

สารละลาย (Solution)



สารละลาย

1. คำจำกัดความของสารละลาย ตัวถูกละลาย ตัวทำละลาย
2. หน่วยความเข้มข้นของสารละลาย
3. ปัจจัยที่มีผลต่อการละลาย
4. สมบัติคอลลิเกทีฟ (Colligative) และการคำนวณ

1. สารละลาย ตัวถูกละลาย ตัวทำละลาย

สารละลาย (Solution) คือ ของผสมเนื้อเดียว (homogeneous mixture) เกิดจากสารตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป

- สารละลายมีสมบัติคล้ายกับสมบัติของสารองค์ประกอบ
- มวลของสารละลายเท่ากับมวลขององค์ประกอบรวมกัน
- ไม่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารแต่ละชนิด

ตัวอย่าง

$$\begin{array}{ccccc} \text{น้ำตาล} & (20 \text{ g}) & + & \text{น้ำ} & (100 \text{ g}) & = & \text{น้ำเชื่อม} & (120 \text{ g}) \\ & (\text{หวาน}) & & & & & & (\text{หวาน}) \end{array}$$

องค์ประกอบของสารละลาย

การละลาย (dissolve) คือการที่สารชนิดหนึ่ง (ตัวถูกละลาย) แตกตัวออกเป็นอนุภาคเล็กๆ และแทรกตัวในสารอีกชนิดหนึ่ง (ตัวทำละลาย) โดย

- สารที่มีปริมาณมากกว่า (หรือมีสถานะเดียวกันกับสารละลาย) เป็น **ตัวทำละลาย (solvent)**
- สารที่มีปริมาณน้อยกว่าเป็น **ตัวถูกละลาย (solute)**
- สารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายเรียกว่า **aqueous solution (aq)**

การเรียกชนิดสารละลาย

ชนิดของสารละลายเรียกตามจำนวนองค์ประกอบ เช่น

สารละลายทวิภาค (Binary Solution) คือ สารละลายที่มี 2 องค์ประกอบ เช่น น้ำเชื่อม

สารละลายไตรภาค (Ternary Solution) คือ สารละลายที่มี 3 องค์ประกอบ เช่น น้ำหวานโซดา (น้ำ + น้ำตาล + โซดา)

ชนิดของสารละลาย

ประเภท	Solvent	Solute	ตัวอย่าง
สารละลายแก๊ส	แก๊ส	แก๊ส	อากาศ
	แก๊ส	ของเหลว	ไอน้ำในอากาศ
	แก๊ส	ของแข็ง	ไอโอดีนในอากาศ
สารละลาย ของเหลว	ของเหลว	แก๊ส	น้ำโซดา
	ของเหลว	ของเหลว	แอลกอฮอล์ในน้ำ
	ของเหลว	ของแข็ง	น้ำเกลือ น้ำเชื่อม
สารละลาย ของแข็ง	ของแข็ง	แก๊ส	H ₂ ใน Pd
	ของแข็ง	ของเหลว	ปรอทในทอง
	ของแข็ง	ของแข็ง	ทองเหลือง นาก

2. หน่วยความเข้มข้นของสารละลาย

ความเข้มข้นของสารละลายแสดงถึงอัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวถูกละลายและตัวทำละลายหรือสารละลาย

1. ความเข้มข้นร้อยละ

- ร้อยละโดยมวล (%w/w)
- ร้อยละโดยปริมาตร (%v/v)
- ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร (%w/v)

2. โมลาริตี (Molarity)

3. โมแลลิตี (Molality)

4. เศษส่วนโมล (Mole Fraction)



<http://www.oxidationsystems.com/products/permanganate.html>

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)

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

NaOH เข้มข้น 10% โดยมวล

- ