) สารที่เกิดในธรรมชาติ (Naturally occurring materials)

3) ของแข็งที่บดละเอียด (Finally divided Solids)

การทำให้อิมัลชันเสถียรจะต้องลดความตึงผิวระหว่างหน้า (Interfacial tension) เนื่องจาก $W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$ ซึ่งทำให้งานของการยึดติดเพิ่มขึ้นสารที่ลดแรงตึงผิวระหว่างหน้า เรียกว่า อิมัลซิฟายอิงเอเจนต์ โดยเกิดเป็นฟิล์มดูดซับรอบหยดเล็กๆที่กระจาย (dispersed droplets) การรวมกันเป็นหยดใหญ่ๆ

5.12 การทำให้เป็นฟอง

(Foams)

ฟอง (Foams) เป็นการกระจายของแก๊สในของเหลว การเติมสารที่เรียกว่าโฟมมิงเอเจนต์ (foaming agent) ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิมัลซิฟายอิงเอเจนต์ที่ดี เสถียรภาพของฟองขึ้นกับสองปัจจัย คือ แนวนอนที่ฟิล์มของเหลว (liquid films) จะบางลงและถูกทำลาย อีกปัจจัยคือการระเหย การแพร่ของแก๊ส ผ่านฟิล์มของเหลว

สารป้องกันการเกิดฟอง (antifoaming agents) จะป้องกันการเกิดฟองและทำลายฟองที่เกิดขึ้น เช่น พอลิเอไมด์ (polyamides) และ ซิลิโคน (silicones) ใช้เป็นตัวยับยั้งการเกิดฟอง (foam inhibitors) ในหม้อต้มน้ำ (water boiler)

ฟองสามารถทำลายได้ โดยการฉีดพ่นสารบางชนิดเพียงเล็กน้อย เช่น อีเธอร์ (ether) และ ออกทานอล (n-octanol) ซึ่งเป็นสารที่มีแอกติวิตีของพื้นผิวสูง จะไปเพิ่มความดันพื้นผิว (surface pressure) บนฟิล์มของเหลว (liquid film) และกระจายบนผิวแทนที่โฟมมิงเอเจนต์

5.13 การลอย

(Flotation)

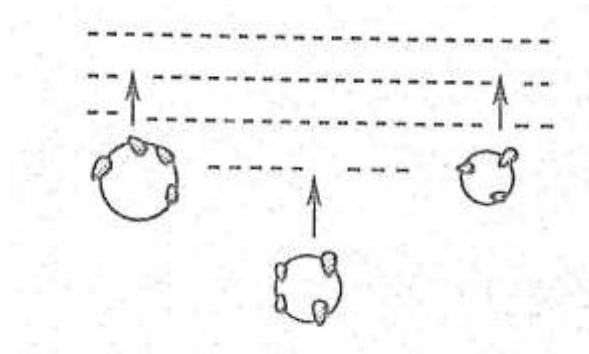
การลอย เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกวัตถุของแข็งชนิดต่างๆ ซึ่งใช้มากในอุตสาหกรรมเกี่ยวกับแร่ เพื่อแยกแร่ที่ต้องการออกจากสารที่ไม่ใช่แร่ (nonmineral containing material) เช่น แร่ निकел ทอง แคลไซต์ (calcite) ฟลูออไรต์ (fluorite) แบไรต์ (barite) หรือแบเรียมซัลเฟต ซีไลต์ (scheelite) หรือแคลเซียม ทังสเตต แมงกานีสคาร์บอเนตและออกไซด์ (manganese carbonate and oxides) เหล็กออกไซด์ (iron Oxides) กาแทนต (garnet) iron titanium Oxides ซิลิกา กับ ซิลิเกต ถ่านหิน แกรไฟต์ (graphite) กำมะถัน (Sulfur) และ Soluble salts เช่น ซิลิไท์ (sylvite) ซึ่งแยกออกมาโดยวิธีการลอย

วิธีการลอยที่ใช้เรียกว่าฟรอต โพลเทชัน (froth flotation) โดยการตีหรือ เป่าอากาศ (bubbling air) ลงไปในสารละลายของแร่ ที่ใส่สารบางชนิด ที่สามารถดูดซับบนฟองน้ำมัน (oily froth) จะจับวัตถุที่เป็นแร่ไว้แล้วตักฟองอากาศออกเพื่อเก็บแร่ที่ติดมา

5.14 บทบาทของมุมสัมผัสต่อการลอย

(The role of contact angle in flotation)

การแยกแร่โดยวิธีฟลอต โพลเทชัน อาศัยหลักที่ว่าแร่ชนิดต่างๆสามารถดูดซับสารลดความตึงผิวได้ต่างกัน เมื่อเป่าอากาศลงไปใ้ในสารแขวนลอยที่เป็นสินแร่ที่บดละเอียดในสารละลายของสารลดความตึงผิว แร่บางชนิดที่มีคุณสมบัติเป็นสารลดความตึงผิว เมื่อไปชนกับฟองอากาศจะเกาะบนฟองอากาศจะเกาะบนฟอง ดังรูปที่ 5.19 ฟองอากาศลอยขึ้นไปทีผิวสามารถตักออกได้



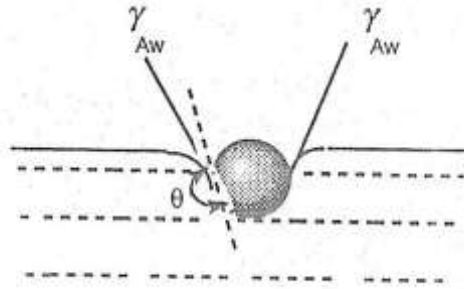
รูปที่ 5.19 การลอยแร่ด้วยฟองอากาศ

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรรถรรณ ศิริโชติ, 2549: 177.

วัตถุประสงค์จะลอยที่ผิวของเหลวได้ เมื่อแรงดึงขึ้นของบริเวณผิวสัมผัสระหว่างของเหลวกับของแข็ง (meniscus) รอบวัตถุจะต้องสมดุลกับน้ำหนักของวัตถุนั้น การลอยได้ของวัตถุของแข็งที่ผิวของเหลวขึ้นกับมุมสัมผัส (θ) ซึ่งสามารถปรับค่าได้โดยใช้สารลดความตึงผิวไขมัน เป็นต้น และสามารถควบคุมภาวะของการลอยได้

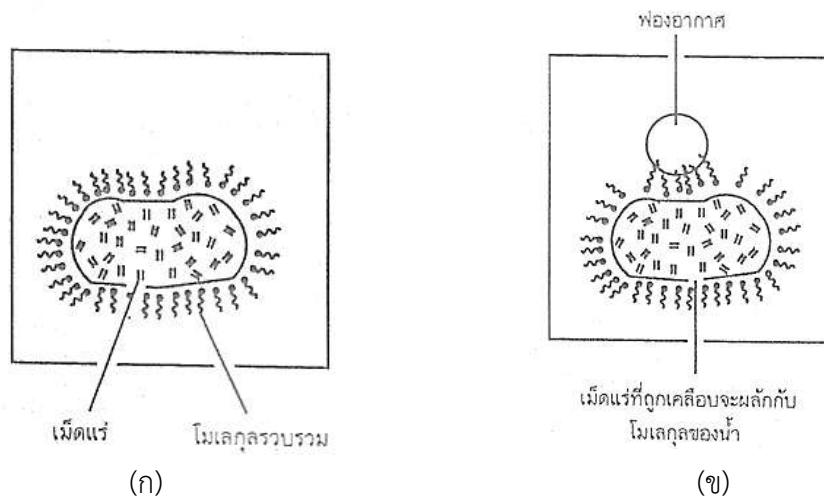
สินแร่หยาบ (crude ores) ซึ่งประกอบด้วยแร่ต่าง ๆ มากมาย จะมีแนวโน้มในการลอยที่ผิวน้ำต่างกัน การเติมสารเติมแต่ง สามารถปรับการลอยเพื่อใช้ในการแยกแร่ต่างๆ ออกจากกันได้ ซึ่งจะช่วยให้ทุนค่าใช้จ่ายในการขนส่งเศษแร่ที่มีคุณภาพต่ำ

หลังจากการขุดแร่ (mining) สินแร่หยาบ (crude Ore) ถูกบดให้ละเอียดในน้ำเกิดเป็น slurry มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 0.01 - 0.1mm และเติมตัวรวบรวมที่เป็นน้ำมัน (collector oil) ลงไประหว่างการบด Collector oil จะดูดซับที่ผิวของแร่โลหะ (รูปที่ 5.20) และจับฟองอากาศ ทำให้มุมสัมผัสระหว่าง solid liquid-air boundary



รูปที่ 5.20 วัตถุเล็กๆจะเกาะที่ฟองอากาศถูกยึดไว้ที่ระหว่างหน้าของเหลวกับอากาศซึ่งมีความตึงผิวเท่ากับ γ_{Aw}

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 178.



รูปที่ 5.21 เม็ดแร่ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลรวบรวม (collector oil) สามารถจับกับฟองอากาศ

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 178.

