

บทที่ 2

การศึกษาข้อมูลเบื้องต้น

2.1 แรงยึดติดระหว่างอนุภาค (Adhesion Force between Particles) ⁽¹⁾

แรงยึดติดระหว่างอนุภาคทำให้เกิดการรวมตัวกันของอนุภาคซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค แรงยึดติดมีผลมาจากพลังงานพื้นผิวและปัจจัยหลายประการ โดยงานที่เกิดขึ้นระหว่างพื้นผิวจะเกิดในสองลักษณะคือ

- งานเนื่องจากการติดกันของอนุภาคชนิดเดียวกัน (Work of Cohesion, W_{11}) คืองานที่ใช้ในการแยกผิวอนุภาคชนิดเดียวกัน 2 อนุภาคที่ผิวสัมผัสกัน
- งานเนื่องจากการติดกันของอนุภาคต่างชนิดกัน (Work of Adhesion, W_{12}) คืองานที่ใช้ในการแยกผิวอนุภาคต่างชนิดกัน 2 อนุภาคที่ผิวสัมผัสกัน

ซึ่งหน่วยของพลังงานของพื้นผิว คือ J/m^2 หรือ erg/m^2 ($1 J/m^2 = 10^7 erg/m^2$)

แรงยึดติดระหว่างอนุภาค (Adhesion force between particles) ประกอบด้วยแรงชนิดต่างๆดังนี้

2.1.1 แรงไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic Force หรือ Coulomb Force)

แรงไฟฟ้าสถิตย์เป็นแรงระหว่างอนุภาคที่มีค่าน้อยที่สุด เมื่อเทียบกับแรงประเภทอื่นๆ ซึ่งอนุภาคที่อยู่ใกล้กันมากมีค่าศักย์ทางไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic Potential, U) ที่ต่างกันจะเกิดแรงดึงดูดกัน (F_E) โดยแรงไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างอนุภาคทรงกลม 2 อนุภาคที่มีรัศมี r เป็นไปตามสมการที่ 2.1

$$F_E = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \pi U^2 r}{2a} \quad (2.1)$$

- | | | |
|-------|--------------|------------------------------------|
| เมื่อ | U | = ค่าศักย์ทางไฟฟ้า |
| | ϵ_r | = ค่า Dielectric constant ของวัสดุ |
| | ϵ_0 | = ค่า Permittivity ของสุญญากาศ |
| | a | = ระยะระหว่างผิวสัมผัส |
| | r | = ระยะระหว่างอนุภาค |

สำหรับวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า (Ideal Insulators) แรงยึดติดระหว่างอนุภาคเป็นไปตามสมการที่ 2.2

$$F_E = \frac{\pi \phi_1 \phi_2 d^3}{4 \epsilon_0 [1 + (a/d)]^2} \quad (2.2)$$

เมื่อ d = เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคทรงกลม
 a = ระยะระหว่างอนุภาค
 ϕ_1, ϕ_2 = ความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิว

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าแรงไฟฟ้าสถิตย์ มีอิทธิพลต่อพฤติกรรมของอนุภาคที่อยู่ใกล้กันและเป็นสิ่งสำคัญในการพิจารณาการเกาะตัวกันของผงอนุภาค

2.1.2 แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Force)

แรงแวนเดอร์วาลส์เป็นแรงดึงดูดโดยทั่วไปในธรรมชาติ ซึ่งเป็นแรงที่เกิดขึ้นเมื่ออนุภาคอยู่ใกล้กันมาก และมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเข้าใกล้ศูนย์เมื่ออนุภาคแยกห่างออกจากกัน เป็นแรงที่เกิดขึ้นระหว่างประจุไฟฟ้าสองขั้วโดยการเปลี่ยนแปลงกลุ่มหมอกอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอม

ทฤษฎีของเฮมาเกอร์ (Hamaker's Theory) สามารถคำนวณหาแรงแวนเดอร์วาลส์ดังสมการที่ 2.3

$$F_v = \frac{h \omega d}{16 \pi z^2} \quad (2.3)$$

เมื่อ F_v = แรงแวนเดอร์วาลส์ที่เกิดขึ้นระหว่างอนุภาค
 $h \omega$ = ค่าคงที่ของแวนเดอร์วาลส์ (Lifshitz - Van der Waals constant)
 d = รัศมีของอนุภาคทรงกลม
 Z = ระยะระหว่างอนุภาค

2.1.3 แรงเชื่อมติดของแข็ง (Solid Bridge Force)

แรงเชื่อมติดของแข็งเป็นแรงที่เกิดขึ้นจากการยึดติดกันระหว่างอนุภาค เนื่องจากกระบวนการต่างๆที่มีผลให้เกิดการยึดติด เช่น การระเหยของตัวทำละลายจะทำให้เกิด Salt bridge การเกิดการผนึกกันเป็นบางส่วน (Partial sintering) เนื่องจากอุณหภูมิสูงมาก เกิดการหลอมติดกันที่จุดสัมผัส การเกิดพันธะทางเคมี หรือการใช้สารอินทรีย์เป็นตัวประสานจะทำให้เกิดความแข็งแรงของการยึดติดระหว่างอนุภาค

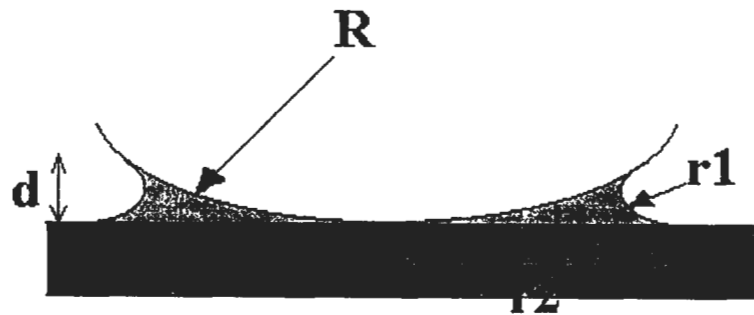
2.1.4 แรงเชื่อมติดของเหลว (Liquid Bridge หรือ Capillary Force)

แรงเชื่อมติดของเหลวหรือแรงแคปิลลารี เป็นผลทำให้เกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนของอนุภาค เกิดแรงเกาะติดกัน (Binding Force) ขึ้นกับปัจจัยต่างๆ เช่น กระบวนการในการขึ้นรูปและ อุณหภูมิของบรรยากาศ การเกาะติดกันด้วยของเหลวทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปร่างของอนุภาค

แรงแคปิลลารีสามารถอธิบายด้วยสมการดังต่อไปนี้⁽²⁾

2.1.4.1 สมการของเคลวิน (Kelvin Equation)

แรงแคปิลลารีที่เกิดขึ้นระหว่างผิวอนุภาคที่มีของเหลวมาเกาะติดอยู่ในที่นี้เป็นความชื้นในบรรยากาศ จะทำให้เกิดของเหลวเกาะบนผิวอนุภาคลักษณะเป็นคอคอดระหว่างผิวสัมผัสของอนุภาค ของเหลวจะเกิดจากการควบแน่นเนื่องจากความชื้นในบรรยากาศ



รูปที่ 2.1 แคปิลลารีบนผิวอนุภาคจากสมการของเคลวินและลาปลาซ

จากรูปที่ 2.1 จะได้ความสัมพันธ์ของรัศมีส่วนเว้าของแคปิลลารี ดังสมการที่ 2.4

$$r_1 = \frac{-V_M \gamma}{N_A k T \ln(\psi)} \quad (2.4)$$

เมื่อ r_1 = รัศมีส่วนเว้าของ แคปิลลารี

T = อุณหภูมิ

k = ค่าคงที่ของ Boltzmann

θ = มุมสัมผัส

N_A = เลขอาโวกาโดร

$d = 2r_1 \cos\theta$ เมื่อ r_2 เล็กมากๆ

ψ = ค่าความชื้นสัมพัทธ์

V_M = ปริมาตรของน้ำจำนวนหนึ่ง โมล

γ = แรงตึงผิวของน้ำ

r_2 = รัศมีของคอคอด

2.1.4.2 สมการของลาปลาซ (Laplace Equation)

แรงแคปิลลารีในสมการของลาปลาซจะต่างกับสมการของแคลวิน โดยไม่มีผลเนื่องจากความชื้นสัมพัทธ์มาเกี่ยวข้องในสมการด้วย ความดันในส่วนเว้าของของเหลวที่เกาะอยู่ระหว่างผิวของอนุภาคและพื้นผิวราบที่ทำให้เกิดการยึดติดของอนุภาค ขึ้นกับแรงตึงผิวของอนุภาค

$$P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \approx \frac{\gamma}{r_1} \quad (2.5)$$

เมื่อ $r_1 \ll r_2$

ซึ่งความดันนี้จะเป็นตัวดึงผิวที่สัมผัสกันให้ยึดติดกัน โดยกระทำบนพื้นที่ A ดังรูป 2.1

