Everyone has Problems, but Chemists have Solutions

สารละลาย
Solution

โครงการจัดตั้งภาควิชาเคมี
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

เนื้อหา

1. สารละลายคืออะไร
2. ความเข้มข้นของสารละลาย
3. กระบวนการเกิดสารละลาย
4. กฎของราอูลท์ กฎของเฮนรี
5. สมบัติคอลลิเกทีฟและi-factor

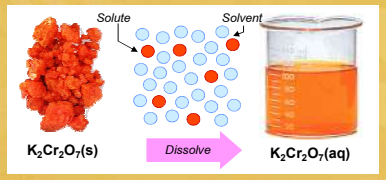
สารละลาย

- สารละลาย (Solution) คือของผสมเนื้อเดียว (homogeneous mixture) ซึ่งเกิดจากสารตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป
  - สารละลายมีสมบัติคล้ายกับสมบัติของสารองค์ประกอบ
  - มวลของสารละลายเท่ากับมวลขององค์ประกอบรวมกัน
  - ไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารแต่ละชนิด
- <u>ตัวอย่าง</u> น้ำตาล(20 g) + น้ำ(100 g) = น้ำเชื่อม(120 g)

  หวาน *หวาน*

องค์ประกอบของสารละลาย

- การละลาย (Dissolve) คือการที่สารชนิดหนึ่ง (ตัวถูกละลาย)แตกตัวออกเป็นอนุภาคเล็ก ๆ และแทรกตัวในสารอีกชนิดหนึ่ง (ตัวทำละลาย) โดยทั่วไปเราอาจพิจารณาว่า
  - สารที่มีปริมาณมากกว่าเป็น ตัวทำละลาย (Solvent)
  - สารที่มีปริมาณน้อยกว่าเป็น ตัวถูกละลาย (Solute)
  - สารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายเรียกว่า aqueous solution(aq)



ชนิดของสารละลาย

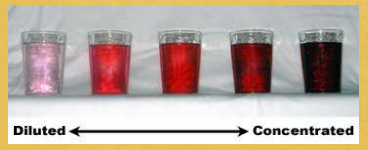
ประเภท	Solvent	Solute	ตัวอย่าง
สารละลายแก๊ส	แก๊ส	แก๊ส	อากาศ
	แก๊ส	ของเหลว	ไอน้ำในอากาศ
	แก๊ส	ของแข็ง	ไอโอดีนในอากาศ
สารละลายของเหลว	ของเหลว	แก๊ส	น้ำโซดา
	ของเหลว	ของเหลว	แอลกอฮอล์ในน้ำ
	ของเหลว	ของแข็ง	น้ำเกลือ น้ำเชื่อม
สารละลายของแข็ง	ของแข็ง	แก๊ส	H_2 ใน Pd
	ของแข็ง	ของเหลว	ปรอทในทอง
	ของแข็ง	ของแข็ง	ทองเหลือง นาก

5

ความเข้มข้นของสารละลาย

ความเข้มข้นของสารละลายแสดงถึงอัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวถูกละลายและตัวทำละลายหรือสารละลาย

1. ความเข้มข้นร้อยละ
   - ร้อยละโดยมวล
   - ร้อยละโดยปริมาตร
   - ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร
2. โมลาริตี (Molarity)
3. โมแลลิตี (Molality)
4. เศษส่วนโมล (Mole Fraction)



6

1. ความเข้มข้นร้อยละ

- ร้อยละโดยมวล (% by weight)

$$\%W/W = \frac{\text{มวลตัวถูกละลาย (g)}}{\text{มวลสารละลาย (g)}} \times 100\%$$

- ร้อยละโดยปริมาตร (% by volume)

$$\%V/V = \frac{\text{ปริมาตรตัวถูกละลาย (ml)}}{\text{ปริมาตรสารละลาย (ml)}} \times 100\%$$

- ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร (% weight by volume)

$$\%W/V = \frac{\text{มวลตัวถูกละลาย (g)}}{\text{ปริมาตรสารละลาย (ml)}} \times 100\%$$

7

ความเข้มข้นร้อยละ

- NaOH เข้มข้น 5% โดยมวล หมายถึง สารละลาย 100 กรัม มี NaOH ละลายอยู่ 5 กรัม
  - การเตรียม ชั่ง NaOH 5 กรัม ละลายน้ำ 95.0 กรัม
- สารละลายเอทานอลเข้มข้น 30% โดยปริมาตร หมายถึงสารละลาย 100 cm^3 มีเอทานอลละลาย อยู่ 30 cm^3
  - การเตรียม ตวงเอทานอล 30 cm^3 เติมน้ำจนได้สารละลาย 100 cm^3
- สารละลาย NaCl เข้มข้น 15 % โดยมวลต่อปริมาตร หมายถึง สารละลาย 100 cm^3 มีตัวถูกละลาย NaCl 15 กรัม
  - การเตรียม ชั่ง NaCl 15 กรัม เติมน้ำจนได้สารละลาย 100 cm^3

8

ตัวอย่าง ความเข้มข้นร้อยละ(1)

- เมื่อละลายโพแทสเซียมคลอไรด์(KCl) 0.892 กรัม ในน้ำ 54.6 กรัม สารละลายที่ได้จะมีความเข้มข้นร้อยละเท่าไรโดยมวล

$$\%W/W = \frac{\text{มวลตัวถูกละลาย (g)}}{\text{มวลสารละลาย (g)}} \times 100\%$$

$$\%W/W = \frac{\text{มวล KCl (g)}}{\text{มวล (KCl + น้ำ) (g)}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.892\ g}{0.892\ g + 54.6\ g} \times 100\%$$

$$= \mathbf{1.61\ \%}$$

9

ตัวอย่าง ความเข้มข้นร้อยละ(2)