โมเลกุลของ collector oil เป็น แอมฟิฟิลิก (amphiphilic) ที่มีหมู่ที่มีขั้ว (polar groups) สามารถจับกับแร่โลหะได้ โดยส่วนหางไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon tail) ชี้ออกมาข้างนอก ทำให้ผิวของโลหะแร่ไม่ชอบน้ำ เกิดการผลักกับโมเลกุลของน้ำ แล้วจับกับฟองอากาศใต้น้ำ โลหะแร่จะถูกดึงให้ลอยขึ้นบนผิวน้ำพร้อมกับฟองอากาศ ดังรูปที่ 5.21

ตัวรวบรวม (collectors) ต่างชนิดกันจะเลือกจับแร่บางชนิดเท่านั้น จึงสามารถแยกแร่บริสุทธิ์ออกจากของผสมได้ พวกแซนเทตของสารอินทรีย์ (Organic xanthates) และไฮโอซัลเฟตใช้จับสินแร่ซัลไฟด์ (Sulphide ores) ส่วนกรดไขมันโซยาวใช้จับพวกแร่ออกไซด์และแร่คาร์บอนเนต

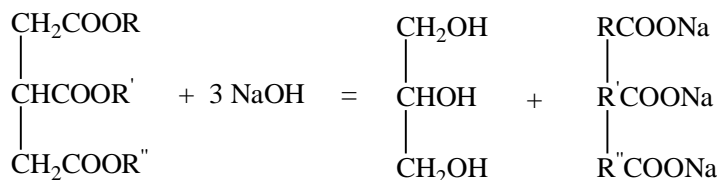
พวกโพนมิงเอเจนต์ (forming agent) เช่น crude cresol หรือ pine oil จะเติมลงไปเพื่อทำให้เกิดฟองอากาศ แร่โลหะจะจับแล้วลอยขึ้นผิวสามารถตักออกได้

แร่บางชนิดจะต้องผ่านขั้นตอนบางอย่างก่อนที่จะเติมสารแต่งคุณภาพ เช่น การแยกสังกะสีซัลไฟด์ (zinc sulphide) ก่อน Cu^{2+} จะถูกรีดิวซ์กลายเป็น Cu ไปจับบนผิวแร่หรือสำหรับการลอยแร่เฉพาะ บางอย่างจะต้องเติมดีเพรสเสนต์ (depressants) โซดาไนต์ไอออนเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการลอยของเฟอร์รัสซัลไฟด์ (ferrous sulphide) และสังกะสีซัลไฟด์ แต่ทำให้ตะกั่วซัลไฟด์ (lead sulphide) ลอยได้

5.15 การชำระล้าง

(Detergency)

การชำระล้าง เป็นการขจัดสิ่งสกปรกออกจากผิวของของแข็งโดยวิธีทางเคมี โดยการใช้สารลดความตึงผิว สบู่เป็นสารซักล้างชนิดหนึ่งประกอบด้วยเกลือของโซเดียม หรือโพแทสเซียมกับโซ่ยาวของกรดคาร์บอกซิลิก (long-chain carboxylic acids) ที่เป็นกรดไขมัน มีสูตรทั่วไปว่า RCOO^-Na^+ R คือโซ่ยาวของไฮโดรคาร์บอน เช่น โซเดียมสเตียเรต (sodium stearate), $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+)$; โซเดียมพาลมิเตต (sodium palmitate), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}^-\text{Na}^+$ เตรียมโดยขบวนการสะพอนนิฟิเคชัน (saponification) ของไขมัน และน้ำมันพืชที่โซ่ยาวของเอสเทอร์ (long chain esters) ที่เป็นไตรกลีเซอไรด์ (triglycerides) กับ NaOH หรือ KOH และให้กลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ (by-product) ดังสมการต่อไปนี้



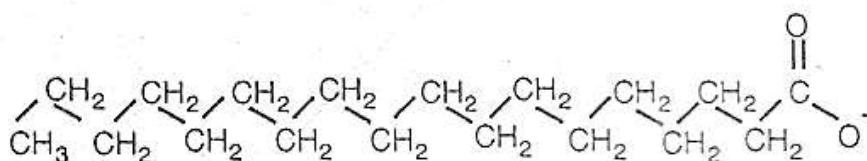
สบู่ของโพแทสเซียม (potassium Soap) จะอ่อน (Soft) และละลายในน้ำได้ดีกว่าสบู่ของโซเดียม (Sodium Soaps) สบู่ที่เตรียมจากกรดไขมันไม่อิ่มตัวจะอ่อน (Soft) กว่ากรดไขมันอิ่มตัว

5.16 การทำความสะอาดของสบู่

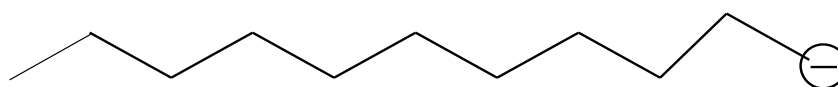
(The cleaning action of soaps)

สารลดความตึงผิวมีไอออนซึ่งมีลักษณะโครงสร้างดังนี้

1. ที่ปลายด้านหนึ่งมีประจุไฟฟ้าและดึงดูดกับโมเลกุลของน้ำอย่างแข็งแรง เรียกส่วนนี้ว่าหัว (head) ของไอออน เป็นส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic)
2. ส่วนปลายอีกด้านหนึ่งเป็นโซ่ยาวของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้วซึ่งไม่ถูกดึงดูดกับของน้ำ เรียกส่วนนี้ว่าหาง (tail) ของไอออนเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) แอนไอออนของสบู่มีสูตรโครงสร้าง ดังนี้



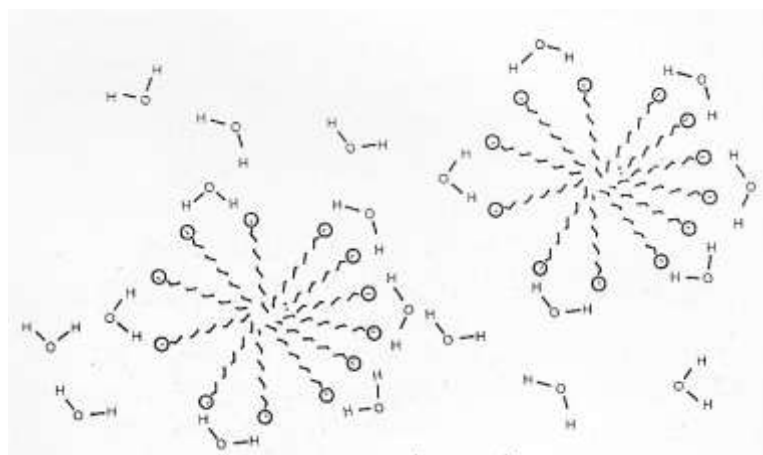
ไอออนเหล่านี้เขียนในลักษณะดังนี้แทน



หางไฮโดรคาร์บอน

หัวที่มีประจุไฟฟ้า

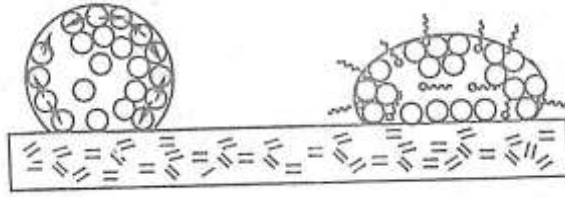
เนื่องจากหมู่ที่ไม่มีขั้วในแอนไอออนของสบู่มีขนาดใหญ่แต่สามารถละลายน้ำได้ โดยส่วนใหญ่ของหางไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้วจะเข้าไปยังจุดตรงกลางกลุ่ม (globule) ส่วนหัวที่มีประจุออกมาที่ผิวของแต่ละกลุ่มและสัมผัสกับน้ำดังรูปที่ 5.22 แอนไอออนกลุ่มเล็กๆเหล่านี้ จะแขวนลอยอยู่ในน้ำ สบู่ช่วยให้ขจัดสิ่งสกปรกด้วยน้ำดีขึ้น โดยลดความตึงผิวของน้ำ



รูปที่ 5.22 กลุ่มเล็กๆของแอนไอออนของสบู่ที่ละลายในน้ำ แต่ละกลุ่มมีประมาณ 100 แอนไอออน ซึ่งหันส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนเข้าไปข้างใน ส่วนหัว ที่มีประจุจะดึงดูดกับโมเลกุลของน้ำ ที่มา: ดัดแปลงจาก อรรธรณ ศิริโชติ, 2549: 180.

1. การทำให้ผิวสกปรกเปียกน้ำ (Wetting soiled surfaces)

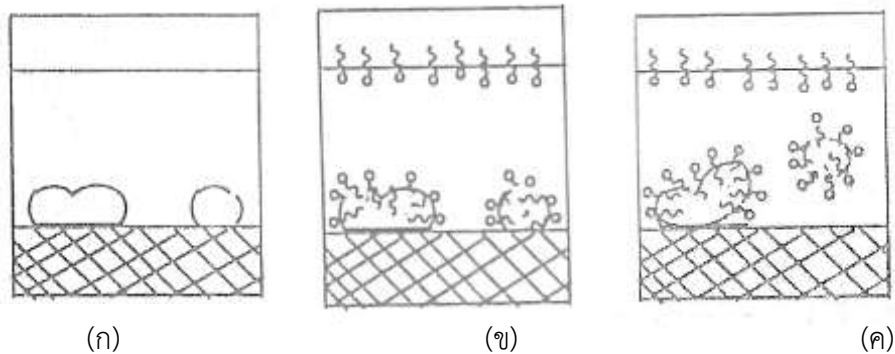
สบู่ทำให้น้ำสามารถกระจายบนผิวที่เป็นไขมันได้ เนื่องจากส่วนของไอออนจะผลักรบกวนโมเลกุลของน้ำ ทำให้บางไอออนไปอยู่ที่ผิวน้ำและทำลายพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของน้ำที่ผิวจึงลดความตึงผิวของน้ำ ดังรูปที่ 5.23



รูปที่ 5.23 สบู่ในหยดน้ำ ทำให้รูปร่างของหยดน้ำที่เป็นทรงกลมเปลี่ยนรูปทรงไป เนื่องจากโครงข่าย (network) ของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของน้ำที่ผิวถูกขัดขวาง
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 181.

2. การแยกย้ายสิ่งสกปรก (Dislodging dirt)

สบู่ช่วยขจัดไขมัน (grease) บนเนื้อผ้าได้โดยไอออนของสบู่จะไปล้อมรอบไขมันโดยส่วนหางที่เป็นไฮโดรคาร์บอนสัมผัสกับไขมันและประจุของส่วนหัวสัมผัสกับน้ำ เมื่อมีการปั่นในเครื่องซักผ้าจะทำให้ไขมันหลุดจากเนื้อผ้าแขวนลอยอยู่ในน้ำ ดังรูปที่ 5.24



รูปที่ 5.24 (ก) ไขมันที่ติดอยู่บนเนื้อผ้าไม่สามารถละลายน้ำได้

(ข) เมื่อละลายสบู่ลงไป แอนไอออนของสบู่จะไปล้อมรอบไขมัน เอาส่วนหัวที่มีประจุชี้เข้าหาโมเลกุลของน้ำ

(ค) ระหว่างการปั่นในเครื่องซักผ้า ไขมันจะหลุดออกจากเนื้อผ้า โดยถูกหุ้มด้วยกลุ่มโมเลกุล (globules) ของสบู่ ส่วนหัวของสบู่มีประจุจะดึงดูดกับโมเลกุลของน้ำ

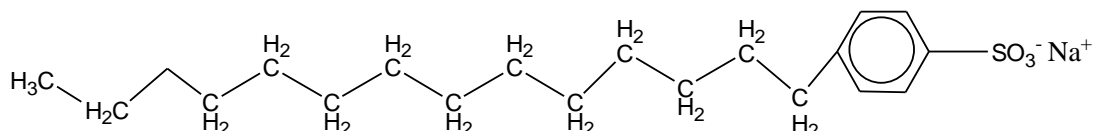
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 181.

สบู่มีข้อเสียสองข้อคือ

1. ใช้สบู่ได้ไม่ดีในสารละลายที่เป็นกรด (acids solutions) เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาได้เป็นกรดไขมัน (fatty acid) ที่ไม่ละลายน้ำ

2. สบู่จะเกิดตะกอนที่ไม่ละลายน้ำ (insoluble precipitates) กับ Ca^{2+} และ Mg^{2+} ในน้ำกระด้าง

การแก้ไขข้อเสียทำได้ โดยการเติมสารเติมแต่ง เช่น โซเดียมคาร์บอเนตฟอสเฟต ต่อมามีการใช้ผงซักฟอก (detergents) แทน ซึ่งไม่มีข้อเสียเหมือนสบู่ โดยการนำสารปิโตรเลียมมาทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก เกิดเป็นกรดซัลโฟนิก (sulfonic acid) เมื่อทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์จะได้ซัลโฟเนต (Sulfonate), RSO_3Na ผงซักฟอกสังเคราะห์ที่รู้จักมากที่สุดคือ แอลคิลเบนซิลซัลโฟเนต (alkyl benzene Sulfonates) มีสูตรโครงสร้างดังนี้



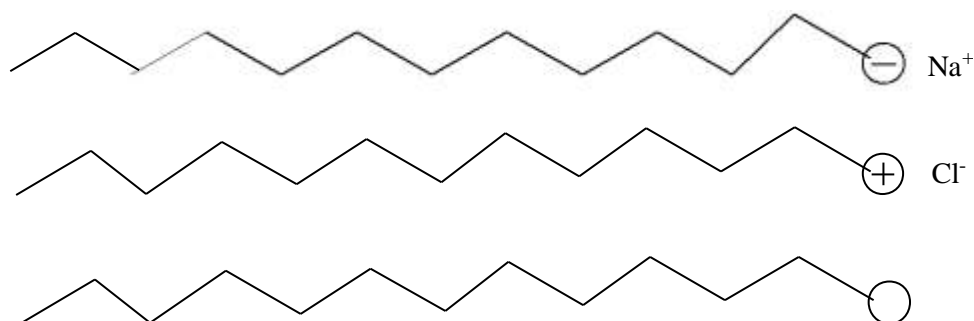
ผงซักฟอกแบ่งได้เป็น สามชนิดใหญ่ๆคือ แอนไอออนิก (anionic) แคตไอออนิก (cationic) และนอนไอออนิก (nonionic)

ผงซักฟอกแบบแอนไอออนิก (anionic detergent), MR^- เป็นแอนไอออนของผงซักฟอกสังเคราะห์ได้แก่ ซัลเฟตและซัลโฟเนต ดังแสดงในตารางที่ 5.4 เช่น โซเดียมโดเดคซิลเบนซิลซัลโฟเนต (Sodium dodecylbenzenesulfonate) โซเดียมลอริลซัลเฟต (Sodium lauryl sulfate) เป็นต้น ผงซักฟอกแบบแอนไอออนิกมักใช้เป็นผงซักฟอกสำหรับซักผ้า ใช้กับเครื่องล้างจาน ใช้ขจัดสิ่งสกปรกบนผิวแก้วและผิวกระเบื้องจีน

ผงซักฟอกแบบแคตไอออนิก (cationic detergent), RX, R^+ เป็นแคตไอออนของผงซักฟอก ดังแสดงในตารางที่ 5.4 พวกเกลือเอมีน เช่น สปามีนส์ (sapamines) ได้แก่ $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CH}_2\text{NHCOC}_{16}\text{H}_{33}]_2^+ \text{SO}_4^{2-}$; มักใช้ขจัดของสกปรกบนผิวที่เป็นพลาสติก และใช้ทำแชมพูสระผม

ผงซักฟอกแบบนอนไอออนิก (nonionic detergents) เป็นนอนอิเล็กโทรไลต์ ประกอบด้วยส่วนที่มีขั้วและไม่มีขั้ว ดังตัวอย่างแสดงในตารางที่ 5.4 พวกที่เป็นเอไมด์ (amides) เช่น $\text{RCON}(\text{OCH}_2)_x\text{OH}]_2$ ล้างน้ำออกง่ายซึ่งใช้เป็นผงซักฟอกสำหรับล้างรถยนต์

สูตรโครงสร้างอย่างง่ายของผงซักฟอกทั้งสามชนิดมีดังนี้



สบู่ และโซ่ตรงของซัลเฟต จะย่อยสลายในน้ำ (biodegradation) ได้ง่ายกว่าพวกอะโรมาติก (aromatic) และซัลเฟตแบบโซ่กิ่ง (branched chain detergents)

5.17 กลไกของการชำระล้าง (Mechanism of detergency)

สารซักฟอกที่ดีจะต้องมีคุณสมบัติต่อไปนี้

1. มีลักษณะที่ทำให้เปียกได้ดีเพื่อให้สารซักฟอกสัมผัสกับผิวที่จะทำการชำระล้าง
2. มีความสามารถที่จะขจัดสิ่งสกปรก (dirt) ลงไปอยู่ในของเหลวได้
3. มีความสามารถที่จะละลาย (solubilise) หรือกระจาย (disperse) สิ่งสกปรกที่ถูกขจัดแล้ว และป้องกันไม่ให้อสิ่งสกปรกเหล่านั้นกลับเข้ามาเกาะค้างที่ผิวสะอาดอีก

การเคลื่อนย้ายของสิ่งสกปรก (Dirt removal)

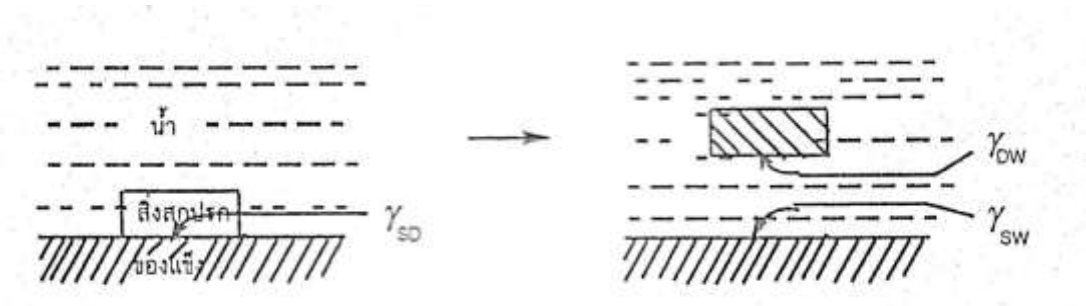
1) การขจัดสิ่งสกปรกที่เป็นของแข็ง (Solid dirt) เป็อนอยู่บนผิวของแข็ง พิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์พื้นผิว (Surface free energy change) ซึ่งเกิดจากงานของการยึดติดระหว่างสิ่งสกปรกกับผิวของแข็ง

$$W_{SD} = \gamma_{Dw} + \gamma_{sw} - \gamma_{SD} \quad (5.40)$$

เมื่อ γ_{Dw} คือความตึงผิวระหว่างสิ่งสกปรกกับน้ำ γ_{sw} เป็นความตึงผิวระหว่างของแข็งกับน้ำ และ

γ_{SD} เป็นความตึงผิวระหว่างของแข็งกับสิ่งสกปรก

การทำงานของสารชำระล้างคือไปลด γ_{Dw} และ γ_{sw} ซึ่งทำให้ W_{SD} หรือแรงยึดระหว่างสิ่งสกปรก (dirt particle) กับเนื้อผ้าลดลงสิ่งสกปรกหลุดออกไปจากผิวของแข็งได้ง่ายขึ้นเมื่อมีการปั่นหรือการเขย่า (mechanical agitation or shaking) ดังรูปที่ 5.25



รูปที่ 5.25 งานของการยึดติด (Work of adhesion) ระหว่างอนุภาคของ (dirt particle) กับผิวของแข็ง

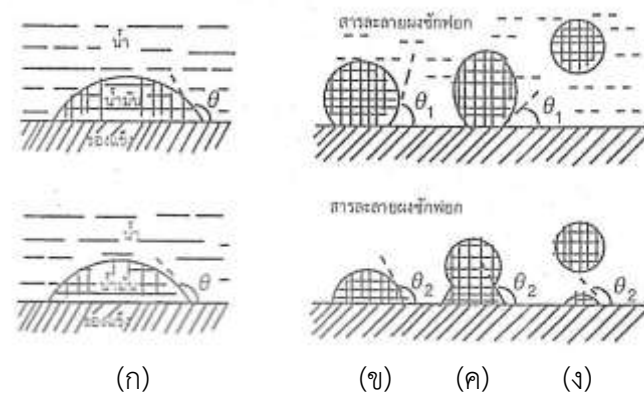
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 183.

2) ถ้าสิ่งสกปรกเป็นของไหล (fluid) เช่น น้ำมัน หรือไขมัน การขอพิจารณาจากค่ามุมสัมผัส โดยสารซักฟอกจะไปลดมุมสัมผัสที่ขอบเขตของของแข็ง - น้ำมัน-น้ำ (Solid-oil-water boundary) แบ่งเป็นสามกรณีดังนี้

1. ถ้า $\theta = 0$ แสดงว่าน้ำมันหลุดจากผิวของแข็งทันที

2. ถ้า $0^\circ < \theta < 90^\circ$ แสดงว่าน้ำมันจะหลุดจากผิวของของแข็ง ถ้ามีกระบวนการทางกล (mechanical process)

ค. ถ้า $0^\circ < \theta < 180^\circ$ แสดงว่าน้ำมันบางส่วนจะถูกขจัดออกไป โดยกระบวนการทางกล (mechanical process) แต่น้ำมันบางส่วนยังคงเกาะติดอยู่กับผิวของแข็ง โมเลกุลของสารลดความตึงผิว (Surface active molecule) ของผงซักฟอกจะจับอยู่ที่ผิวของเนื้อผ้าและจับกับไขมัน โดยส่วนของหมู่ที่ชอบน้ำเกิดแรงดึงดูดกับโมเลกุลของน้ำ และแรงผลักดันระหว่างไขมันกับเนื้อผ้า ทำให้แรงยึดระหว่างไขมันกับเนื้อผ้าอ่อนลงและหลุดออกไป เมื่อมีการปั่นหรือคนสารละลาย จากรูปที่ 5.26 ประกอบ



รูปที่ 5.26 การหลุดของของสกปรกไขมัน (Oily dirt) จากผิวของแข็งเกิดขึ้นตามลำดับดังนี้

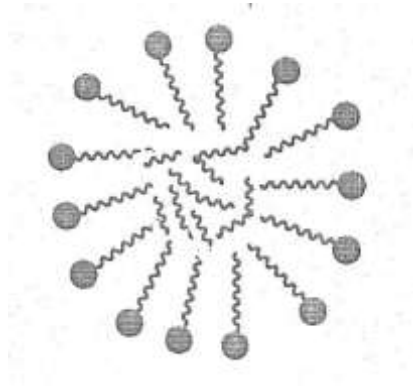
- (ก) ระบบของสับสเตรท/สิ่งสกปรก (Substrate/dirt System) ที่สัมผัสกับน้ำ
- (ข) กรณีภาพบน: ผงซักฟอกจะไปลดค่ามุมสัมผัสจน $0^\circ < \theta_1 < 90^\circ$ กรณีภาพล่าง: ผงซักฟอกจะไปลดค่ามุมสัมผัส แต่ $90^\circ < \theta_2 < 180^\circ$
- (ค) และ (ง) เป็นการหลุดของน้ำมันโดยทางกล (mechanical (hydraulic) detachment of oil droplets)

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 184.

การเกาะติดกันใหม่ของสิ่งสกปรก (Redeposition of dirt)

การกลับเข้าไปเกาะติดกับผิวสะอาดอีกสามารถป้องกันได้ โดยการสร้างประจุไฮเดรชันขวางกั้น (hydration barriers) ซึ่งเกิดขึ้นจากโมเลกุลของผงซักฟอกถูกดูดซับบนผิวสะอาดของ

ของแข็งและบนอนุภาคของสิ่งสกปรก เนื่องจากผิวของของอนุภาคของสิ่งสกปรก มีแนวโน้มที่จะมีประจุลบ เพราะแคตไอออนลูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำมากกว่าแอนไอออน ทำให้แอนไอออนถูกดูดซับที่ผิวของแข็งและอนุภาคของสกปรกได้มากกว่าแคตไอออน ดังนั้นพวกผงซักฟอกแบบแอนไอออนิก จึงมีประสิทธิภาพมากกว่าผงซักฟอกแบบแคตไอออนิก ผงซักฟอกที่ดีจะฟอร์มเป็นไมเซลล์ ซึ่งไปโซลูบไลซ์ (solubilize) พวกอนุภาคของสิ่งสกปรก ดังรูปที่ 5.27



รูปที่ 5.27 โซลูบิไลเซชัน (solubilisation) โดยส่วนของสารอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วจะเข้าไปอยู่ตรงกลางของไมเซลล์

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 185.

5.18 การดูดซับบนของแข็ง

(Adsorption on solids)

แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ผิวของของแข็งจะไม่สมดุลกันเช่นเดียวกับโมเลกุลหรือ ไอออนที่ผิวของเหลว การที่สารซึ่งมีความเข้มข้นหนึ่ง ถูกดึงดูดอยู่บนผิวของของแข็ง หรือของเหลวเรียกว่า การดูดซับ (adsorption) สารที่ถูกดูดซับที่ผิวเรียกว่าตัวถูกดูดซับ (adsorbate) และสารที่ทำหน้าที่ดูดซับเรียกว่าตัวดูดซับ (adsorbent)

การดูดกลืนต่างกับการดูดซับ คือในการดูดกลืนสารที่ถูกดูดกลืนจะผ่านทะลุผิวและกระจายไปทั่วทุกส่วนของเนื้อของของแข็งและของเหลว เช่นน้ำถูกดูดซึมด้วยฟองน้ำหรือน้ำถูกดูดด้วย anhydrous CaCl_2

การดูดซับสารที่ถูกดูดซับ จะไม่ผ่านทะลุเข้าไปในเนื้อของแข็ง หรือของเหลว เช่นกรดแอสติก (acetic acid) ในสารละลายหรือแก๊สต่างๆ จะถูกดูดซับโดยผงถ่าน ถ้าใส่ผงถ่านลงไปคนในสารละลายเจือจางของสีย้อม (dye) สีของสีย้อมจะจางลง ถ้าผ่านแก๊สที่ความดันต่ำค่าหนึ่งลงบนของแข็งที่มีขนาดเล็กๆ ความดันแก๊สจะลดลงแสดงว่าสีย้อมผ้าหรือแก๊สถูกดูดซับบนผิวของแข็ง ปริมาณสารที่ถูกดูดซับจะขึ้นกับอุณหภูมิ ธรรมชาติของตัวดูดซับ ธรรมชาติและรูปร่างของตัวถูกดูดซับ และความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับหรือความดันแก๊ส