เมื่อ $A = 2\pi R d$ โดยที่ $d = 2r_1 \cos\theta$

P = ความดันในส่วนเว้าของของเหลว

r_1 = รัศมีส่วนเว้าของ แคปิลลารี

r_2 = รัศมีของคอคอด

γ = แรงตึงผิวของน้ำ

แรงยึดติดระหว่างอนุภาค (Adhesion Force, F_{ad}) ตามสมการของลาปลาซคำนวณจากค่าความดัน (P) ในสมการ 2.5 คูณกับพื้นที่ที่เกิดการสัมผัสกับอนุภาค (A) จาก

$$F_{ad} = P \cdot A \quad (2.6)$$

สำหรับการยึดติดระหว่างอนุภาคทรงกลมกับอนุภาคทรงกลม

$$F_{ad} / R = 4\pi\gamma \cos(\theta) \quad (2.7)$$

สำหรับการยึดติดระหว่างอนุภาคทรงกลมกับพื้นผิวราบ

$$F_{ad} / R = 2\pi\gamma \cos(\theta) \quad (2.8)$$

เมื่อ θ เป็นมุมสัมผัสของของเหลว ซึ่งสมการของลาปลาซนี้ค่าของแรงดันของของเหลว และ แรงยึดติดจะไม่ขึ้นกับค่าความชื้นสัมพัทธ์ แต่จะขึ้นกับแรงตึงผิวที่เกิดกับอนุภาค เมื่อแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นทำให้แรงยึดติดระหว่างอนุภาคเพิ่มขึ้นด้วย

2.1.5 แบบจำลองแรงยึดระหว่างผิวสัมผัสของอนุภาค

แบบเคอร์จากิน อธิบายแรงระหว่างอนุภาคทรงกลม 2 อนุภาค โดยกำหนดให้อนุภาคทั้งสองติดกันแล้วทำการแยกอนุภาคออกจากกัน ทำการวัดแรงที่เกิดขึ้นจากการแยกอนุภาคทั้งสองออกจากกัน สำหรับอนุภาคทรงกลมแรงยึดติด ($F_{adhesion}$) จะมีความสัมพันธ์กับงานของการยึดติด โดยความสัมพันธ์ดังสมการที่ 2.9

$$F_{adhesion} = 2\pi \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) W_{123} \quad (2.9)$$

โดยที่

$$W_{132} = \gamma_{13} + \gamma_{23} \quad (2.10)$$

เมื่อ

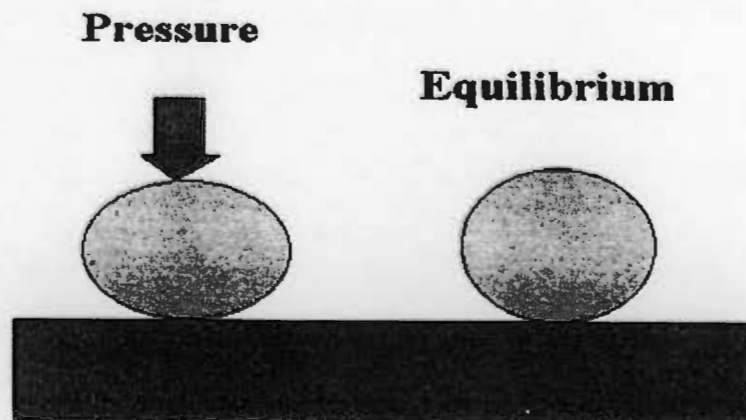
R_1, R_2 คือ รัศมีของอนุภาคทรงกลมที่ 1 และ 2

W_{132} คือ งานที่เกิดขึ้นระหว่างอนุภาค 2 อนุภาค

γ_{13} คือ แรงตึงผิวระหว่างอนุภาคที่ 1 กับสิ่งแวดล้อม

γ_{23} คือ แรงตึงผิวระหว่างอนุภาคที่ 2 กับสิ่งแวดล้อม

แบบเอิร์ทเชียน อธิบายถึงอนุภาคทรงกลมบนพื้นผิวราบ เมื่อกดอนุภาคทรงกลมบนพื้นผิวราบ โดยสมมติว่าไม่มีแรงตึงผิวหรือแรงตึงผิวมีค่าน้อยมาก ($\gamma = 0$) จะเกิดแรงต้านทานการยึดหยุ่นของผิวทรงกลมเนื่องจากการกดอนุภาค ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การวัดความต้านทานการยึดหยุ่นของผิวทรงกลมเนื่องจากการกด (ซ้าย) เมื่อเทียบกับตำแหน่งสมดุล (ขวา)

แรงต้านทาน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคและพื้นผิวราบเท่ากับ

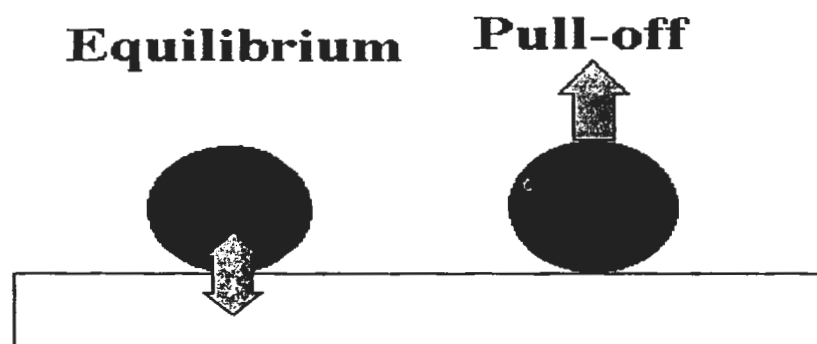
$$F_{Hertz} = \frac{Ka^3}{R} \quad (2.11)$$

โดยที่

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left[\left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} \right) + \left(\frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \right] \quad (2.12)$$

- เมื่อ F_{Hertz} = แรงต้านที่กระทำกับอนุภาคบนพื้นผิว
 R = รัศมีของอนุภาคทรงกลม
 a = รัศมีของพื้นผิวสัมผัส
 K = Reduced Elastic Modulus
 E = ค่าโมดูลัสยืดหยุ่น
 ν = ค่าสัดส่วนปัวซอง (Poisson Ratio)

แบบเตอร์จากิน มุลเลอร์ และโทโปรอฟ (DMT Model; Derjaguin, Muller, Toporov) ได้ใช้งานที่เกิดจากการยึดติดระหว่างอนุภาคในแบบจำลองของ DMT คำนวณหาแรงที่เกิดจากการดึงอนุภาคทรงกลมบนพื้นผิวราบโดยอนุภาคไม่มีการเปลี่ยนรูปมีการยึดติดกันน้อยและรัศมีส่วนโค้งของผิวสัมผัสเล็กมาก ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การทดลองวัดแรงดึงอนุภาคบนพื้นผิวราบ (ขวา) เมื่อเทียบกับตำแหน่งสมมูล (ซ้าย)

ณ จุดสัมผัส แรงรวม (F_{total}) เท่ากับแรงยึดติดหักล้างกับแรงดันที่ได้จากแบบจำลองของเฮิร์ตเซียน ดังสมการที่ 2.13 และ 2.14

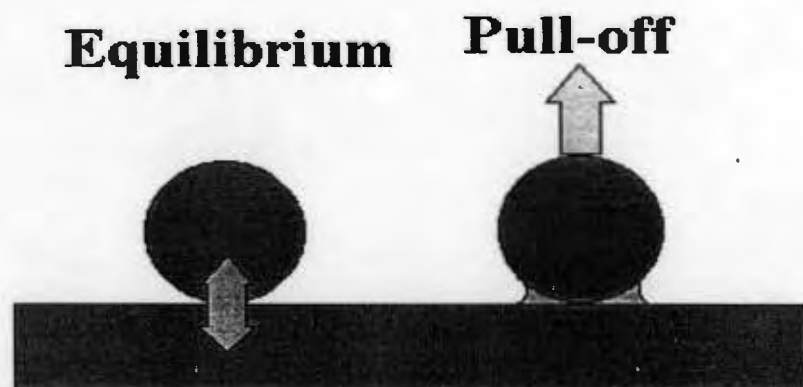
$$F_{total} = F_{Hertz} + F_{Adhesion} \quad (2.13)$$

$$F_{total} = \frac{Ka^3}{R} - 2\pi RW_{12} \quad (2.14)$$

แรงในสมการ 2.14 เป็นแรงระหว่างอนุภาคกับผิวราบซึ่งแตกต่างกับสมการ 2.9 ซึ่งเป็นแรงระหว่างอนุภาค 2 อนุภาค

- เมื่อ W_{12} = งานของการยึดติดระหว่างผิวทรงกลมกับพื้นผิวราบ
 R = รัศมีของอนุภาคทรงกลม
 A = รัศมีของพื้นผิวสัมผัส
 K = Reduced Elastic Modulus

แบบจอห์นสัน เคนเดอ์ โรเบิร์ต และ สเปอริง (JKR Model; Johnson, Kendall, Roberts, Sperling) อธิบายถึงอนุภาคทรงกลมซึ่งสัมผัสอยู่บนพื้นผิวราบ โดยให้อนุภาคมีค่ามอดูลัสน้อย แต่มีการยึดติดสูง และรัศมีส่วนโค้งผิวสัมผัสมาก เกิดคอคอด (neck) ระหว่างผิวอนุภาคทรงกลมและพื้นผิวราบ ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การดึงทำให้เกิดคอคอดระหว่างผิว (ขวา) เทียบกับตำแหน่งสมดุล (ซ้าย)