- จะต้องเติมน้ำกี่กรัมเพื่อละลาย $MgCl_2$ 26.2 กรัม ให้ได้สารละลายเข้มข้น 1.5 % โดยมวล

$$\%W/W = \frac{\text{มวล } MgCl_2}{\text{มวล}MgCl_2 + \text{มวลน้ำ}} \times 100\%$$

$$1.5\% = \frac{26.2}{26.2 + X\ g} \times 100\%$$

$$\frac{1.5\%}{100\%}(26.2 + X\ g) = 26.2$$

$$0.393 + 0.015X = 26.2$$

$$X = 1720.5\ g$$

10

2. โมลาริตี (Molarity, M)

- จำนวนโมลของตัวถูกละลายในสารละลาย 1 ลิตร

$$M = \frac{\text{โมลตัวถูกละลาย (mol)}}{\text{ปริมาตรสารละลาย (litre)}}$$

  - 1 Litre = 1000 ml =1000 cm^3 = 1 dm^3
  - 1 M (Molar) = 1 mol/dm^3 = 1 mol/L

- สารละลาย $Ca(OH)_2$ เข้มข้น 0.05 mol/dm^3 หมายถึง $Ca(OH)_2$ 0.05 โมล ในสารละลาย 1 L

11

ตัวอย่าง โมลาริตี

- จงคำนวณความเข้มข้นเป็นโมลาริตีของสารละลาย KCl ซึ่งประกอบด้วย KCl จำนวน 12.4 g ละลายอยู่ในสารละลาย 900 cm^3 (*K=39.1, Cl=35.5*)
  - สารละลาย 900 cm^3 มี KCl อยู่ $\frac{12.4\ g}{74.6\ g/mol}$ mol
  - สารละลาย 1000 cm^3 มี KCl อยู่ $\frac{12.4\ g \times 1000\ ml}{74.6\ g/mol \times 900\ ml}$ mol
  - สารละลาย KCl เข้มข้น 0.1847 M

12

3. โมแลลิตี (Molality, m)

- จำนวนโมลของตัวถูกละลายในตัวทำละลาย 1 กิโลกรัม

$$m = \frac{\text{โมลตัวถูกละลาย (mol)}}{\text{มวลตัวทำละลาย (kg)}}$$

  - 1 kg = 1000 g
  - 1 m (Molal) = 1 mol/kg

g(solute) / MW(solute)

kg(solvent)

- สารละลาย $Ca(OH)_2(aq)$ เข้มข้น 0.05 molal หมายถึง มี $Ca(OH)_2$ 0.05 โมล ในตัวทำละลายน้ำ 1 kg

ตัวอย่าง โมแลลิตี

- จงหาความเข้มข้นเป็นโมแลลิตีของสารละลาย NaCl ซึ่งประกอบด้วย NaCl 5.0 กรัม ในน้ำ 200 กรัม

(Na = 23.0 , Cl = 35.5)

น้ำ 200 g มี NaCl จำนวน = $\frac{5.00\ g}{58.5\ g/mol}$ mol

น้ำ 1000 g มี NaCl จำนวน = $\frac{5.0\ g \times 1000\ g}{58.5\ g/mol \times 200\ g}$ mol

สารละลาย NaCl เข้มข้น 0.427 m

4. เศษส่วนโมล (Mole Fraction, x)

- อัตราส่วนระหว่างจำนวนโมลของตัวทำละลายหรือตัวถูกละลายต่อจำนวนโมลทั้งหมดในสารละลาย โดยเศษส่วนโมลจะไม่มีหน่วย
  - ไม่ต้องระบุว่าสารใดเป็นตัวทำละลายหรือตัวถูกละลาย
  - ถ้าสารละลายประกอบด้วยสาร A และสาร B

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

- x_A :เศษส่วนโมลของ A n_A : จำนวนโมลของสาร A
- x_B :เศษส่วนโมลของ B n_B : จำนวนโมลของสาร B

$$x_A + x_B = 1$$

ตัวอย่าง เศษส่วนโมล

- สารละลายชนิดหนึ่งประกอบด้วยน้ำ 36.0 กรัมและกลีเซอรีน $[C_3H_5(OH)_3]$ 46.0 กรัม จงหาเศษส่วนโมล ของน้ำและกลีเซอรีน
  - โมลของน้ำ (n_1) = $\frac{36.0\ g}{18.0\ g/mol}$ = 2.0 mol
  - โมลของกลีเซอรีน (n_2) = $\frac{46.0\ g}{92.0\ g/mol}$ = 0.5 mol
  - เศษส่วนโมลของน้ำ (x_1) = $\frac{2.0\ mol}{(2.0+0.5)\ mol}$ = 0.8
  - เศษส่วนโมลของกลีเซอรีน (x_2) = $\frac{0.5\ mol}{(2.0+0.5)\ mol}$ = 0.2