5.19 ชนิดของการดูดซับ

(Types of adsorption)

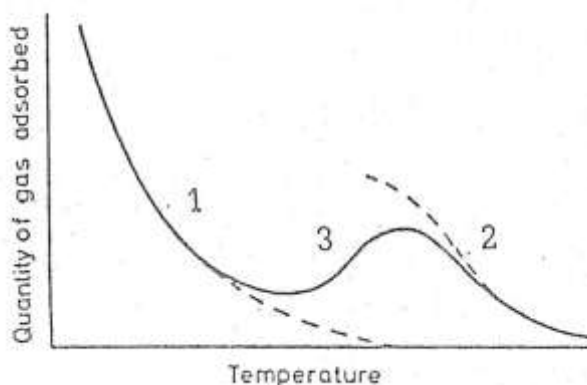
จากการศึกษาการดูดซับของแก๊สชนิดต่าง ๆ บนผิวของแข็ง พบว่าแรงที่ทำให้เกิดการดูดซับไม่เหมือนกันทุกกรณี การดูดซับแบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ

1. การดูดซับทางฟิสิกส์ (physical adsorption) หรือ การดูดซับวานเดอร์วาลส์ (van der Waals adsorption)

2. การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) การดูดซับทางฟิสิกส์ มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับเป็นแบบวานเดอร์วาลส์ และมีค่าความร้อนของการดูดซับ (heat of adsorption) ต่ำ ในช่วง 10,000 cal ต่อ 1 โมลของตัวถูกดูดซับ ได้แก่ การดูดซับของแก๊สชนิดต่างๆบนผิวน้ำ

ส่วนการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะทำปฏิกิริยากับผิวของแข็ง โดยมีการสร้างและทำลายพันธะ ค่าความร้อนของการดูดซับ อยู่ในช่วง 20,000-100,000 cal เช่นการดูดซับของ O_2 บนทั้งสแตน หรือ CO บนทั้งสแตน O_2 บน Ag Au และ Pt หรือ H_2 บน Ni

บางกรณีจะเป็นการดูดซับทางฟิสิกส์ (physical adsorption) ที่ความดันต่ำ และเป็น การดูดซับทางเคมีที่มีความดันต่ำสูง เช่น CO_2 ที่ถูกดูดซับบน γ -alumina ที่อุณหภูมิต่ำมักเกิดการดูดซับทางฟิสิกส์ เพราะให้ค่าความร้อนของการดูดซับที่ต่ำ แต่ที่อุณหภูมิสูงๆจะเกิดแต่การดูดซับทางเคมีดังรูปที่ 5.28 ตัวอย่างเช่น การดูดซับของ H_2 บน Ni



รูปที่ 5.28 กราฟ 1 แสดงการลดลงของการดูดซับทางฟิสิกส์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

กราฟ 2 แสดงการดูดซับทางเคมี

กราฟ 3 แสดงแทรนซิชันระหว่างการดูดซับทาง ฟิสิกส์กับการดูดซับทางเคมี ซึ่งมีอัตรา การเกิดซ้ำ

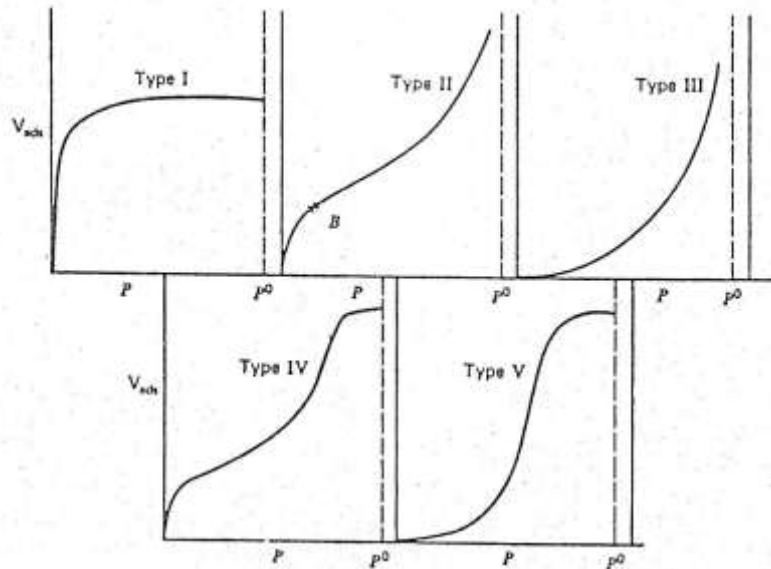
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 186.

5.20 ไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption isotherms)

ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่ผิวขึ้นกับอุณหภูมิ ธรรมชาติของตัวดูดซับ ความเข้มข้นหรือความดันแก๊ส ธรรมชาติและรูปร่างของตัวดูดซับ

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารที่ถูกดูดซับ และความดันแก๊ส หรือความเข้มข้นของสารที่ภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่เรียกว่า ไอโซเทอร์มของการดูดซับ (adsorption isotherm) ซึ่งมีทั้งหมด 5 ไอโซเทอร์ม ดังรูปที่ 5.29 I-V การดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นในไอโซเทอร์มแบบชนิดที่หนึ่ง (I) เท่านั้น ส่วนการดูดซับทางฟิสิกส์เกิดขึ้นทั้งห้าแบบ

ไอโซเทอร์มแบบชนิดที่หนึ่ง จะมีปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มความดัน และจะถูกดูดซับช้าลง เมื่อผิวถูกปกคลุมด้วย โมเลกุลของแก๊ส



รูปที่ 5.29 ชนิดของไอโซเทอร์มของการดูดซับ (P° = ความดันไออิ่มตัว)

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 187.

ไอโซเทอร์มแบบฟรอนลิช (Freundlich isotherm) ซึ่งให้ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารที่ถูกดูดซับกับความเข้มข้นของสารในสารละลายดังนี้

$$m = kc^{1/n} \quad (5.41)$$

m คือน้ำหนักกรัมของตัวดูดซับต่อ 1 g ของตัวดูดซับ

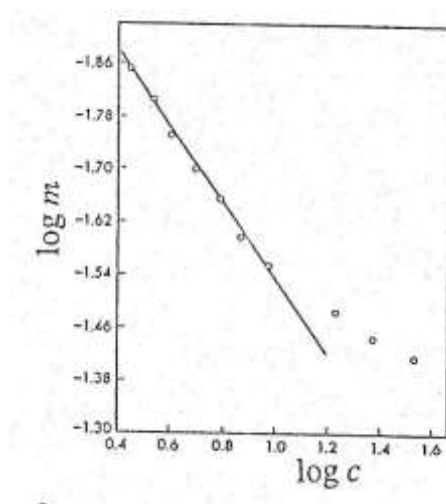
c คือความเข้มข้น

k, n คือค่าคงที่

ลอการิทึมของสมการ (5.41) คือ

$$\log m = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad (5.42)$$

เมื่อหา m เป็นฟังก์ชันกับ c เขียนกราฟระหว่าง $\log m$ กับ $\log c$ สามารถหา n และ k จากความชัน และจุดตัดตั้งรูปที่ 5.30 พบว่าไอโซเทอร์มฟรอนลิซจะใช้ไม่ได้ที่ความชื้นหรือความดันของตัวถูกดูดซับสูง



รูปที่ 5.30 ไอโซเทอร์มฟรอนลิซของการดูดซับของ N บนไมกา (mica) ที่ 90 K
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 187.

5.21 สมการการดูดซับแบบแลงมูเออร์

(The Langmuir adsorption equation)

ไอโซเทอร์มแบบแลงมูเออร์ ใช้อธิบายไอโซเทอร์มแบบชนิดที่หนึ่ง ที่สอดคล้องกับผลการทดลองได้ Irving Langmuir ให้สมมติฐานว่าแก๊สที่ถูกดูดซับบนผิว ของแข็งจะไม่สามารถเกิดมากกว่า 1 ชั้น หรือหนาเกินความยาวของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ

กระบวนการดูดซับสามารถเขียนในรูปของสมการเคมีดังนี้



- A คือตัวถูกดูดซับที่เป็นแก๊ส
- S คือส่วนของพื้นผิวที่ว่าง
- AS คือส่วนของพื้นผิวที่มีตัวถูกดูดซับ

k_a คือค่าคงที่อัตราของกระบวนการดูดซับ (adsorption process)

k_d คือค่าคงที่อัตราของกระบวนการหลุดออก (desorption process)

กระบวนการดูดซับ ประกอบด้วย การควบแน่นของโมเลกุลของแก๊สบนผิว และการระเหยของแก๊สที่ผิวหรือเป็นการดูดซับของของเหลวบนของแข็ง เมื่อเข้าสู่สมดุลโดยให้ θ แทนเศษส่วนของพื้นผิวที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ และ $1 - \theta$ เป็น เศษส่วนของพื้นผิวที่ว่าง

เนื่องจากการดูดซับจะเกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลชนกับพื้นผิวที่ว่าง ดังนั้นอัตราการดูดซับ (v_a) จึงแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของโมเลกุลของแก๊สหรือของเหลว และพื้นผิวที่ว่างเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$v_a = k_a [A](1 - \theta) \quad (5.44)$$

[A] แทนความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับถ้าเป็นสารละลายอาจมีหน่วยเป็นโมลาร์ เป็นต้น ในกรณีที่สารดูดซับเป็นแก๊สจะมีหน่วยเป็นความดันก็ได้

อัตราการหลุดออก (v_d) แปรผันโดยตรงกับ จำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับที่ผิว หรือพื้นที่ผิวหรือพื้นที่ผิวที่ถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลที่ถูกดูดซับ ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$v_d = k_d \theta \quad (5.45)$$

ที่ภาวะสมดุล: อัตราการดูดซับ = อัตราการหลุดออก

$$k_a [A](1 - \theta) = k_d \theta \quad (5.46)$$

จัดสมการใหม่ดังนี้

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{k_a}{k_d} [A] \quad (5.47)$$

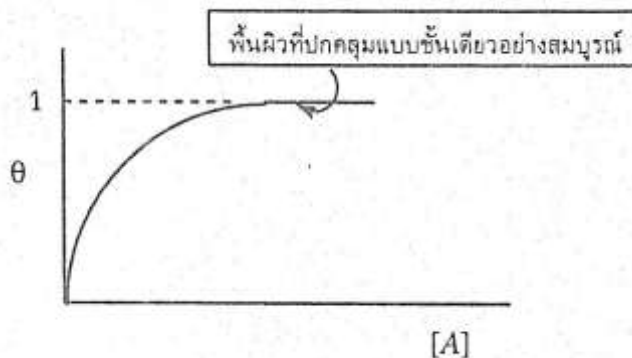
k_a / k_d คือค่าที่สมดุล K แทนลงในสมการ (5.45) จะได้

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = K[A] \quad (5.48)$$

จัดสมการ (5.48) ใหม่ ดังนี้

$$\theta = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (5.49)$$

สมการ (5.49) เรียกว่า ไอโซเทอร์มแบบแลงมิวเออร์ (Langmuir isotherm) เมื่อเขียนกราฟของ θ กับ $[A]$ จะมีลักษณะดังรูปที่ 5.31



รูป 5.31 กราฟของ θ กับ $[A]$ สำหรับไอโซเทอร์มของการดูดซับแบบแลงมิวเออร์
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 189.

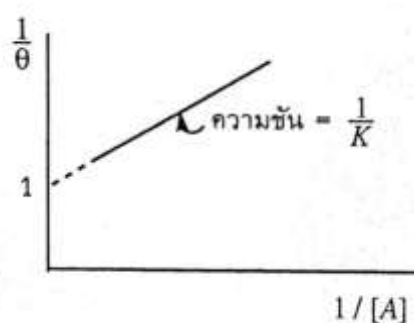
จากรูป 5.31 เมื่อ $[A]$ ต่ำๆ $1 \gg k[A]$ ทำให้ $1 + k[A] \approx 1$ ดังนั้น $\theta \approx K[A]$

เมื่อ $[A]$ สูงๆ: $k[A] \gg 1$ ทำให้ $1 + k[A] \approx k[A]$ ดังนั้น $\theta \approx 1$ นำสมการ (5.49) มากลับเศษเป็นส่วน ดังนี้

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{[A]} \quad (5.50)$$

ซึ่งทำให้การเขียนกราฟง่ายกว่าสมการ (5.49) คือเมื่อเขียนกราฟของ $\frac{1}{\theta}$ กับ $\frac{1}{[A]}$ จะได้กราฟ

เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $\frac{1}{K}$ และจุดตัดเท่ากับ 1 ดังแสดงในรูปที่ 5.32



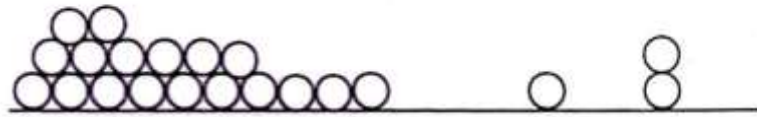
รูปที่ 5.32 กราฟของ $\frac{1}{\theta}$ กับ $\frac{1}{[A]}$

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 189.

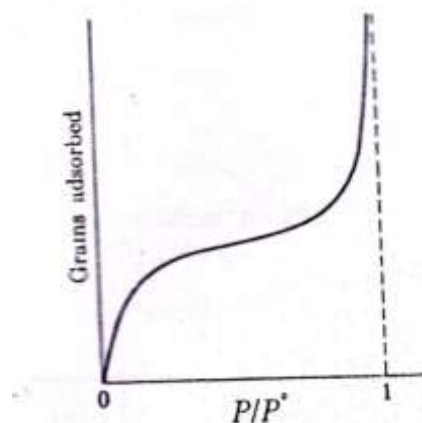
ในกระบวนการดูดซับ สมดุลของแก๊สที่ถูกดูดซับบนผิวของแข็งกับแก๊สที่มาสัมผัสบริเวณผิวของแข็ง จะขึ้นกับอุณหภูมิ และความดัน ซึ่งคล้ายกับสมดุลของปฏิกิริยาเคมีทั่วไป อุณหภูมิมีผลต่อกระบวนการดูดซับอย่างมาก การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ปริมาณการดูดซับของแก๊สลดลง เช่นที่ความดัน 600 mmHg ผงถ่าน 1g จะดูดซับ 45 cc ของ N_2 ที่ $-78^\circ C$ 20 cc ของ N_2 ที่ $-29^\circ C$ และ 10 cc ของ N_2 ที่ $0^\circ C$ ข้อมูลเหล่านี้สามารถอธิบายผ่านสมการแวนท์ฮอฟฟ์ ซึ่งแสดงว่าการดูดซับของแก๊สบนของแข็งเป็นกระบวนการคายความร้อน (exothermic process) ความร้อนที่คายออกมาเรียกว่า ความร้อนของการดูดซับ (heat of adsorption)

5.22 ไอโซเทอร์มของการดูดซับแบบ BET (BET adsorption isotherm)

Brunauer, Emmett และ Teller ได้ดัดแปลงไอโซเทอร์มแบบแลงมิวเออร์เพื่อใช้อธิบายการดูดซับแบบหลายชั้นตั้งแต่ II-V ในรูปที่ 5.29 (II-V) และเรียกสมการนั้นว่าสมการ BET ในการดูดซับแก๊สบนของแข็งที่เป็นแบบหลายชั้น (multilayer) คือเกิดขึ้นของโมเลกุลซ้อนกันหลายๆชั้น (molecular layer) ที่ผิวของแข็งดังรูปที่ 5.33



รูปที่ 5.33 (ก) การดูดซับแก๊สบนของแข็งที่เป็นแบบหลายชั้น
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 190.



รูปที่ 5.33 (ข) กราฟแสดงการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption)
ที่มา: ดัดแปลงจาก G.W. Castellan, 1971: 437.

Brunauer, Emmett และ Teller ได้แสดงการหาสมการสำหรับไอโซเทอร์มลักษณะนี้ไว้
ดังนี้

$$\frac{P}{V(P^\circ - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \frac{P}{P^\circ} \quad (5.51)$$

V - ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับที่ความดัน

V_m - ปริมาตรแก๊สที่ถูกดูดซับเมื่อผิวของแข็งถูกปกคลุมด้วยโมโนเลเยอร์ของแก๊สที่ถูกดูดซับ

P° - ความดันไออิ่มตัวของแก๊สที่ถูกดูดซับที่อุณหภูมิ T

C - ค่าคงที่ซึ่งมีค่าดังนี้

$$C = e^{(\Delta H_1 - \Delta H_L)/RT} \quad (5.52)$$

ΔH_1 - ความร้อนของการดูดซับ (heat of adsorption) ของชั้นแรกของแก๊สที่ถูกดูดซับ

ΔH_L - ความร้อนของการควบแน่นของแก๊สกลายเป็นของเหลว

จากสมการ (5.51) เขียนกราฟระหว่าง $\frac{P}{V(P^\circ - P)}$ กับ $\frac{P}{P^\circ}$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ

$\frac{C-1}{V_m C}$ และมีจุดตัดเท่ากับ $\frac{1}{V_m C}$ ประโยชน์ของสมการ BET (สมการ (5.51)) คือนอกจากจะหาค่า

V_m ซึ่งเป็นปริมาตรของแก๊สเมื่อเกิดเป็น monolayer แล้วยังสามารถใช้คำนวณค่า ΔH_1 (ความร้อนของการดูดซับ) ผ่านสมการ (5.42) โดย C หาจากการทดลอง ΔH_L , เปิดหาข้อมูลได้

จากรูป 5.29 ไอโซเทอร์มแบบที่ II เกิดขึ้นเมื่อ $\Delta H > \Delta H_L$, ส่วนไอโซเทอร์ม แบบที่ III $\Delta H < \Delta H_L$ และไอโซเทอร์มแบบที่ IV และ แบบที่ V นอกจากมีการดูดซับของแก๊สแบบหลายชั้นแล้ว ยังมีการควบแน่นของแก๊สกลายเป็นของเหลวในรู (pores) หรือท่อเล็กๆของตัวดูดซับด้วย ถ้า $\Delta H > \Delta H_L$ จะเป็นไอโซเทอร์มแบบที่ IV แต่ถ้า $\Delta H < \Delta H_L$ จะเป็นไอโซเทอร์มแบบที่ V