แรงที่เกิดขึ้น ณ จุดสัมผัสเท่ากับแรงในสมการที่ 2.15

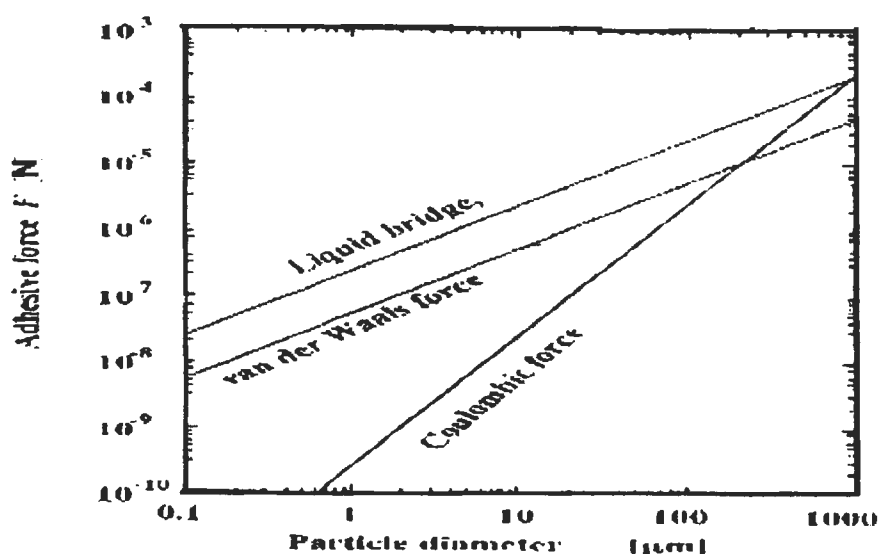
$$F_{total} = F_{hertz} + F_{Adhesion}$$

$$F_{total} = \frac{Ka^3}{R} - 2\pi RW_{12} \quad (2.15)$$

$F_{adhesion}$ ของแบบจำลองนี้มีค่าประมาณ 75 เปอร์เซ็นต์ ของ $F_{adhesion}$ จากแบบจำลอง DMT แรงยึดติดระหว่างผิวสัมผัสที่คำนวณจากแบบจำลองทั้งหมด (DMT และ JKR) จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่ออนุภาคอยู่ใกล้กันมาก ผลการคำนวณแรงยึดติดแต่ละแบบจำลอง จะให้ค่าของแรงยึดติดของ JKR และ DMT ที่มีความแตกต่างกันประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์ (พิจารณาจากรูปที่ 9 และสมการในภาคผนวก ข.)⁽³⁾

2.1.6 เปรียบเทียบผลของแรงแต่ละชนิดที่มีผลต่ออนุภาค⁽¹⁾

เมื่อเปรียบเทียบผลของแรงชนิดต่างๆที่มีผลต่ออนุภาค พบว่าแรงยึดติดที่เกิดจาก Liquid bridge หรือแรงแคปิลลารีจะมีผลต่อการเกาะตัวกันของอนุภาคมากที่สุด ดังรูปที่ 2.5 จะเห็นได้ว่า ขณะที่อนุภาคมีขนาดเล็กแรงยึดติดที่เกิดจาก Liquid bridge มีค่ามากกว่าแรงยึดติดเนื่องจากปัจจัยอื่น ๆ มาก แต่เมื่ออนุภาคมีขนาดเพิ่มขึ้น แรงยึดติดจากทุกปัจจัยมีค่าที่ใกล้เคียงกันมากขึ้น

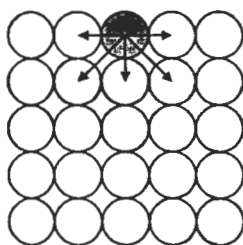


รูปที่ 2.5 กราฟแสดงถึงผลของแรงต่างๆต่อการยึดติดกันของอนุภาค

2.2 การดูดซับ (Adsorption) ⁽⁴⁾

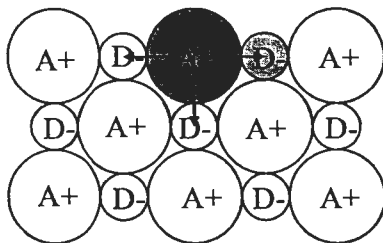
2.2.1 การดูดซับโมเลกุลบริเวณผิว (Adsorption of molecules at surface)

ผิวของของแข็งที่เกิดการแตกตัว (Fracture) ของผลึกของโควาเลนต์ (covalent solid) ซึ่งได้แก่ เพชร หรือ โลหะต่างๆ การแตกหักของพันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) ระหว่างอะตอม ทำให้อะตอมบริเวณผิวเกิดช่องว่างอิเล็กตรอนอิสระ (free valency) จำนวนช่องว่างขึ้นอยู่กับเกิดการพันธะระหว่างอะตอมในผลึก (bulk solid) และมุมของการแตกตัวของผลึก ทำให้อะตอมบริเวณผิวอยู่ตำแหน่งเคลื่อนไปจากตำแหน่งปกติและจำนวนอะตอมที่อยู่ข้างเคียงมีจำนวนลดลง หรืออาจกล่าวได้ว่าจำนวนพันธะ (coordination number) ของอะตอมบริเวณผิวมีจำนวนน้อยกว่าอะตอมในผลึก ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งแสดงให้เห็นความไม่สมดุลของแรงบริเวณผิว แรงรวมที่เกิดขึ้นบนอะตอมระหว่างผิวจะมีทิศทางใดทิศทางหนึ่ง ซึ่งทำให้เกิดปรากฏการณ์ของพลังงานผิว (surface energy) หรือเรียกว่า แรงตึงผิว (surface tension) ในกรณีแรงที่เกิดขึ้นบนผิวของของเหลว สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับบนผิว การดูดซับเกิดเนื่องจากช่องว่างอิเล็กตรอนอิสระบนผิวของของแข็งดูดซับโมเลกุลของก๊าซหรือของเหลว ทำให้โมเลกุลดังกล่าวเกาะติดกับผิวของของแข็ง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการแทนที่โมเลกุล (Rearrangement) โดยบทบาทของอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุล ดังนั้นการดูดซับชนิดนี้เรียกว่า การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption)



รูปที่ 2.6 แสดงพลังงานผิวของของแข็งโควาเลนต์

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของของแข็งไอออนิก (Ionic solid) เป็นสถานการณ์เช่นเดียวกับการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของของแข็งโควาเลนต์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของแข็งไอออนิกซึ่งแสดงในรูปที่ 2.7 แสดงให้เห็นความไม่สมดุลของแรงที่เกิดขึ้นบริเวณผิวของของแข็งไอออนิก ซึ่งเกิดเนื่องจากไอออนแต่ละตัวถูกล้อมรอบด้วยจำนวนไอออนที่มีประจุตรงกันข้ามที่มีจำนวนน้อยกว่าไอออนในผลึก ทำให้ผิวของของแข็งมีความเป็นขั้ว (polarization) สูง ดังนั้น โมเลกุลที่อิเล็กตรอนของมันซึ่งเกิดเป็นขั้วได้ยากจะถูกดูดซับบนผิวของของแข็งไอออนิกได้ยากด้วยเช่นกัน



รูปที่ 2.7 แสดงพลังงานพื้นผิวของของแข็งไอออนิก

การดูดซับอีกรูปหนึ่งเกิดขึ้นบนผิวของของแข็งเนื่องจากแรงแวนเดอวาลส์ (Van der waals forces) แรงนี้รวมถึงแรงดึงดูดระหว่างประจุ (Electrostatic attraction) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเหล่านี้เกิดเนื่องจากแรงกระทำของการเป็นขั้วถาวร (Dipole moment) ของโมเลกุลและรวมถึงแรงดึงดูดอันเนื่องมาจากการเหนี่ยวนำของโมเลกุลจนสามารถเกิดเป็นขั้ว เป็นผลจากการกระจายความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Electron density) ซึ่งเป็นแรงเกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว (Non-polar atoms or molecules) โดยแรงชนิดนี้ถูกเรียกว่าแรงดึงดูดของขั้วเหนี่ยวนำ (Induced dipolar attraction)

แรงเหล่านี้เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลนั้นทำให้เกิดแรงดึงดูดทางกายภาพตรงบริเวณผิวที่โมเลกุลไม่มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งการดูดซับที่เกิดจากแรงเหล่านี้เรียกว่า การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption หรือ physisorption) ความแรงของการดูดซับทางกายภาพ มีความสัมพันธ์กับคุณสมบัติทางกายภาพของอะตอมหรือโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (Absorbing species) รูปที่ 2.8 แสดงการดูดซับทางกายภาพของก๊าซเฉื่อย (Inert gas) ดังเช่นการดูดซับของก๊าซไนโตรเจนและไฮโดรเจนบนผิวของของแข็งที่อุณหภูมิต่ำๆ พบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแรงที่อ่อนมาก แต่การดูดซับของน้ำและเบนซีน ที่อุณหภูมิมากกว่า 373K พบว่าแรงที่เกิดขึ้นแข็งแรงกว่าปฏิกิริยาโดยก๊าซเฉื่อยอย่างมาก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการดูดซับทางกายภาพนั้นแทบไม่ขึ้นกับธรรมชาติทางเคมีของของแข็งเลย ดังนั้นการทดลองการดูดซับของไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำบนผิวโลหะและบนผิวของรูพรุน (Porous solid) พบว่ามีความแรงของการดูดซับเท่ากัน

การดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพนั้นมีความแตกต่างกันอย่างมากทั้งลักษณะความแข็งแรงของการดูดซับและจำนวนชั้นของการดูดซับ ซึ่งความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ลักษณะของความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ

ลักษณะ	การดูดซับทางเคมี	การดูดซับทางกายภาพ
1. เอนทาลปีของการดูดซับ(- ΔH_{ads})	40-800 (กิโลจูลต่อโมล)	8-20 (กิโลจูลต่อโมล)
2. พลังงานการกระตุ้น (E)	มีค่าน้อย	มีค่าเป็นศูนย์
3. อุณหภูมิการดูดซับ	ขึ้นกับค่า E โดยปกติจะต่ำ	ขึ้นกับจุดเดือดโดยปกติจะต่ำ
4. จำนวนชั้นของการดูดซับ	ไม่เกินหนึ่งชั้น	เกินหนึ่งชั้นได้

การดูดซับทางเคมีมักเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนเนื่องจากกระบวนการจะเกิดขึ้นได้ค่า ΔG ต้องเป็นลบ ดังนั้นจากสมการที่ 2.16

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.16)$$

พจน์ของ $(\Delta H - T\Delta S)$ ต้องมีค่าเป็นลบ แต่เนื่องจากค่า ΔS ต้องมีค่าเป็นลบเพราะว่าการดูดซับทางเคมีระบบต้องมีความเป็นระเบียบมากขึ้น ดังนั้นเทอมของ ΔH ต้องมีค่าเป็นลบด้วย ดังนั้นจึงเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน หากสารประกอบจำนวนหนึ่งโมล ถูกเคลื่อนที่จากสถานะที่เป็นก๊าซไปยังสถานะที่ถูกดูดซับ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาณความร้อนที่เป็นค่าเอนทาลปีต่อหนึ่งโมลของสารประกอบนั้นๆ โดยทั่วไปพลังงานในการดูดซับทางเคมีมีค่าอยู่ระหว่าง 40 และ 800 กิโลจูลต่อโมล แต่พลังงานของการดูดซับทางกายภาพปกติมีค่าน้อยกว่า 20 กิโลจูลต่อโมล อย่างไรก็ตามระบบที่อนุภาคมีโมเลกุลมีขั้วที่แข็งแรงมาก(high polar molecule) อันได้แก่โมเลกุลของน้ำซึ่งสามารถดูดซับบนของแข็งไอออนิกได้เป็นอย่างดี ในกรณีนี้อาจจะทำให้เกิดความยากลำบากในการกำหนดชนิดของการดูดซับที่เกิดขึ้น

การเกิดพันธะใหม่ของโมเลกุลระหว่างการดูดซับทางเคมีบนผิวของโลหะ จะมีขั้วของพันธะเกิดขึ้น (dipole) เสมอ เนื่องจากความแตกต่างของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electro negativity) ระหว่างอะตอมที่เกิดพันธะนั้น การเกิดพันธะมีขั้วนี้เป็นเหตุให้จำนวนอิเล็กตรอนที่นำไฟฟ้าในผลึกของแข็งเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลง ดังนั้นค่าของการดูดซับทางเคมีจึงหาได้จากการวัดค่าการนำไฟฟ้าของผลึกของแข็ง การดูดซับทางเคมีเป็นผลให้เกิดการปกคลุมของอนุภาคที่บริเวณผิวเพียงชั้นเดียวเท่านั้น แต่สำหรับการดูดซับทางกายภาพสามารถเกิดการดูดซับหลายชั้นได้ โดยเฉพาะที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับจุดเดือดของตัวถูกดูดซับ หากพิจารณาถึงอัตราเร็วของการดูดซับพบว่า อัตราเร็ว

ของการดูดซับทางกายภาพมีค่าสูงกว่ามาก เพราะเนื่องจากการดูดซับที่ไม่ต้องใช้พลังงานกระตุ้น แต่สำหรับการดูดซับทางเคมีนั้นต้องใช้พลังงานกระตุ้น ดังเช่นความสัมพันธ์ตามสมการการเคลื่อนที่ของอนุภาค

$$k_c = \sigma Z \exp \left(-E_c / RT \right) \quad (2.17)$$

เมื่อ	k_c	สัมประสิทธิ์ของอัตราเร็วของการดูดซับทางเคมี
	σ	ความน่าจะเป็นของการชนของอนุภาคบนผิวของแข็ง
	Z	ความถี่ของการชนของโมเลกุลต่อพื้นที่ของผิวของแข็งที่ถูกชน (ซึ่งเป็นสัดส่วนกับความดันก๊าซ)
	E_c	พลังงานกระตุ้นเนื่องจากการดูดซับทางเคมี

สมการนี้เหมือนกับสมการโดยทั่วไปของปฏิกิริยาเคมีภายใต้ทฤษฎีการชน การชนของโมเลกุลก๊าซบนผิวของโลหะมีความถี่สูงมากถึงแม้ว่าก๊าซจะมีความดันต่ำ จึงทำให้ค่า Z มีค่าสูงมากด้วย ตัวอย่างเช่นที่อุณหภูมิห้องภายใต้ความดันบรรยากาศ Z มีค่าประมาณ 10^{23} ครั้งต่อตารางเซนติเมตรต่อวินาที ($\text{time}/\text{cm}^2 \text{ s}$) ในทางตรงข้ามค่า σ มีค่าน้อยมากประมาณ 10^6 เท่านั้นเนื่องจากความดันของก๊าซมีค่าต่ำ และพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยามีค่าต่ำมากทำให้ค่าเอกซ์โพเนนเชียล (Exponential Boltmann factor) มีค่าเข้าใกล้หนึ่งดังนั้นการดูดซับทางเคมีของอะตอมหรือโมเลกุล ทำให้เกิดการปกคลุมผิวโลหะอย่างสมบูรณ์นั้นจึงใช้เวลาเพียงแค่นาที

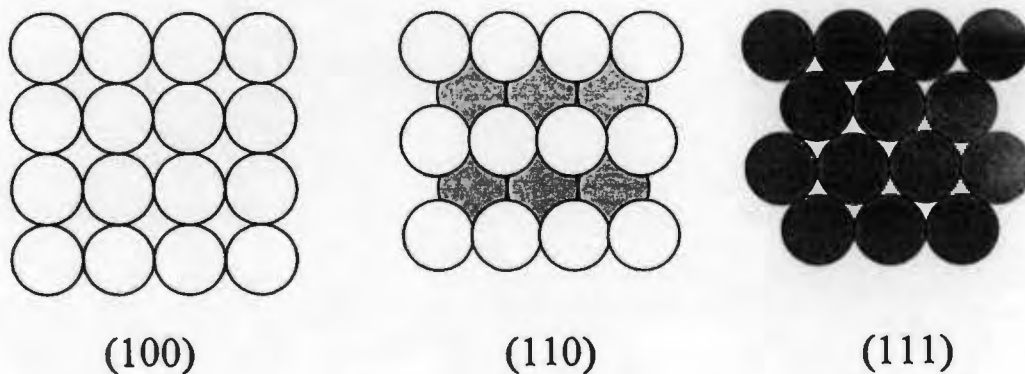
2.2.2 การดูดซับบนผิวโลหะ (Adsorption of metal surface)

โมเลกุลที่เกิดปฏิกิริยาบนผิวของแข็งซึ่งเป็นตัวดูดซับนั้น เป็นการดูดซับทางเคมี⁽³⁾ ดังนั้นการศึกษาเกี่ยวกับผิวของโลหะและปฏิกิริยาบนผิวของโลหะจึงเป็นงานวิจัยพื้นฐานที่สำคัญ การศึกษาเกี่ยวกับผิวของโลหะแบ่งออกเป็น

1. การหาสัดส่วนทางเคมีของโลหะ เป็นการศึกษาองค์ประกอบพื้นฐานของโลหะ เพื่อนำไปพิจารณาถึงการดูดซับ
2. การเตรียมผิวของโลหะ โดยการขัดผิวและขัดมันขึ้นงานสำหรับนำไปวิเคราะห์กับเครื่องมือต่างๆ
3. การศึกษาถึงระบบผลึก ระนาบของผลึกตามดัชนีมิลเลอร์ (Miller index)

สำหรับโลหะที่เป็นตัวดูดซับส่วนมากจะมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบ FCC (Face Center Cubic) ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ในทางปฏิบัติโลหะที่ใช้เป็นตัวดูดซับประกอบด้วยผลึกเล็กๆจำนวนมาก

ซึ่งถูกจัดวางอย่างอิสระ เรียกว่า Polycrystalline ผิวที่ดูดซับประกอบด้วยหลายระนาบ ทำให้ระนาบใดระนาบหนึ่งของผลึกไม่มีผลเด่นชัด



รูปที่ 2.8 การจัดเรียงอะตอมในผิวโลหะซึ่งประกอบด้วยระนาบ (100) (110) และ (111)

การศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับทางเคมีของโลหะหรือของแข็งนั้น ผลึกที่เหมาะสมสำหรับการทดลองเพื่อสามารถนำไปเปรียบเทียบกับทฤษฎีได้นั้น ได้แก่ ผลึกเดี่ยว (Single crystal) ซึ่งผลึกเดี่ยวของโลหะหรือของแข็งหลายชนิดสามารถทำให้มีขนาดใหญ่ได้ถึงขนาดปริมาตรหนึ่งลูกบาศก์เซนติเมตร (cm^3) ซึ่งผลึกเดี่ยวที่มีขนาดใหญ่สามารถนำไปวัดหาลักษณะทางกายภาพโดยเครื่องมือต่างๆ ได้

การศึกษาการดูดซับอะตอมหรือโมเลกุลของโลหะหรือของแข็งสามารถทำได้โดยใช้เทคนิคและวิธีการต่างๆ ได้แก่ AES (Auger Electron Spectroscopy), XPS และ UPS (Photo electron Spectroscopy), EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) และ LEED (Low Energy Electron Diffraction) สำหรับเทคนิค LEED นั้นใช้หลักการเบี่ยงเบนอิเล็กตรอนที่มีพลังงานต่ำโดยอะตอมหรือโมเลกุลเกาะบนผิวของโลหะหรือของแข็ง ซึ่งอะตอมเหล่านี้ประพฤติตัวเหมือนเป็นเกรตติง (grating) ทิศทางของการเบี่ยงเบนจากแนวคกกระทบของอิเล็กตรอนซึ่งมีพลังงานต่ำทำให้เกิดภาพที่มีรูปแบบเฉพาะตัวเหมือนกับ X-Ray ซึ่งเรียกว่าแบบของการเบี่ยงเบน (Diffraction Pattern) ความเข้มของการเบี่ยงทำให้รู้ถึงโครงสร้างของชั้นของการดูดซับทางเคมี

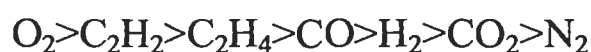
ในการหาโครงสร้างของชนิดตัวถูกดูดซับบนผิวโลหะ นอกจากจะใช้วิธี LEED และ EELS แล้ว อาจใช้วิธีการวัดค่าการนำไฟฟ้าของอิเล็กตรอน (Electron conductivity) ที่เปลี่ยนแปลงไปบนผิวโลหะได้ สำหรับวิธีที่มีประสิทธิภาพที่สุดคือ IR (Infrared spectroscopy) ใช้ศึกษาการดูดซับทาง

เคมีบนผิวของโลหะ โดยโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ ในโตรเจนออกไซด์ และ โมเลกุลของ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนหลายชนิด

2.2.3 การดูดซับทางเคมีบนผิวโลหะ

นอกจากความรู้เกี่ยวกับปฏิกิริยาบนตัวดูดซับแล้วความรู้เกี่ยวกับ โครงสร้างและความ เสถียรภาพของชนิดตัวถูกดูดซับระหว่างปฏิกิริยา (Stabilities of adsorbed intermediate) สามารถ เข้าใจการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับบนผิวของตัวดูดซับ

การดูดซับทางเคมีของก๊าซต่างๆบนผิวของแข็งเป็นตัวบ่งบอกการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกใช้ ตัวดูดซับ ดังนั้นสัดส่วนความสามารถในการเป็นตัวดูดซับของโลหะ ซึ่งลำดับความสามารถในการดูด ซับทางเคมีของก๊าซบนผิวของโลหะชนิดต่างๆดังนี้



ความไวของการเกิดปฏิกิริยาของผิวโลหะขึ้นอยู่กับธรรมชาติทางเคมีของก๊าซอย่างมากโลหะ จำนวนหนึ่งที่มีความไวสูงต่อปฏิกิริยาการดูดซับทางเคมีจะสามารถดูดซับโมเลกุลก๊าซเหล่านี้ทั้งหมด รวมทั้งก๊าซไนโตรเจน(ซึ่งดูดซับได้ยาก) ซึ่งต่างกับโลหะอีกหลายชนิดที่ดูดซับเฉพาะก๊าซออกซิเจน เท่านั้น และโลหะจำนวนหนึ่งที่มีความสามารถในการดูดซับทางเคมีได้ปานกลางซึ่งสามารถดูดซับ โมเลกุลตั้งแต่ก๊าซออกซิเจนจนถึงก๊าซไฮโดรเจน ความสามารถของโลหะในการดูดซับทางเคมีโมเลกุล ของก๊าซนั้นอธิบายโดยค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดซับของก๊าซแต่ละชนิด ซึ่ง ไม่รวมถึงความสามารถใน การเคลื่อนที่ออกจากผิวของโมเลกุลโลหะที่เกิดขึ้นใหม่ โลหะต่างๆสามารถแบ่งตามความสามารถใน การดูดซับทางเคมีของก๊าซชนิดต่างๆ ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การจำแนกประเภทของโลหะตามความสามารถในการดูดซับทางเคมี

ประเภทของโลหะ	ก๊าซ						
	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A) Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os	+	+	+	+	+	+	+ -
B1) Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
B2) Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
B3) Mn, Cu	+	+	+	+	+ -	-	-
C) Al, Au	+	+	+	+	-	-	-
D) Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
E) Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-	-

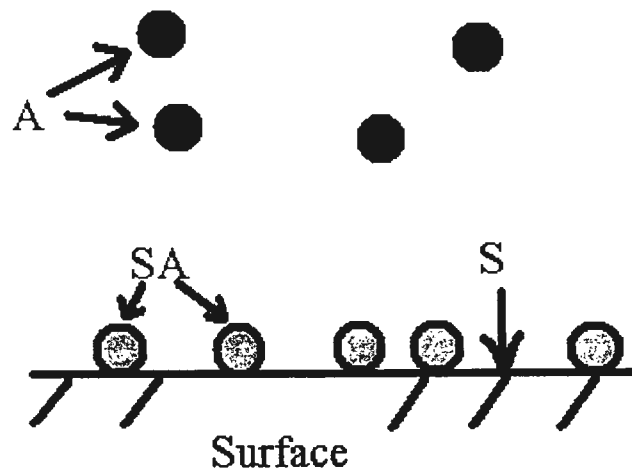
+ หมายถึง การดูดซับทางเคมีที่แข็งแรง

- หมายถึง การดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นได้ช้า

+ - หมายถึง ไม่เกิดการดูดซับทางเคมี

2.2.4 หลักการการดูดซับแบบอูณหภูมิกงที่ของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) ⁽⁵⁾

สำหรับโมเลกุลที่สัมผัสกับผิวของของแข็ง ω อูณหภูมิกงที่แลงเมียร์ (Langmuir isotherm) อธิบายการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิว เมื่อมีการดูดซับ โมเลกุลก๊าซ ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความดันของก๊าซ ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 การดูดซับแบบอณุมิกงที่ของแลงเมียร์

จากรูปที่ 2.9 กระบวนการดูดซับระหว่างโมเลกุลก๊าซ (A) ตำแหน่งผิวที่ว่าง (S) และ ตำแหน่งที่ถูกใช้ไปในการดูดซับ (SA) สามารถแสดงได้ด้วยสมการ



สมมติให้จำนวนของตำแหน่งของผิวคองที่ ค่าคงที่สมดุล (K) เขียนได้เป็น

$$K = \frac{[SA]}{[S][A]}$$

เมื่อ θ สัดส่วนของผิวที่ถูกดูดซับ ($0 < \theta < 1$)

$[SA]$ สัดส่วนของผิวที่ดูดซับโมเลกุล หรือ θ

$[S]$ สัดส่วนของจำนวนตำแหน่งช่องว่าง ($1 - \theta$)

$[A]$ สัดส่วนของความดันก๊าซ (P)

ดังนั้นหากแทนค่าคงที่สมดุล (K) ด้วย b จะเขียนใหม่ได้ว่า

$$b = \frac{\theta}{(1-\theta)P} \quad (2.18)$$

ซึ่งสัดส่วนของผิวที่ถูกดูดซับแสดงได้เป็นสมการที่ 2.19

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (2.19)$$

อัตราการดูดซับ (Adsorption rate) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดันของก๊าซ (P) และสัดส่วนจำนวนตำแหน่งว่างที่เหลืออยู่ ($1-\theta$) ถ้าจำนวนตำแหน่งทั้งหมดบนผิวเท่ากับ N อัตราการเปลี่ยนแปลงของผิวที่ถูกปกคลุมเนื่องจากการดูดซับเป็นไปตามสมการที่ 2.20

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1-\theta) \quad (2.20)$$

อัตราการการหลุดออกไปจากผิว (Desorption Rate) เป็นส่วนกลับของจำนวนที่ถูกดูดซับ (θ) ดังสมการที่ 2.21

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d \theta \quad (2.21)$$

เมื่อ k_a, k_d เป็นค่าคงที่สำหรับการดูดซับ และ การหลุดออกจากผิว ตามลำดับ
 P คือ ความดันของตัวถูกดูดซับ (Adsorbate gas)

ที่สถานะสมดุลการปกคลุมจะไม่ขึ้นกับเวลา ดังนั้นอัตราการดูดซับ (Adsorption rate) และอัตราการหลุดออก (Desorption rate) จะเท่ากัน จะได้เป็นความสัมพันธ์ดังสมการที่ 2.22 เป็นผลลัพธ์เช่นเดียวกับสมการที่ 2.18

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

(2.22)

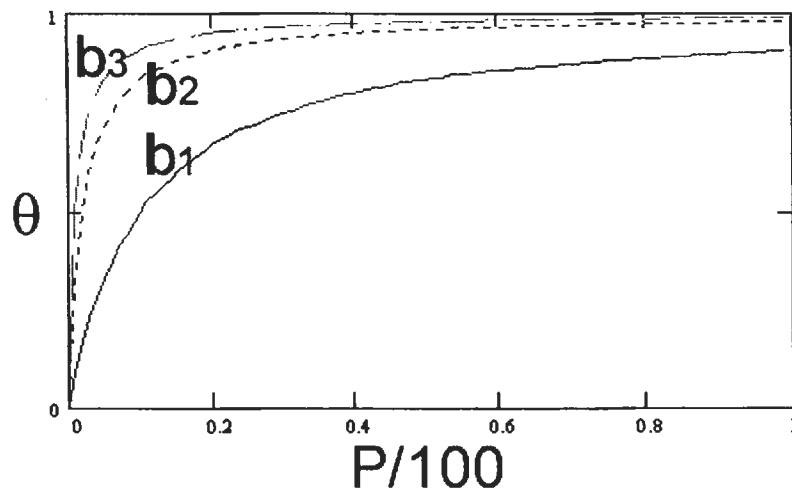
โดยจะเห็นได้ว่า $b = k_a / k_d$

ค่า b จะขึ้นกับปัจจัยดังต่อไปนี้

1. ความเสถียรภาพของตัวดูดซับ และ ตัวถูกดูดซับ
2. อุณหภูมิของระบบ (ทั้งก๊าซและผิว)
3. ความดันก๊าซเหนือผิว

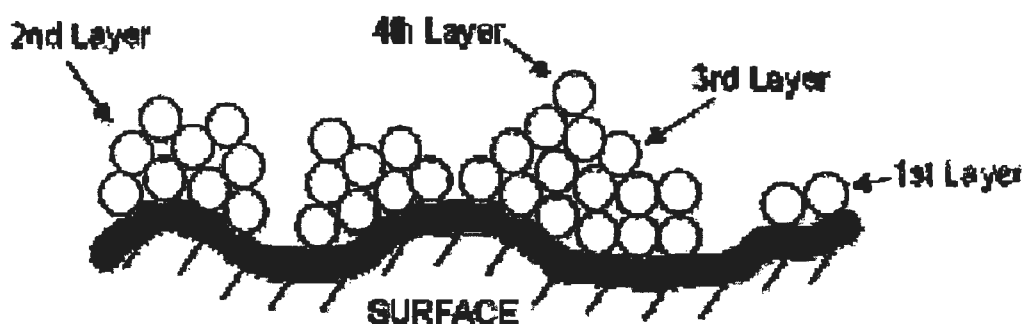
โดยทั่วไป ปัจจัยที่ 2 และ 3 จะมีผลตรงข้ามกัน กล่าวคือ ผิวจะถูกปกคลุมเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น แต่การปกคลุมจะลดลง ถ้าอุณหภูมิที่ผิวเพิ่มขึ้น

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง สัดส่วนตำแหน่งของผิวที่ดูดซับ (θ) และ ความดันของตัวถูกดูดซับ (P) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า เมื่อความดันของตัวถูกดูดซับเพิ่มขึ้นจะทำให้การดูดซับเพิ่มขึ้น ในอัตราการเพิ่มที่สูง และเมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้น การดูดซับเพิ่มขึ้นที่น้อยหรืออัตราการดูดซับลดลงจนเกือบคงที่ ณ จุดอิ่มตัว ซึ่งความแตกต่างของค่า b ทำให้เกิดจำนวนเส้นกราฟที่อุณหภูมิคงที่ตามความสัมพันธ์ของสมการ (2.18) ดังรูปที่ 2.10 หากว่าค่า b มีค่าสูง โมเลกุลของก๊าซที่ปกคลุมผิวของของแข็งก็จะมาก ด้วย ณ ความดันที่สถานะสมดุล เมื่อ $b_3 > b_2 > b_1$ คือค่าคงที่สมดุลของสภาวะต่างๆ



รูปที่ 2.10 การดูดซับในรูปแบบของแลงเมียร์

2.2.5 หลักการการดูดซับแบบอหุวมิกงที่ของเบท (Brunauer, Emmet, Teller หรือ BET isotherm)



รูปที่ 2.11 การดูดซับแบบอหุวมิกงที่ของเบทบนชั้นผิว

แบบจำลองของเบท เป็นการดูดซับบนพื้นผิวโดยเกิดการดูดซับในชั้นอะตอมหลายชั้น ซึ่งแตกต่างจากแบบจำลองของแลงเมียร์ที่มีการดูดซับเพียงชั้นเดียวเท่านั้น

$\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_n$ คือ พื้นที่ผิว (มีหน่วยเป็นตารางเซนติเมตร) ที่ปกคลุมด้วยชั้น 0, 1, ..., n ของโมเลกุลตัวถูกดูดซับ ที่สภาวะสมดุล θ_0 จะคงที่ ดังนั้น

อัตราการระเหยจากชั้นแรก = อัตราการควบแน่นบนผิว

$$k_{-1}\theta = k_1P\theta \quad (2.23)$$

อัตราการระเหยขึ้นอยู่กับปริมาณพื้นที่ผิวที่ถูกปกคลุมแล้ว ส่วนอัตราการควบแน่นขึ้นอยู่กับความดันของก๊าซและปริมาณพื้นที่ผิวที่ยังไม่ถูกปกคลุม ซึ่งคือปริมาณพื้นที่ผิวของชั้นก่อนหน้า

ในทำนองเดียวกันที่สภาวะสมดุล ปริมาณพื้นที่ผิวของแต่ละชั้นจะต้องคงที่ ดังนั้น

อัตราการควบแน่นบนผิว

+

อัตราการระเหยจากผิวชั้นแรก

เท่ากับ

อัตราการควบแน่นบนผิวชั้นแรก

+

อัตราการระเหยจากผิวชั้นที่สอง

ดังนั้น

$$k_1 P \theta_0 + k_2 \theta_2 = k_2 P \theta_1 + k_1 \theta_1 \quad (2.24)$$

พื้นที่ผิวรวมของตัวดูดซับ

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} \theta_i \quad (2.25)$$

ปริมาตรรวมของก๊าซที่ถูกดูดซับบนผิว

$$V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot \theta_i \quad (2.26)$$

เมื่อ V_0 เป็นปริมาตรของก๊าซที่ถูกดูดซับใน 1 ตารางเซนติเมตรของผิวเมื่อถูกปกคลุมด้วยชั้นผิวของการดูดซับโดยสมบูรณ์

$$\frac{V}{AV_0} = \frac{V}{V_M} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i \theta_i}{\sum_{i=0}^{\infty} \theta_i} \quad (2.27)$$

เมื่อ V_m เป็นปริมาตรของก๊าซที่ถูกดูดซับบนผิว ถูกปกคลุมด้วยชั้นแรกโดยสมบูรณ์

ถ้าสมมติให้คุณสมบัติของชั้นที่ 1, 2, ..., เท่ากันทั้งหมด ดังนั้น

$$\frac{k_{-2}}{k_2} \dots \frac{k_{-i}}{k_i} = g \quad (2.28)$$

เมื่อ $y = (k_1/k_{-1})$, $x = P/g$ และ $c = x/y$

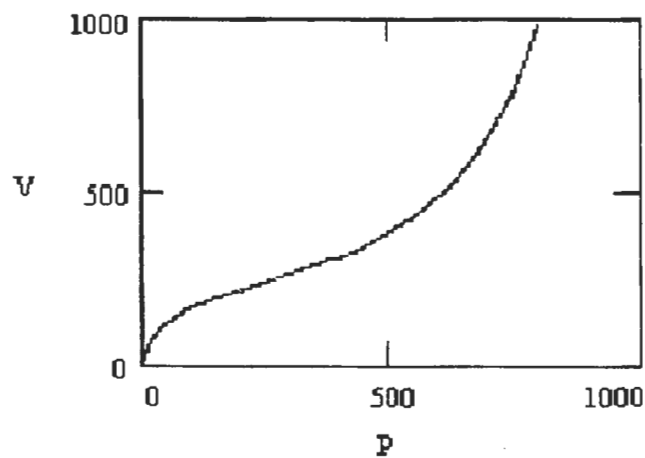
จากสมการที่ 2.24 พื้นที่ผิวของแต่ละชั้นจะตอมดังนั้น $g = P_0$ และ $x = P/P_0$ เมื่อ P_0 คือความดันอิ่มตัวของก๊าซ ทำให้สมการที่ 2.29 อยู่ในรูปสมการของเบท

$$V = \frac{V_M c x}{(1-x)(1+(c-1)x)} \quad (2.29)$$

จัดรูปสมการใหม่จะได้

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_M c} + \frac{x(c-1)}{V_M c} \quad (2.30)$$

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของตัวถูกละลายบนผิว (V) กับความดันของตัวดูดซับ (P) ซึ่ง $x = P/P_0$ จากสมการที่ 2.30 ซึ่งในช่วงต้นของกราฟจะมีลักษณะเดียวกันกับแบบจำลองของแลงเมียร์ ซึ่งเป็นการดูดซับในชั้นเดียว แต่แบบจำลองของเบท มีการดูดซับหลายชั้นโดยการดูดซับในชั้นต่อไปมีอัตราการเพิ่มขึ้นของปริมาตรตัวถูกละลายบนผิวสูง เมื่อความดันของตัวถูกละลายเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 กราฟการดูดซับแบบอุณหภูมิกงที่ของเบท

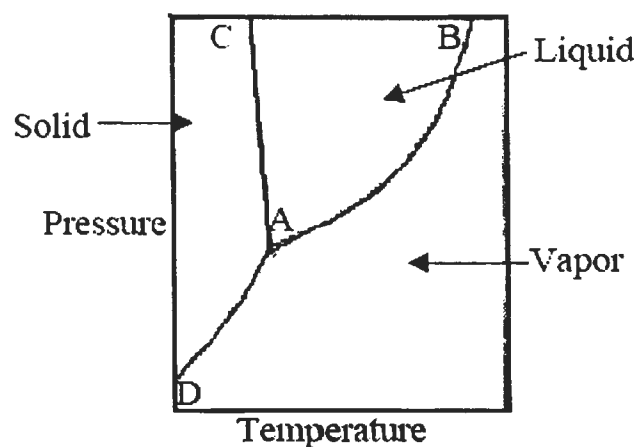
2.3 ความชื้นและความดันไอของน้ำ⁽⁶⁾

2.3.1 ความดันไอของน้ำ (Vapor Pressure of Water)

ในกระบวนการต่างๆที่ต้องการทราบถึงความดันไอ ต้องคำนวณหาคุณสมบัติของของผสมระหว่างอากาศและไอน้ำ ทำให้ทราบถึงปริมาณของไอน้ำในอากาศภายใต้อุณหภูมิและความดันต่างๆ คุณสมบัติทางความร้อนของของผสม และการเปลี่ยนแปลงของของผสมเกิดขึ้นเมื่อของผสมเข้าไปสัมผัสกับน้ำหรือของแข็งที่สัมผัสกับของผสม

2.3.1.1 ความดันไอของน้ำ

น้ำบริสุทธิ์สามารถอยู่ได้ทั้ง 3 สถานะ คือ ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ ซึ่งจะขึ้นกับความดันและอุณหภูมิ จากรูปที่ 2.13 แสดงสถานะของน้ำ และความสัมพันธ์ของความดัน-อุณหภูมิ ที่สภาวะสมดุล