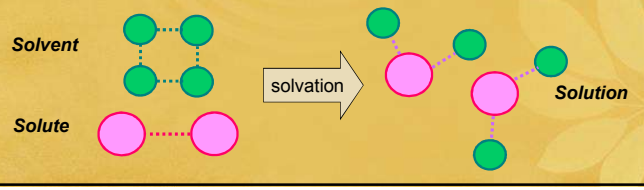
แบบฝึกหัด

- เตรียมสารละลายโดย เติม NaCl 5.0 g ในขวดเชิงปริมาตร เติมน้ำจนได้ปริมาตร 100 ml น้ำหนักรวมของสารละลายเท่ากับ 104.8 g จงคำนวณหาความเข้มข้น
  - Molarity $\frac{0.086\ \text{mol}}{0.10\ \text{L}}$
  - % W/V $\frac{5.0\ \text{g}}{100\ \text{ml}} \times 100\%$
  - % W/W $\frac{5.0\ \text{g}}{104.8\ \text{g}} \times 100\%$
  - Molality $\frac{0.086\ \text{mol}}{0.1048-0.005\ \text{kg}}$
  - Mole Fraction $X_{NaCl} = \frac{0.086}{(0.086+5.54)}$ $X_{H_2O} = \frac{5.54}{(0.086+5.54)}$

17

การละลายได้ (Solubility)

- *สารละลายเกิดขึ้นได้อย่างไร?*
- การที่อนุภาคของตัวถูกละลายเข้าไปแทนที่อนุภาคของตัวทำละลายเกิดขึ้นได้เมื่อ
  - ทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลาย
  - ทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของตัวถูกละลาย
  - สร้างแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย



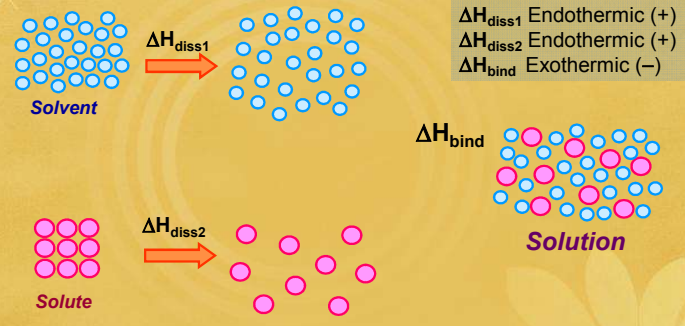
18

ความร้อนของการละลาย (ΔH_{soln})

- กระบวนการละลายของตัวถูกละลายในตัวทำละลายประกอบด้วย
  - การทำลายแรงยึดเหนี่ยว Solvent-Solvent และ Solute-Solute $\rightarrow$ ΔH_{diss} มีค่าบวก (ดูดพลังงาน)
  - การเกิดแรงยึดเหนี่ยว Solvent-Solute $\rightarrow$ ΔH_{bind} มีค่าลบ (คายพลังงาน)
  - ความร้อนของการละลาย $\Delta H_{soln} = \Delta H_{diss} + \Delta H_{bind}$

19

ขั้นตอนการเกิดสารละลาย



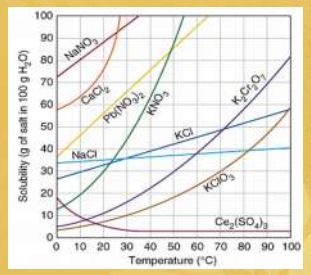
$NaCl(s) + H_2O(l) \rightarrow NaCl(aq)$

$\Delta H_{solv} = \Delta H_{diss(NaCl)} + \Delta H_{diss(H_2O)} + \Delta H_{bind(NaCl)}$

20

สภาพการละลายได้ (Solubility)

- *สภาพการละลายได้* คือ จำนวนกรัมของตัวถูกละลายที่มากที่สุดที่ละลายได้ในตัวทำละลาย 100 กรัม ในสภาวะสมดุล
  - สภาพการละลายได้ขึ้นกับ
    - ชนิดของตัวทำละลาย
    - ชนิดของตัวถูกละลาย
    - อุณหภูมิ & ความดัน
  - สำหรับสารละลายน้ำ (aqueous)

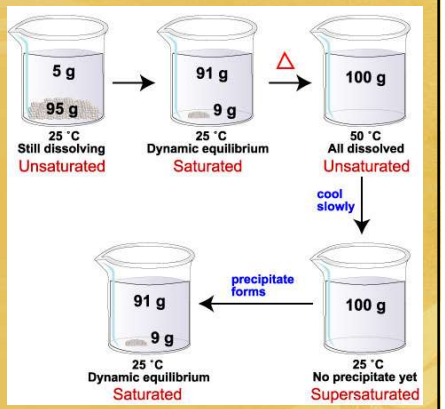


Solubility	สมบัติการละลายน้ำ
< 0.1 g	ไม่ละลาย
0.1 – 1.0 g	ละลายได้เล็กน้อย
> 1.0 g	ละลาย

21

สภาพละลายได้และอุณหภูมิ

- การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิมีผลโดยตรงต่อสภาพละลายได้และการตก ตะกอนของสารละลาย



Temperature	Solubility in grams of glucose per 100 mL of water*
25 C	91
30 C	125
50 C	244
70 C	357
90 C	556

*H_2O 100 mL = 100 g

22

ปัจจัยที่มีผลต่อสภาพการละลาย

1. ชนิดของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย

   แรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคขึ้นอยู่กับชนิดของสาร
   - สารมีขั้ว ดึงดูดกันด้วย *แรงแบบมีขั้ว* (มีค่าสูง)
   - สารไม่มีขั้ว ดึงดูดกันด้วย *แรงแบบไม่มีขั้ว* (มีค่าต่ำ)