สรุป

ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นหลายชนิดสามารถใช้เคมีพื้นผิวอธิบายได้ เช่น การเกิดฟอง อากาศในสารละลายของสบู่ การลอยของเรื่อใบ เปิดลอยน้ำได้ เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถนำเคมีพื้นผิวไปประยุกต์ใช้ในเรื่องของ อิมัลชัน (emulsification) การชำระล้าง (detergency) การลอย (flotation) การทำให้เป็นฟอง (foaming) รวมกัน การป้องกันการระเหยของน้ำจากแหล่งน้ำต่าง ๆ ในเขตแห้งแล้ง

โดยความตึงผิว เป็นคุณสมบัติของของเหลวที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของเหลว ความตึงผิว ได้จากแรงที่ใช้ดึงฟิล์มสบู่ที่ซึ่งบนโครงสร้างลวดสี่เหลี่ยมพื้นผ้า โดยสมการหาความตึงผิวมีแรงที่กระทำต่อหนึ่งหน่วยความยาวของฟิล์มของของเหลว เพื่อต้านแรงดึงหรืองานที่ดำเนินการเพิ่มขึ้นของ

$$\text{พื้นที่ผิว 1 หน่วย ดังนี้ } \gamma = \frac{F}{2l} \quad \text{และ} \quad \gamma = \frac{W}{\Delta A}$$

ความตึงผิวระหว่างหน้า เป็นแรงที่กระทำที่ระหว่างหน้า (interface) ระหว่างของเหลวสองชนิดซึ่งไม่ผสมกัน หรือผสมกันได้เพียงเล็กน้อย มีค่าความตึงผิวระหว่างหน้า (γ_{AB}) จะมีค่าอยู่ระหว่างค่าความตึงผิวของของเหลวทั้งสองชนิด การวัดความตึงผิวของของเหลวและความตึงผิวระหว่างหน้ามีหลายวิธี เช่น วิธีของการไหลขึ้นในหลอดรูเล็ก วิธีซึ่งน้ำหนักของหยดของเหลววิธีใช้มาตรความตึง เป็นต้น โดยผลของอุณหภูมิต่อความตึงผิว ค่าความตึงผิวของของเหลวลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และจะเท่ากับศูนย์ที่อุณหภูมิวิกฤติเนื่องจากที่อุณหภูมินี้ไม่มีการแยกของผิวระหว่างของเหลวกับแก๊ส โดย Ramsay และ Shields หาความสัมพันธ์ของความตึงผิวของของเหลวกับอุณหภูมิดังนี้

$$\gamma(M/\rho)^{2/3} = k(T_c - T - 6) \quad \text{เนื่องจากสมการของ Ramsay และ Shields ยังมีข้อเสีย}$$

$$\text{อยู่ Katayama จึงได้ดัดแปลงสมการเสียใหม่ดังนี้ } \gamma \left(\frac{M}{\rho_l - \rho_v} \right)^{2/3} = k(T_c - T)$$

การเติมตัวถูกละลาย (solute) ลงในตัวทำละลายบริสุทธิ์ อาจจะไปลดหรือเพิ่ม ความตึงผิวขึ้นกับความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่ผิว (Surface layer) หรือความเข้มข้น ในสารละลายว่าค่าใดจะมากกว่ากัน โดยที่การที่สารเหล่านี้มาดูดซับอย่างมากที่ผิวหรือระหว่างหน้าแบบชั้นเดียว เรียกว่าชั้นโมโนโมเลกุล หรือ โมโนเลเยอร์ จะทำให้ของเหลว มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ความตึงผิวของของเหลวจึงลดลง เรียกสารเหล่านี้ว่าสารลดความตึงผิว (Surfactants) ซึ่งมีแอกติวิตีของพื้นผิวทำให้คุณสมบัติของของเหลวเปลี่ยนไปคือ ทำให้ความตึงผิวของของเหลวลดลง โดยโมเลกุลของสารลดความตึงผิวจะประกอบด้วย ส่วนขั้วและส่วนไม่มีขั้ว (polar and nonpolar parts) ได้แก่ ไฮโดรคาร์บอนฟลูออโรคาร์บอน ส่วนที่ไม่มีขั้ว ได้แก่ หมู่ฟังก์ชันของอินทรีย์เคมี

สารละลายของสารที่มีแอกติวิตีของพื้นผิวสูง ๆ จะมีคุณสมบัติทางฟิสิกส์ที่ไม่ปกติ สารลดความตึงผิวไอออนิก (ionic Surfactants) จะมีคุณสมบัติเป็นอิเล็กโทรไลต์ตามปกติ แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายมากขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของคุณสมบัติทางฟิสิกส์ เช่น ความดันออสโมติก (Osmotic pressure) ความขุ่น (turbidity) ความนำไฟฟ้า (electrical conductance) และความตึงผิว โดยแมกเบน (McBain) ได้อธิบายว่า ที่ความเข้มข้นค่าหนึ่ง ที่คุณสมบัติเหล่านี้เริ่ม

เปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากการเกาะกลุ่มของไอออนของสารลดความตึงผิว ที่เรียกว่าไมเซลล์ (micelles) โดยโซ่ไฮโดรคาร์บอนไลโปฟิลิก (lipophilic hydrocarbon chains) จะเข้าไปด้านใน และมีหมู่ไฮโดรฟิลิก (hydrophilic groups) สัมผัสกับตัวกลางที่เป็นน้ำ (aqueous medium) เรียก ความเข้มข้นที่เกิดเป็นไมเซลล์ว่า ความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ และการเพิ่มพื้นที่ผิว โดยการเพิ่ม โมเลกุลของสารลดความตึงผิวที่ผิวของสารละลายจะทำให้พลังงานกิบส์ของสารละลายลดลง

การแผ่กระจาย (Spreading) จากการยึดติดและความเชื่อมแน่น (Adhesion and Cohesion) ของ คอลัมน์ของของเหลวมีความตึงผิวเป็นงานที่ต้านการเพิ่มพื้นที่หนึ่งหน่วย งานที่ใช้ดึงคอลัมน์ของเหลว ออกจากกันเรียกว่างานของการเชื่อมแน่น (work of cohesion, W_c) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ของเหลว เรียกว่าแรงเชื่อมแน่น (cohesional forces) โดยค่าของงานที่ใช้ในการยึดติดระหว่าง ของเหลวกับของแข็งขึ้นกับความตึงผิวของ ของเหลวกับมุมสัมผัส (θ) ดังสมการดังนี้

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta)$$

ถ้าหยดของเหลวจะกระจายบนผิวหรือยังคงเป็นสภาพของหยดอยู่ ขึ้นกับเทอมที่เรียกว่า สัมประสิทธิ์การแผ่กระจาย) มีสมการดังนี้ $S_{BA} = (\gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB})$ โดยถ้า S_{BA} มีค่าเป็นบวก แสดงว่าค่าพลังงานกิบส์ลดลง การกระจายของ B เกิดขึ้นเอง

แผ่นฟิล์มที่พื้นผิวไม่ละลายน้ำ สามารถนำไปใช้ป้องกันการระเหยของแหล่งน้ำในบริเวณ บริเวณแห้งแล้งได้ เช่นซิทิลแอลกอฮอล์ (cetyl alcohol) ปริมาณ 1 oz. สามารถเกิดเป็นโมโนเลเยอร์ที่ผิวน้ำเท่ากับ 3 เอเคอร์

การทำให้เปียก (wetting) พิจารณาที่มุมสัมผัส (contact angles) ซึ่งปรกติจะเป็นมุมสัมผัสระหว่างของเหลวกับของแข็ง มีเติมสารลดความตึงผิว (Surface active materials) เพื่อดูดซับที่ระหว่างหน้า ซึ่งจะทำให้ค่าความตึงผิวระหว่างหน้า เปลี่ยนไป โดยการทำให้เปียก (Wetting action) เกิดขึ้นได้โดยสารเติมแต่งที่เป็นสารลด ความตึงผิว (Surfactant additives) ซึ่งจะปลด ความตึงผิวของของเหลว ซึ่งมีหลายแบบเช่น การทำให้เปียกตามปรากฏการณ์ ของหลอดรูเล็ก ใช้หลักของการไหลขึ้นในหลอดรูเล็ก (capillary rise) ที่ว่าของเหลวจะไหลเข้าไป ในหลอดรูเล็กได้เมื่อมี ความแตกต่างของความดัน (ΔP) ซึ่งผลต่างความดันที่ผิวโค้งของ ของเหลว (ΔP) มีค่าตามสมการ

ต่อไปนี้ (ΔP) = $\frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r}$ ส่วนการทำให้ไม่เปียกน้ำ (Water repellency) ใช้หลักการตรงข้ามกับ