รูปที่ 2.13 แผนภูมิสถานะของน้ำ

ซึ่งแสดงสถานะของแข็ง ของเหลว และก๊าซ ตามเส้น AB สถานะของเหลวและก๊าซ จะสมดุลต่อกัน เส้น AC สถานะของเหลวและของแข็งจะสมดุลต่อกัน และเส้น AD สถานะของแข็งและก๊าซ จะสมดุลต่อกัน เส้น AB เป็นเส้นความดันไอของไอน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อความดันไอของน้ำเท่ากับความดันไอของบรรยากาศภายนอก น้ำก็จะเดือด เช่น ที่อุณหภูมิ 100°C ความดันไอเท่ากับ 101.325 kPa . (1 atm)

ที่อุณหภูมิ 65°C ความดันไอเท่ากับ 25.7 kPa. ดังนั้นถ้าความดันบรรยากาศภายนอกเท่ากับ 25.7 kPa น้ำก็จะเดือดที่อุณหภูมิ 65.5 °C น้ำก็จะเดือด

2.3.2 ความชื้น (Humidity)

2.3.2.1 ความชื้น (Definition of Humidity)

ความชื้น (Humidity, H) ของของผสม อากาศ-ไอน้ำเป็นสัดส่วนโดยมวลของไอน้ำในอากาศ คำนวณโดยสมการที่ 2.31

$$H = \frac{18.02}{28.97} \frac{P_A}{P - P_A} \quad (2.31)$$

โดยที่ H คือ ความชื้นของของผสม

P_A คือ ความดันย่อยของไอน้ำ

P คือ ความดันรวม

โมเลกุลของน้ำ (A) = 18.02 (kg H₂O) และมวลโมเลกุลของอากาศ = 28.97 (kg air/kg mol air)

อากาศอิ่มตัว (Saturated air) เป็นอากาศซึ่งมีความดันไอน้ำอยู่ในสภาวะสมดุลกับน้ำในสถานะของเหลว ที่อุณหภูมิและความดันนั้นๆ ความดันย่อยของไอน้ำในอากาศ จะเท่ากับความดันไอ (P_{AS}) ของน้ำบริสุทธิ์ ณ อุณหภูมินั้นๆ ดังนั้น ความชื้นอิ่มตัว (H_S) จะเท่ากับ

$$H_S = \frac{18.02}{28.97} \frac{P_{AS}}{P - P_{AS}} \quad (2.32)$$

2.3.2.2 เปอร์เซ็นต์ความชื้นสัมพัทธ์ (Percentage Relative Humidity)

ปริมาณการอิ่มตัวของของผสม อากาศ-ไอน้ำ เป็นเปอร์เซ็นต์ความชื้นสัมพัทธ์ (H_R) คำนวณจากสมการ

$$H_R = 100 \frac{P_A}{P_{AS}} \quad (2.33)$$

2.4 แกลบข้าว (Rice Husk)⁽⁷⁾

ประเทศไทยส่งออกข้าวเป็นรายใหญ่ของโลก ผลผลิตที่เหลือจากการสีข้าวก็คือ แกลบที่ได้จากโรงสีข้าว ในแต่ละปีจะมีแกลบเหลือใช้ในปริมาณมาก มีการนำแกลบบางส่วนไปใช้ประโยชน์ เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิง ใช้ทำวัสดุก่อสร้าง ฯลฯ และบางส่วนถูกนำไปเผาเป็นขี้เถ้าแกลบคุณภาพต่ำส่งออกไปต่างประเทศในราคาที่ถูกในปริมาณมาก

2.4.1 ส่วนประกอบของแกลบข้าว

ส่วนประกอบที่สำคัญของแกลบข้าวขึ้นอยู่กับวิธีการเกษตร ลักษณะภูมิประเทศและลักษณะภูมิอากาศ จากข้อมูลนี้มีผลต่อการเตรียมและศึกษาคุณลักษณะของขี้เถ้าแกลบและวิธีการวิเคราะห์ ส่วนประกอบที่สำคัญในแกลบข้าวแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ส่วนประกอบหลักของแกลบข้าว

ส่วนประกอบ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
เซลลูโลส	34-44
ลิกนิน	19-47
น้ำตาล*	17-26
เถ้าแกลบ	13-29
ความชื้น	8.5-11.0

*ดี-ไซโรส, แอล-อะราบิโนส, ดี-กาแลคโตส, กรดเมธิลกลูโรนิก

ส่วนประกอบของแกลบข้าวที่เป็นสารอินทรีย์ เมื่อแยกสลายเป็นธาตุพื้นฐานจะประกอบด้วยคาร์บอน(C) 51.2% ไฮโดรเจน (H) 6.9% และ ออกซิเจน (O) 41.9% โดยน้ำหนัก ในแกลบจะประกอบด้วยเถ้าแกลบ 13.29% โดยน้ำหนัก ซึ่งจะพบว่าในเถ้าแกลบจะมีส่วนประกอบซิลิกา (SiO₂) อยู่สูงถึง 87-97% โดยน้ำหนัก โดยมีความแตกต่างกันบ้างตามแหล่งเพาะปลูก ส่วนประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ส่วนประกอบทางเคมีของซีเมนต์

ส่วนประกอบ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
SiO ₂	93.1
K ₂ O	2.3
MgO	0.5
Al ₂ O ₃	0.4
CaO	0.4
Fe ₂ O ₃	0.2
Na ₂ O	0.1

2.4.2 ซิลิกาในแกลบข้าว

ซิลิกาเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างพื้นฐานทางเคมี คือ SiO₂ ซิลิกามีหลายชนิดแตกต่างกันตามลักษณะของอนุภาคเนื้อสาร ซึ่งแบ่งกลุ่มใหญ่ได้ 2 กลุ่ม ได้แก่

2.4.2.1 ซิลิกาผลึก (Crystalline Silica)

ซิลิกาผลึกสามารถแบ่งย่อยเป็นหลายชนิดตามความแตกต่างของรูปร่าง ลักษณะผลึกและความหนาแน่นของซิลิกา รูปร่างของผลึกมีหลายแบบ เช่น สามเหลี่ยม สี่เหลี่ยม หกเหลี่ยม สี่เหลี่ยมลูกบาศก์ และเส้นยาว ตัวอย่างของซิลิกาที่มีลักษณะเป็นผลึก เช่น Low-temperature quartz มีรูปร่างผลึกแบบสามเหลี่ยม High-temperature quartz มีรูปร่างผลึกแบบหกเหลี่ยม Low-temperature cristobalite มีรูปร่างผลึกเป็นแบบสี่เหลี่ยม High-temperature cristobalite มีรูปร่างผลึกแบบทรงสี่เหลี่ยม ลูกบาศก์ Low-temperature tridamite มีรูปร่างผลึกแบบเส้นยาว เป็นต้น

2.4.2.2 ซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous silica หรือ Non-crystalline silica)

ซิลิกาอสัณฐานที่มีอนุภาคเป็นส่วนประกอบรูปร่างไม่เป็นผลึก ซึ่งแบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ 3 กลุ่มคือ

- Vitreous silica เป็นซิลิกาที่ใช้ทำแก้ว มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันโดยตลอดมีรูพรุน (porous) ขนาดเล็กเกิดจากการหลอมซิลิกาชนิดผลึก
- Silica gels เป็นซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (micro porous) อยู่เป็นจำนวนมากมีพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคสูง ตัวอย่างซิลิกาชนิดนี้ คือ Aqua gels, Alco gels, Xerogels, Aero gels
- Silica powder เป็นซิลิกาที่มีส่วนประกอบของโครงสร้างที่มีขนาดเล็กมากในระดับไมโครเมตร ถึง นาโนเมตร ตัวอย่างของซิลิกาชนิดนี้ เช่น ผงเอควาเจเนติก (Aquagenic powder) ซึ่งได้จากการตกตะกอนของสารละลาย Aquagenic Pyrogenic powders ได้จากการระเหยเอาส่วนที่เป็นน้ำในซิลิกาออกไปโดยการใช้ความร้อนในสภาวะที่ปราศจากออกซิเจน ผงไบโอเจเนติก (Biogenic powder) เป็นซิลิกาชนิดผงเอควาเจเนติกที่สร้างขึ้นในพืช หรือ โคอะคอม

2.4.3 ประโยชน์ของซิลิกา

ซิลิกาได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างมากในทางอุตสาหกรรม สำหรับผลิตสินค้า ใช้ในการผลิตวัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานอุตสาหกรรม ตลอดจนงานทางวิทยาศาสตร์ทั้งนี้ประโยชน์ การใช้งานของซิลิกาโดยทั่วไปพอสรุปได้ดังนี้

1. เป็นสารเพิ่มความแข็งแรง และความหนาแน่นแก่สารอื่นๆ ได้แก่ ยาง พลาสติก และสารพอลิเมอร์อื่นๆ
2. เป็นสารลดแรงยึดระหว่างผิวของของแข็ง เช่น ป้องกันการแตกร้าว หรือการอัดตัวของวัสดุ
3. เป็นสารเพิ่มความยึดติด โดยเฉพาะในกาว
4. เป็นสารเพิ่มความยึดติดเช่น ในสี หมึก จาระบี และเครื่องสำอาง
5. เป็นสารเพิ่มความเงา(Optical effects)
6. เป็นสารช่วยเพิ่มการกันน้ำ (Hydrophobic หรือ water-repellent)
7. เป็นสารดูดซับ (Absorbent) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง silica gel
8. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เฉพาะซิลิกาชนิด Reactive