- ถ้าแรงดึงดูดระหว่างตัวทำละลายและแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกละลายเป็นชนิดเดียวกัน หรือ มีค่าใกล้เคียงกัน สารทั้งสองจะละลายกันได้

23

- แรงระหว่างสารมีขั้วด้วยกัน คือ Dipole-dipole interaction Hydrogen bond และ Electrostatic interaction
- แรงระหว่างสารไม่มีขั้วด้วยกัน คือ Van der Waals interaction

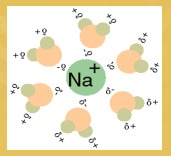
ตัวถูกละลาย	ตัวทำละลาย	การละลาย
มีขั้ว	มีขั้ว	ละลายได้ดี
มีขั้ว	ไม่มีขั้ว	ละลายไม่ได้
ไม่มีขั้ว	มีขั้ว	ละลายไม่ได้
ไม่มีขั้ว	ไม่มีขั้ว	ละลายได้

- $H_2O + CCl_4 \rightarrow ?$
- $H_2O + NH_3 \rightarrow ?$

24

- สารประกอบไอออนิกส่วนใหญ่ละลายน้ำได้ เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างน้ำและไอออน
  - ขั้วลบของน้ำ จะดึงดูดกับ ไอออนบวก
  - ขั้วบวกของน้ำ จะดึงดูดกับ ไอออนลบ

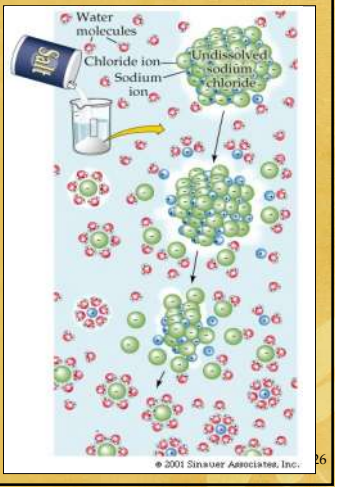
ไอออนที่ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำจะถูกเรียกว่า Hydrated ion



Hydrated Na^+ ion

ตัวอย่าง การละลายของ NaCl ในน้ำ

- แรงดึงดูดระหว่างขั้วของน้ำกับไอออนบวกและไอออนลบมีค่ามากกว่าแรงดึงดูดระหว่างไอออนบวกและลบของ NaCl ในโครงผลึก



- เกลือไอออนิกบางชนิดละลายน้ำได้น้อยหรือไม่ละลาย เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างไอออนบวกและไอออนลบมีค่าสูงมาก เช่น AgCl, Hg_2Cl_2 $PbCl_2$ $BaSO_4$ $PbSO_4$ $SrSO_4$

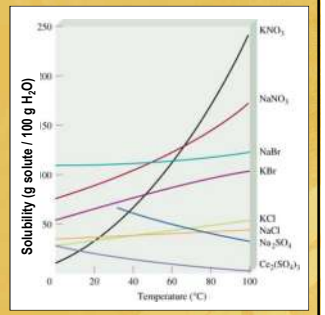
(*AgCl 0.0018 g / น้ำ 1 ลิตร ที่ 25 °C*)

ปัจจัยที่มีผลต่อสภาพการละลาย

2.อุณหภูมิ

เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน สารจะละลายมากขึ้นหรือน้อย ลง ขึ้นกับว่าเป็นกระบวนการดูดหรือคายความร้อน

- การละลายดูดความร้อน ($\Delta H=+$) เพิ่มอุณหภูมิสารจะละลายมากขึ้น
- การละลายคายความร้อน($\Delta H=-$) เพิ่มอุณหภูมิสารจะละลายน้อยลง



ตัวอย่าง

- ความร้อนของสารละลาย LiCl(aq) มีค่า = –37.42 kJ/mol และสภาพการละลายได้ของ LiCl(aq) ที่ 0 °C เท่ากับ 63.7 g/100 ml
  - การละลายของ LiCl คาย หรือ ดูดความร้อน
  - ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ LiCl จะละลายเป็นสารละลายมากขึ้นหรือน้อยลง
  - ที่อุณหภูมิ 10 °C ถ้าใส่สาร LiCl 150.0 g ในน้ำ 200 ml สารละลายนี้เป็นสารละลายแบบใด

*• ที่อุณหภูมิ 10 °C สภาพละลายของสารละลายที่สนใจมีค่าเท่ากับ 150g/200ml → 75.0 g/100 ml (> 63.7 g/100ml)**
ค่าที่ได้แสดงว่าสารละลายเป็นสารละลายอิ่มตัวยวดยิ่งเนื่องจากปริมาณสารที่ละลายสูงกว่าสภาพละลายได้

29

ปัจจัยที่มีผลต่อสภาพการละลาย

3. ความดัน

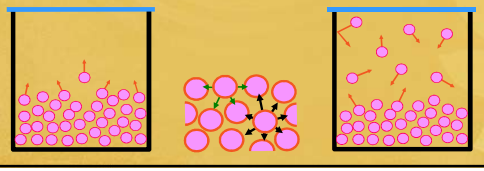
กรณีที่ตัวถูกละลายเป็นแก๊ส ถ้าความดันแก๊สเพิ่ม แก๊สจะละลายได้มากขึ้น

solute (g) + solvent (l) ⇌ solution (l)

30

ความดันไอ (Vapor Pressure)