การทำให้เปียกคือค่าของมุมสัมผัสจะต้องมากที่สุดที่จะทำได้ และผลต่างความดันที่ผิวโค้ง (ΔP) มีสมการดังนี้ (ΔP) = $\frac{2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{r}$ โดย ΔP จะมีค่าลบเมื่อเทอมของ $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ มีค่าลบ หรือ

γ_{SV} มีค่าน้อยมากๆ นั่นคือจะต้องลดความตึงผิวของของแข็งซึ่งทำได้โดยการเคลือบผิวของของแข็ง

อิมัลชันเป็นระบบสองเฟสที่มีเฟสหนึ่งกระจาย (disperse) ในลักษณะของหยดทรงกลมเล็กๆ การทำให้อิมัลชันเสถียรจะต้องลดความตึงผิวระหว่างหน้า (Interfacial tension) เนื่องจาก $W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$ ซึ่งทำให้งานของการยึดติดเพิ่มขึ้น สารที่ลดแรงตึงผิว ระหว่างหน้าเรียกว่า อิมัลซิฟายอิงเอเจนต์ (emulsifying agent) โดยเกิดเป็นฟิล์มดูดซับรอบหยดเล็กๆที่กระจาย

(dispersed droplets) การรวมกันเป็นหยดใหญ่ๆ ฟอง (Foams) เป็นการกระจายของแก๊สในของเหลว การเติมสารที่เรียกว่า โฟมมิงเอเจนต์ (foaming agent) ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิมัลซิฟายอิงเอเจนต์ที่ดี เสถียรภาพของฟองขึ้นกับสองปัจจัย คือแรงดันที่ฟิล์มของเหลว (liquid films) จะบางลงและถูกทำลาย อีกปัจจัยคือ การระเหย การแพร่ของแก๊สผ่านฟิล์มของเหลว การลอยที่ช้า เรียกว่าฟรอต ฟลอยเทชัน (froth flotation) โดยการตีหรือ เป่าอากาศ (bubbling air) ลงไปในสารละลายของแร่ ที่ใส่สารบางชนิด ที่สามารถดูดซับบนฟองน้ำมัน (oily froth) จะจับวัตถุที่เป็นแร่ไว้ แล้วตักฟองอากาศออกเพื่อเก็บแร่ที่ติดมา โดยใช้หลักการโมเลกุลของ collector oil เป็น แอมฟิฟิลิก (amphiphilic) ที่มีหมู่ที่มีขั้ว (polar groups) สามารถจับกับแร่โลหะได้ โดยส่วนหางไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon tail) ชี้ออกมาข้างนอก ทำให้ผิวของโลหะแร่ไม่ชอบน้ำ เกิดการผลัดกับโมเลกุลของน้ำ แล้วจับกับฟองอากาศได้น้ำ โลหะแร่จะถูกดึงให้ลอยขึ้นบนผิวน้ำพร้อมกับฟองอากาศ

การดูดซับจะดูผลในลักษณะของไอโซเทอร์ม โดยไอโซเทอร์มที่ใช้กันโดยทั่วไปคือ ไอโซเทอร์มแบบฟรอนลิช (Freundlich isotherm) ซึ่งให้ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารที่ถูกดูดซับกับความเข้มข้นของสารในสารละลายดังนี้ $m = kc^{1/n}$

ไอโซเทอร์มแบบแลงมิวเออร์ ใช้อธิบายแก๊สที่ถูกดูดซับบนผิวของแข็งจะไม่สามารถเกิดมากกว่า 1 ชั้น หรือหนาเกินความยาวของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ สมการดังนี้
$$\theta = \frac{K[A]}{1 + K[A]}$$

ไอโซเทอร์มของการดูดซับแบบ BET ดัดแปลงไอโซเทอร์มแบบแลงมิวเออร์เพื่อใช้อธิบายการดูดซับแบบหลายชั้นตั้งแต่ II-V ในรูปที่ 5.29 (II-V) และเรียกสมการนั้นว่าสมการ BET สมการดังนี้
$$c = e^{(\Delta H_1 - \Delta H_L)/RT}$$

แบบฝึกหัด

ค่าคงที่

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$$

$$0 \text{ }^{\circ}\text{C} = 273.15 \text{ K}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\pi = 3.142$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$$

1. จงพื้นที่ผิวของทองคำที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมมีปริมาตรเท่ากับ 1.0 cm^3
2. จงคำนวณพื้นที่ผิวของทองคำที่อยู่ในลักษณะการกระจายของคอลลอยด์ มีปริมาตรทั้งหมด 1.0 cm^3 ลักษณะของคอลลอยด์เป็นทรงกลม มีรัศมีเท่ากับ 300 \AA
3. น้ำมีปริมาตรหนึ่งลูกบาศก์เซนติเมตร ถูกทำให้เป็นหยดน้ำเล็กๆที่รัศมีเท่ากับ 10^{-5} cm ถ้าน้ำมีความตึงผิวเท่ากับ $72.8 \text{ dyne cm}^{-1}$ จงคำนวณพลังงานกิบส์พื้นผิว (G^s) ของหยดน้ำ
4. จงคำนวณงานต่ำสุดที่ใช้ในการเพิ่มพื้นที่ผิวของน้ำจาก 2.0 เป็น 5.0 cm^2 ที่อุณหภูมิ $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ กำหนดความตึงผิวของน้ำมีค่าเท่ากับ 73 dyne cm^{-1} ที่อุณหภูมิ $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$
5. ค่าความตึงผิวของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ มีดังนี้
 $\gamma(\text{CH}_3\text{OH}) = 22.61 \text{ dyne cm}^{-1}$
 $\gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2.275 \text{ N m}^{-1}$
 และ $\gamma(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH}) = 23.78 \text{ mJ m}^{-2}$
 แอลกอฮอล์ชนิดใดมีค่าความตึงผิวที่สูงที่สุด ($1 \text{ dyne} = 10^{-5} \text{ N}$)
6. จงคำนวณงานที่ต้องใช้ในการทำให้น้ำจำนวน 1 โมล ที่อุณหภูมิ $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ กลายเป็นหยดทรงกลม (spherical droplets) ที่มีรัศมีเท่ากับ 1 cm กำหนดให้ที่อุณหภูมิ $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0.998 \text{ g cm}^{-3}$, $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 72.75 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$
7. หลอดรูเล็กมีรัศมีเท่ากับ 0.105 mm จุ่มลงในของเหลวที่มีความหนาแน่น เท่ากับ 0.800 g cm^{-3} ของเหลวไหลขึ้นไปในหลอดสูงเท่ากับ 6.25 cm จงคำนวณความตึงผิวของของเหลว

8. โปรตมีความหนาแน่นเท่ากับ 13.5 g cm^{-3} และความตึงผิวเท่ากับ 480 dyne cm^{-1} เมื่อนำหลอดรูเล็กที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 1 mm มาจุ่มลงในโปรตจะเกิดการกดต่ำของหลอดรูเล็ก (capillary depression) ต่ำจากผิวโปรตภายนอกหลอดรูเล็ก เป็นระยะทางเท่าไร ถ้ามุมสัมผัส (θ) ที่ผิวโปรตในหลอดเท่ากับ 180°

เอกสารอ้างอิง

- นภดล ไชยคา. สูดจิต สงวนเรื่องและคณะ. (2548). **เคมีทั่วไปเล่ม 3**. กรุงเทพฯ ฯ: วี.เจ.พรีนติ้ง.
ปรีชา พหลเทพ. (2547). กรุงเทพฯ ฯ: **เคมีฟิสิกส์ 2**. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย
รามคำแหง.
- สุจิต สงวนเรื่องและคณะ. (2548). **เคมีทั่วไปเล่ม 3**. กรุงเทพฯ ฯ: วี.เจ.พรีนติ้ง.
สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. (2547). **คู่มือครูสาระการเรียนรู้พื้นฐาน และ
เพิ่มเติม เคมีเล่ม 3**. กรุงเทพฯ ฯ: โรงพิมพ์คุรุสภา.
- สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. (2547). **เคมีเล่ม 3**. กรุงเทพฯ ฯ: โรงพิมพ์คุรุ
สภา.
- อรวรรณ ศิริโชติ. (2549). **เคมีเชิงฟิสิกส์เบื้องต้น**. สงขลา: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- A.W. Adamson. (1986). **A Textbook of Physical Chemistry**. 3rd ed. Academic Press,
Inc. Orlando Florida.
- A.W. Adamson. (1986). **Physical Chemistry of Surface**. 4th ed. John Wiley & Sons, Inc.
New York.
- D. J. Shaw, (1980). **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**, 3rd ed.
Butterworth & Co (publishers) Ltd. London
- G.W. Castellan. (1971). **Physical chemistry**. 2nd ed. Addison-Wesley Publishing
Company, Inc. Reading Massachusetts.
- P W Atkins. (1996). **Physical chemistry**. 5th ed. Oxford University Press. New York.
- P W Atkins; Julio De Paula. (2014). **Atkins' Physical chemistry**. Oxford New York,
Oxford University Press.