9. เป็นสารบรรจุในคอลัมน์ในการวิเคราะห์ (Chromatography column packing)
10. ใส่ในสีที่ฉีกพันเพื่อป้องกันการอุดตันของหัวฉีด
11. ใช้เป็นส่วนผสมเพื่อเพิ่มความแข็งแรงของวัสดุที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง

2.4.4 การสะสมซิลิกาในพืช

การสะสมของซิลิกาในพืชเป็นกระบวนการที่ซับซ้อน โดยพืชจะดูดซิลิกาที่เป็นอนุภาคเล็กๆที่ละลายอยู่ในน้ำสู่ลำต้น โดยผ่านทางรากแก้วเข้าไปผสมในส่วนต่างๆของพืชทำให้ได้ซิลิกาที่มีบริสุทธิ์เข้าไปสะสมในส่วนต่างๆของพืชและจัดอยู่ในรูปซิลิกาชนิดผง (Silica powders) ซึ่งหากมีวิธีใดกำจัดส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ ชนิดอนุผลของประจุบวกออกไปโดยไม่ทำลายความบริสุทธิ์และโครงสร้างของซิลิกาแล้วจะสามารถเตรียมซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์สูงมากได้

2.5 วรรณกรรมปริทรรศน์

2.5.1 การเตรียมและศึกษาซิลิกาจากขี้เถ้าแกลบ

Krishnarao และคณะ ⁽⁸⁾ ได้ศึกษาการเกิดอนุภาคคาร์บอนที่มีในเถ้าซิลิกาจากขี้เถ้าแกลบ พบว่าปริมาณของอนุภาคคาร์บอนที่มีอยู่ในเถ้าซิลิกาจากการเผาแกลบข้าวที่ไม่ได้ผ่านการดัดกรดไฮโดรคลอริก (3N HCl) จะมีปริมาณคาร์บอนสูงกว่าในแกลบที่ผ่านการดัดกรด (Acid treatment) และมีแนวโน้มที่อนุภาคคาร์บอนจะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการให้ความร้อนในการเผาและเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแกลบข้าวที่ไม่ได้ผ่านการดัดกรด ซึ่งการดัดด้วยกรดไฮโดรคลอริกจะช่วยกำจัดอนุภาคคาร์บอนออกไปและปริมาณคาร์บอนจะไม่มีผลอันเนื่องมาจากอัตราการให้ความร้อน และแกลบข้าวที่ผ่านการดัดด้วยกรดไฮโดรคลอริกจะไปลดการออกซิเดชัน(การเผาไหม้) ของอนุภาคคาร์บอนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400°C แกลบข้าวจะให้ปริมาณเถ้าซิลิกา 13-29 wt.% และจะให้ซิลิกาบริสุทธิ์ถึง 87-97% จะพบว่าอัตราการให้ความร้อน 5°C ต่อนาที (Slow heating) และการเผาที่ 700°C จะให้ปริมาณซิลิกามากที่สุด ในขณะที่การให้ความร้อนแบบทันทีทันใด(Sudden heating) จะมีปริมาณซิลิกาน้อยและอนุภาคคาร์บอนมาก

Yalcin และคณะ ⁽⁹⁾ ได้ศึกษาปริมาณซิลิกาจากแกลบโดยการทำ Pre-treatment ด้วยกรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ นำไปเผาที่อุณหภูมิ 600°C ในบรรยากาศ อากาศ อาร์กอน และออกซิเจน ทั้งแบบคงที่และมีการไหลของก๊าซ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นซิลิกา การกระจายขนาดอนุภาค

ตั้งแต่ 0.03-100 ไมครอนและโครงสร้างเป็นอสัณฐาน พื้นที่ผิวจำเพาะ 321 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดของรูพรุน 0.0045 ไมครอน ปริมาตรของรูพรุน 4.7297 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ความบริสุทธิ์ของซิลิกาสูงถึง 99.66 %

Tzong-Horng Lion และคณะ ⁽¹⁰⁾ ได้ศึกษาการเตรียมและคุณลักษณะของโครงสร้างระดับนาโนของซิลิกาจากแกลบข้าว โดยการตรวจสอบคุณสมบัติต่างๆซึ่งประกอบด้วยลักษณะพื้นผิวของอนุภาคขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน โดยใช้ TEM, SEM, XRD, FTIR, ICP-MS และ EA ที่อัตราการให้ความร้อน 5°C ต่อนาที พื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกา 235 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดของรูพรุน 5.4 นาโนเมตร และขนาดอนุภาคเฉลี่ย 60 นาโนเมตร ซิลิกาที่มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน

Concha Real และคณะ ⁽¹¹⁾ ได้ศึกษาถึงการเตรียมซิลิกาจากแกลบข้าว เริ่มด้วยการนำแกลบไปล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกก่อนที่จะนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 °C จะได้ซิลิกาบริสุทธิ์ถึง 99.5% ด้วยพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 260 ตารางเมตรต่อกรัม การตรวจสอบด้วย TEM ซึ่งให้เห็นว่าวัสดุมีการกระจายขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร ถ้าแกลบไม่ได้ผ่านการล้างด้วยกรด พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเป็นผลเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกาและโพแทสเซียม

2.5.2 การวัดแรงยึดติดระหว่างอนุภาคภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์

Fridrun Podezeck และคณะ ⁽¹²⁾ ได้ศึกษาถึงอิทธิพลของความชื้นสัมพัทธ์ต่อการยึดติดระหว่างอนุภาคระดับไมครอน และการอัดผงยา เป็นการวัดแรงยึดติดระหว่างอนุภาคของผงยา Lactose monohydrate และ Salmeterol xinafoate โดยใช้เทคนิคแรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง (Centrifuge technique) วัดแรงยึดติดระดับนาโนนิวตัน โดยการควบคุมระดับความชื้นตั้งแต่ 35-95%RH ซึ่งที่ระดับความชื้นสูงจะมีค่าแรงยึดติดที่สูงเนื่องจากแรงแคปิลลารี และที่ระดับความชื้นต่ำแรงแคปิลลารีจะหายไปทำให้ค่าของแรงยึดติดลดลง

Eui-Sung Yoon และคณะ ⁽¹³⁾ ได้ศึกษาการทดลองการยึดติดของผิวสัมผัสระดับนาโน โดยศึกษาลักษณะการติดกันระดับนาโนระหว่างปลายหัว Tip ของ SPM ที่ขนาดครึ่งไมครอนโค้งต่างๆกับพื้นผิวเรียบของวัสดุชนิดต่างกัน ซึ่งแรงยึดติด และแรงเสียดทานระหว่าง Si-wafer (100) และปลายหัว Tip ที่ทำจาก Si₃N₄ โดยการให้ภาระที่ต่างกัน และเปรียบเทียบผลของ DLC, W-DLC และ OTS ในรูปของ monolayer บนผิว Si-wafer ซึ่งในการศึกษามีผลมาจากแรงแคปิลลารี โดยการกำหนดระดับ

ความชื้นสัมพัทธ์ ทำให้ทราบว่าค่าการเพิ่มขึ้นของรัศมีส่วนโค้งตรงปลายหัว Tip ทำให้เกิดการยึดติดเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มภาระจาก 0-40 mN ค่าการยึดติดไม่เปลี่ยนแปลง แต่ความเสียดทานจะเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงซึ่งแสดงให้เห็นว่าพื้นผิวราบที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) จะมีค่าการยึดติดที่ต่ำกว่า และแรงยึดติดจะเพิ่มขึ้นเมื่อความชื้นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น

R. Price และคณะ ⁽¹⁴⁾ ได้ศึกษาผลของความชื้นสัมพัทธ์ที่มีต่อคุณสมบัติการยึดติดของผิวผงยาโดยใช้เทคนิค AFM มีการศึกษาการยึดติดระหว่าง α - Lactose monohydrate กับสาร Salbutamol Sulphate และ Budesonide ที่ระดับความชื้นสัมพัทธ์ระหว่าง 15-75%RH พบว่าแรงยึดติดระหว่างอนุภาคของ Lactose กับสาร Salbutamol Sulphate และ Budesonide มีการยึดติดเพิ่มขึ้นเมื่อระดับความชื้นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น โดยสิ่งที่เป็นสาเหตุสำคัญ คือ แรงแรงแปดลารีที่ทำให้เกิดการยึดติดกันระหว่างอนุภาค ที่ระดับความชื้นสัมพัทธ์มากกว่า 60%RH แต่ Salbutamol Sulphate จะมีผลมากกว่า Budesonide

R. Jone และคณะ ⁽¹⁵⁾ ได้ศึกษาถึงแรงระหว่างอนุภาคที่มีการเกาะติดกันของผงที่มีใช้กันมากทางการค้า เช่น Hydrate alumina, Silica aero gels, Limestone, Titania และ Zeolite นำมาติดกับปลายหัว tip เพื่อศึกษาที่เกิดจากการสัมผัสระหว่างอนุภาคกับอนุภาค และอนุภาคกับพื้นผิวเรียบ ที่ระดับความชื้นสัมพัทธ์ 10-90%RH พบว่าในสภาพอากาศที่แห้งได้ค่าแรงระหว่างอนุภาค 5-15 nN โดยที่ผง Alumina และ Limestone ความชื้นจะมีผลกับแรงยึดติดระหว่างอนุภาค แต่ Zeolite แรงยึดติดระหว่างอนุภาคเพิ่มขึ้นมากเมื่อความชื้นสัมพัทธ์สูงขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนมีส่วนช่วยให้เกิดการยึดติดขณะที่มีของเหลวเกาะอยู่ (Capillary force) และวัสดุส่วนใหญ่มีการยึดติดระหว่างอนุภาคกับผิวราบมากกว่า ระหว่างอนุภาคด้วยกันเอง