- ความดันไอ คือ ความดันของสารในสภาวะแก๊สเหนือของเหลว ที่สมดุลระหว่างของเหลวและแก๊สที่อุณหภูมินั้น ๆ
  - ความดันไอเกิดจากสารที่ผิวของของเหลวระเหยกลายเป็นไอ เนื่องจากสารที่ผิวมีแรงยึดเหนี่ยวน้อยกว่าสารด้านล่าง
  - ความดันไอขึ้นกับชนิดของสารและอุณหภูมิ

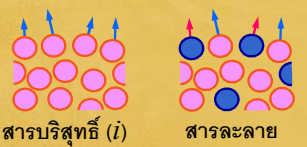


สมดุลระหว่างของเหลวและไอ

31

กฎของราอูลท์

- ราอูลท์ (Raoult) ได้ศึกษาพฤติกรรมความดันไอของสารละลายสรุปว่า
- ที่อุณหภูมิคงที่ ความดันไอของสารองค์ประกอบในสารละลาย (P_i) มีค่าเท่ากับผลคูณระหว่างเศษส่วนโมลของสาร (X_i) กับความดันไอของสารบริสุทธิ์ (P_i°)



$P_i^\circ > P_i$

$P_i = x_i \times P_i^\circ$

32

- ถ้าสารละลายประกอบด้วยสาร A และ B

$$P_A = x_A \times P_A^\circ$$
$$P_B = x_B \times P_B^\circ$$
$$P_{total} = P_A + P_B$$

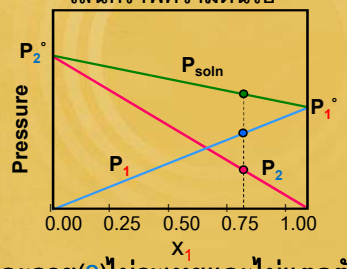
  - P_{total} = ความดันรวม
  - P_A, P_B = ความดันไอของสาร A และ B ในสารละลาย
  - P_A°, P_B° = ความดันไอของสาร A และ B บริสุทธิ์
  - x_A, x_B = เศษส่วนโมลของสาร A และ B ในสารละลาย
- ถ้าสารละลายประกอบด้วยสาร A, B, C …

$$P_{total} = P_A + P_B + P_C + \ldots$$

33

- ถ้าทั้งตัวทำละลาย(1)และตัวถูกละลาย(2)ระเหยได้
  - $P_{soln} = P_1 + P_2$
    $= x_1P^\circ_1 + x_2P^\circ_2$

เส้นกราฟความดันไอ



$x_1 + x_2 = 1$
$P_{soln} = P_1 + P_2$

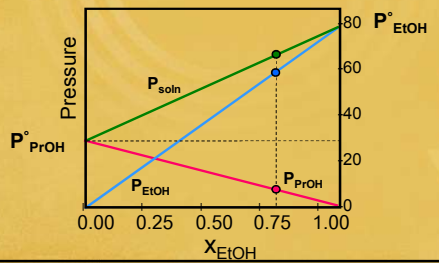
- ถ้าตัวถูกละลาย(2)ไม่ระเหยและไม่แตกตัว ($P_2 = 0$)
  - $P_{soln} = P_1 = x_1P_1^\circ$

34

ตัวอย่าง ความดันไอ

- จงคำนวณหา P_{soln} ที่ 30°C ของสารละลายสมบูรณ์แบบ ซึ่งประกอบด้วย C_2H_5OH (EtOH) และ C_3H_8OH (PrOH) โดย X_{EtOH} = 0.75 (P°_{EtOH} =79.1 torr และ P°_{PrOH} = 27.6 torr)

$$P_{soln} = P_{EtOH} + P_{PrOH}$$
$$=(0.75\text{x}79.1) + (0.25\text{x}27.6) \text{ torr}$$



35

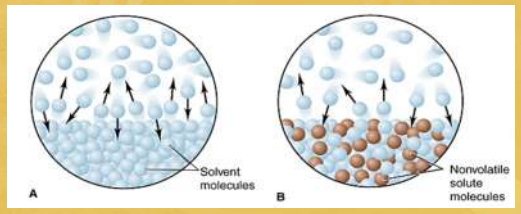
สมบัติคอลลิเกทีฟ

- สมบัติทางกายภาพของสารละลายที่ขึ้นกับความเข้มข้นของอนุภาคตัวถูกละลายในสารละลาย และ ชนิดของตัวทำละลาย (ไม่ขึ้นกับชนิดของตัวถูกละลาย) มีดังนี้
  1. การลดต่ำลงของความดันไอ
  2. การสูงขึ้นของจุดเดือด
  3. การลดต่ำลงของจุดเยือกแข็ง
  4. ความดันออสโมติก

36

1. การลดต่ำลงของความดันไอ

- ถ้าสารละลายมี solute ที่ไม่ระเหย ผิวหน้าสารละลายจะมีจำนวนโมเลกุลของ solvent น้อยลง เพราะมีโมเลกุล solute ปะปนอยู่



- Raoult's Law: $P_{solution} = X_{solvent}P^{\circ}_{solvent}$

37

- การคำนวณหาความดันไอที่ลดต่ำลง
  - ตัวทำละลายบริสุทธิ์ $P = P^{\circ}_{solvent}$
  - ตัวทำละลาย+ตัวถูกละลาย

$$P_{solution} = X_{solvent}P^{\circ}_{solvent}$$

  - ความดันไอที่ลดต่ำลง

$$\Delta P = P^{\circ}_{solvent} - X_{solvent}P^{\circ}_{solvent}$$
$$\Delta P = (1 - X_{solvent})\, P^{\circ}_{solvent}$$
$$\Delta P = X_{solute}\, P^{\circ}_{solvent}$$

38

ตัวอย่าง การลดต่ำลงของความดันไอ

- สารละลายประกอบด้วยซูโครส ($C_{12}H_{22}O_{11}$) หนัก 68 g ในน้ำ 1 kg ที่อุณหภูมิ 28°C ความดันไอของน้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมินี้มีค่าเท่ากับ 28.35 torr จงหาความดันไอของสารละลาย

$$n_{solute} = \frac{68\,g}{342.30\,g/mol} = 0.20\,mol$$

$$n_{solvent} = \frac{1000\,g}{18.02\,g/mol} = 55.56\,mol$$

$$X_{solute} = \frac{n_{solute}}{n_{solute} + n_{solvent}} = \frac{0.20}{0.20 + 55.56} = 0.0036$$

$$\Delta P = X_{solute} P^{\circ}_{solvent} = 0.0036 \times 28.35\,torr = 0.102\,torr$$

$$P_{solution} = P^{\circ}_{solvent} - \Delta P = 28.35 - 0.102 = 28.25\,torr$$

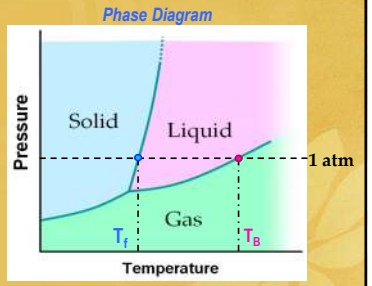
39

2. การสูงขึ้นของจุดเดือด และ การลดต่ำลงของจุดเยือกแข็ง

- เมื่อความดันไอของสารเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากอิทธิพลของตัวถูกละลาย จุดเดือดและจุดเยือกแข็งจะเปลี่ยนไปด้วย
  - จุดเดือด (Boiling point) คือ สภาวะที่ของเหลวและแก๊สอยู่ในสมดุลกัน
  - จุดเยือกแข็ง (Freezing point) คือ สภาวะที่ของแข็งและของเหลวอยู่ในสมดุลกัน

40

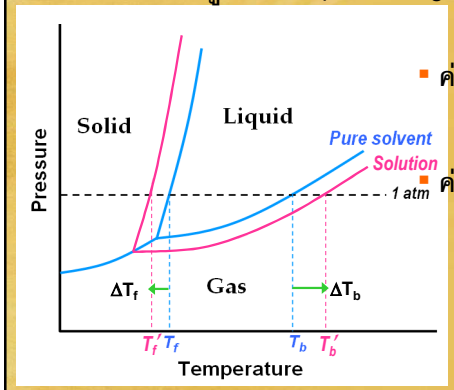
- อุณหภูมิที่จุดเดือด (Boiling point Temperature, T_B) และอุณหภูมิที่จุดเยือกแข็ง (Freezing point Temperature, T_f) ของสารขึ้นกับความดัน
  - ที่ ความดัน 1 atm อุณหภูมิที่จุดเดือดและจุดเยือกแข็งเรียกว่า จุดเดือดปกติ (Normal boiling point) และจุดเยือกแข็งปกติ (Normal freezing point)



41

Phase Diagrams of Pure Solvent & Solution

- เมื่อความดันไอของตัวทำละลายเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากความเข้มข้นของตัวถูกละลาย phase diagram จะเปลี่ยนแปลง



- ค่าจุดเดือดที่เพิ่มขึ้น(ΔT_b)

$$\Delta T_b = T_b' - T_b$$

- ค่าจุดเยือกแข็งที่ลดลง(ΔT_f)

$$\Delta T_f = T_f - T_f'$$

ทั้ง ΔT_b และ ΔT_f มีค่าเป็นบวก

42

- ค่า T_b และ T_f ที่เปลี่ยนแปลงไปขึ้นกับความเข้มข้นของตัวถูกละลาย (Solute)ในตัวทำละลาย (Solvent)

$$\Delta T_b = k_b \times m$$

- k_b = molal boiling point constant
- m = solute molality (mol/kg)

$$T'_b = T_b + \Delta T_b$$

(solution) (solvent)

$$\Delta T_f = k_f \times m$$

- k_f = molal freezing point constant
- m = solute molality (mol/kg)

$$T'_f = T_f - \Delta T_f$$

(solution) (solvent)

- ค่า k_f และ k_b เป็นค่าคงที่ขึ้นกับชนิดของตัวทำละลาย

43

- k_b คือค่าอุณหภูมิจุดเดือดของสารละลายที่เพิ่มขึ้นเมื่อมี solute 1 โมล ละลาย ใน solvent 1 kg
- k_f คือค่าอุณหภูมิจุดเยือกแข็งของสารละลายที่ลดลงเมื่อมี solute 1 โมล ละลาย ใน solvent 1 kg

สาร	T_f (°C)	k_f (°C/m)	T_b (°C)	k_b (°C/m)
Water	0.00	1.853	100.00	0.515
Benzene	5.53	5.12	80.10	2.53
CCl_4	-22.95	29.8	76.75	4.48
Camphor	178.75	37.7	207.42	5.61

44

แบบฝึกหัด

- จงเปรียบเทียบ ΔT_b และ T_b ของสารละลายต่อไปนี้

ตัวทำละลาย	ตัวถูกละลาย*	molality
Water	น้ำตาล	0.5
Water	Ethylene glycol	0.5
Water	Ethylene glycol	1.0
CCl_4	Ethylene glycol	1.0

** ตัวถูกละลายไม่ระเหยและไม่แตกตัว*

แบบฝึกหัด

- จงหาจุดเดือดของสารละลายซึ่งประกอบด้วยตัวถูกละลายหนัก 28.0 กรัม (MW=64) ในน้ำ 850 กรัม

$$Molality = \frac{28.0\,g}{64\,g/mol} \times \frac{1}{0.850\ kg} = \frac{0.4375\,mol}{0.850\ kg} = 0.515\ \ molal$$

$$\Delta T_b = k_b \cdot m = 0.515\ \tfrac{^\circ C}{molal}\ 0.515\ \ molal = 0.265^\circ C$$

$$T_b' = T_b + \Delta T_b = (100.0 + 0.265)\ ^\circ C = 100.265\ ^\circ C$$

แบบฝึกหัด

- เมื่อตัวถูกละลายไม่ระเหยและไม่แตกตัวหนัก 4.50 g ละลายในน้ำ 125 g ได้สารละลายซึ่งมีจุดเยือกแข็ง –0.372 °C จงหาน้ำหนักโมเลกุลของตัวถูกละลาย

$$\Delta T_f = T_f - T_f' = 0^\circ C - (-0.372)^\circ C = 0.372^\circ C$$

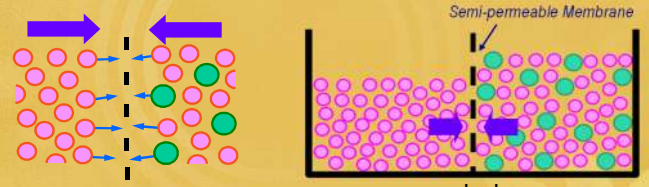
$$\Delta T_f = k_f m \rightarrow m = \frac{\Delta T_f}{k_f} = \frac{0.372^\circ C}{1.853\ \tfrac{^\circ C}{molal}} = 0.201\,molal$$

$$0.201\,molal = 0.201\ \tfrac{mol}{kg} = \frac{n}{0.125\,kg} = \frac{4.50\ g}{MW \times 0.125\,kg}$$

$$MW = \frac{4.50\ g}{0.201\ \tfrac{mol}{kg} \times 0.125\,kg} = 179.105\ \tfrac{g}{mol}$$

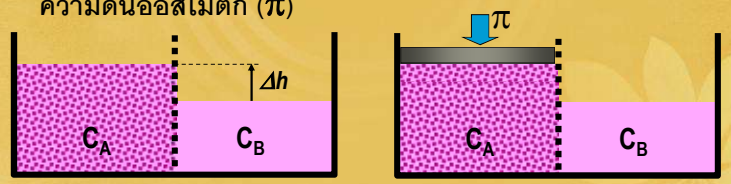
3. ความดันออสโมติก

- ความดันออสโมติกคือผลต่างระหว่างความดันของสารละลายที่มีความเข้มข้นไม่เท่ากันซึ่งแยกกันด้วยเยื่อกึ่งผ่าน (Semipermeable membrane)



- ความสามารถของตัวทำละลายในการลอดผ่านเยื่อกึ่งผ่านจะลดลงเมื่อเมื่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่ไม่สามารถลอดผ่านเยื่อกึ่งผ่านเพิ่มขึ้น ทำให้ระดับของเหลวระหว่างสองฝั่งของเยื่อกึ่งผ่านมีค่าไม่เท่ากัน

- ผลต่างของความสูงของสารละลายแปรผันโดยตรงกับผลต่างความเข้มข้นของสารละลาย
- เมื่อเพิ่มความดันให้กับสารด้านที่มีความเข้มข้นสูง จะทำให้มีการเคลื่อนที่ย้อนกลับ เรียกว่า **Reverse-Osmosis**
- ความดันที่ทำให้ความสูงของสารทั้งสองฝั่งเท่ากัน เรียกว่าความดันออสโมติก (π)



$C_A > C_B$ $\quad \Delta h \propto C_A - C_B$ $\quad \pi \propto \Delta h$

- ความดันออสโมติกระหว่างตัวทำละลาย(C=0)และสารละลายซึ่งแยกออกจากกันด้วยเยื่อกึ่งผ่านสามารถหาได้จากกฎของ Van't Hoff

$$\pi V = nRT \rightarrow \pi = \frac{n}{V}RT$$

$$\pi = CRT$$

π = ความดันออสโมติก (atm)
C = ความเข้มข้นของสารละลาย (mol/L)
R = ค่าคงที่ของแก๊ส (0.0821 L•atm/K•mol)
T = อุณหภูมิ (K)

ตัวอย่าง ความดันออสโมติก

- ที่อุณหภูมิ 4 °C สารละลายที่มีฮีโมโกบิน หนัก 80 g ในสารละลาย 1 L มีความดันออสโมติก 0.026 atm จงหาน้ำหนักโมเลกุลของฮีโมโกบิน

$$\pi = \frac{n}{V}RT$$

$$0.026\ \text{atm} = \left(\frac{80\ \text{g}}{MW}\right)0.082\ \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\frac{277.15\ \text{K}}{1\ \text{L}}$$

$$MW = \left(\frac{80\ \text{g}}{0.026\ \text{atm}}\right)0.082\ \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\frac{277.15\ \text{K}}{1\ \text{L}}$$

= 69,927 g/mol

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte solution)

- สารอิเล็กโทรไลต์: สารที่แตกตัวเป็นไอออนเมื่ออยู่ในน้ำ
- ตัวถูกละลายอาจแบ่งออกได้เป็น
  - สารอิเล็กโทรไลต์แก่ (แตกตัวทั้งหมด)
  - สารอิเล็กโทรไลต์อ่อน (แตกตัว << 100%)
  - สารนอนอิเล็กโทรไลต์ (ไม่มีการแตกตัว)
- การแตกตัวของตัวถูกละลายที่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์จะทำให้ความเข้มข้นของอนุภาคตัวถูกละลายเพิ่มมากขึ้น ส่งผลถึงสมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลาย

สมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

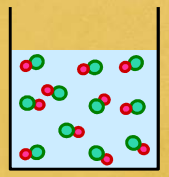
อุณหภูมิจุดเยือกแข็งที่เปลี่ยนแปลงไปขึ้นกับความเข้มข้นของตัวถูกละลาย ?

สารละลายนอนอิเล็กโทรไลต์			สารละลายอิเล็กโทรไลต์แก่		
สาร	m	ΔT_f (°C)	สาร	m	ΔT_f (°C)
Glycerin	0.100	0.187	HCl	0.100	0.352
Sucrose	0.100	0.188	KNO_3	0.100	0.331
Dextrose	0.100	0.186	KCl	0.100	0.345
Sucrose	0.200	0.376	Na_2SO_4	0.100	0.434
Dextrose	0.200	0.372	$CaCl_2$	0.100	0.494
Dextrose	0.300	0.558	$NiCl_2$	0.100	0.538

53

ตัวอย่าง สมบัติคอลลิเกทีฟของสลล.อิเล็กโทรไลต์

- สลล. HCl ความเข้มข้น 0.1 m



  - *ก่อนแตกตัว* *หลังแตกตัว*

    $HCl \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$

    0.1 m *0.1 m* *0.1 m*
  - ความเข้มข้นอนุภาคของตัวถูกละลายเท่ากับ

    0.1 m + 0.1 m = 0.2 m
  - $\Delta T_f = k_f \cdot m$

    $= 1.8\ °C/m \times 0.2\ m$

    $= 0.36\ °C$

54

- ความเข้มข้นของอนุภาคตัวถูกละลายอิเล็กโตรไลท์ขึ้นกับจำนวนไอออนที่แตกตัวได้
  - $NaCl \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$

    $\Delta T_f = k_f \cdot (2 \times C_{NaCl})$
  - $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

    $\Delta T_f = k_f \cdot (3 \times C_{Na_2SO_4})$
- ในความเป็นจริง การแตกตัวของสารอิเล็กโตรไลท์จะลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงจุดเดือดและจุดหลอมเหลวที่ได้จากการทดลองต่างจากที่คำนวณได้ (หรือทางทฤษฎี)

55

Van't Hoff Factor

- Van't Hoff Factor (i) คือจำนวนไอออนที่แตกตัวจริงของตัวถูกละลายอิเล็กโตรไลท์ มีค่าขึ้นกับความเข้มข้น

สาร	จำนวน ion	i factor ที่ความเข้มข้น			
		0.1 m	0.01 m	0.001 m	dilute
กลูโคส	1	1	1	1	1
NaCl	2	1.87	1.94	1.97	2.00
$MgSO_4$	2	1.21	1.53	1.82	2.00
K_2SO_4	3	2.32	2.69	2.84	3.00

56

ผลของ i Factor ต่อสมบัติคอลลิเกทีฟ

- สมบัติคอลลิเกทีฟจะขึ้นกับจำนวนไอออนที่แตกตัว(i) ได้จริงของตัวถูกละลายอิเล็กโตรไลท์
  - $P = i\, x_{solute} \cdot P^{\circ}_{solv}$
  - $\Delta T_f = i\, K_f \cdot m$
  - $\Delta T_b = i\, K_b \cdot m$
  - $\pi = i\, MRT$

57

i factor และปริมาณการแตกตัวเป็น ion

- ค่าสัมประสิทธิ์การแตกตัว (α) หาได้จาก

$$\alpha = \frac{\text{ปริมาณตัวถูกละลายที่แตกตัวจริง}}{\text{ปริมาณตัวถูกละลายที่แตกตัวตามทฤษฎี}} = \frac{i-1}{n-1}$$

i = Van't Hoff factor

n = จำนวนไอออนตัวถูกละลายที่ได้จากการแตกตัวตามทฤษฎี

58

ตัวอย่าง การคำนวณ %α

- NaCl มี i factor 1.87 จงคำนวณหา สปส. การแตกตัว
  - $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ (n=2)

$$\alpha = \frac{1.87-1}{2-1} = 0.87$$

  - % การแตกตัวเท่ากับ

$$\%\alpha = 0.87 \times 100\% = 87\%$$

59

แบบฝึกหัด

- ถ้าสารละลาย NaCl(aq) ความเข้มข้น 1 molal มีจุดเยือกแข็ง -3.4 °C จงหาค่า สปส.การแตกตัวของ NaCl ในสารละลายนี้

$$\Delta T_f = ik_f \cdot m$$

$$i = \frac{\Delta T_f}{mk_f} = \frac{3.4^{\circ}C}{1\ molal \times 1.853^{\circ}C/molal} = 1.83$$

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{1.83-1}{2-1} = 0.83$$

การแตกตัวเท่ากับ 83%

60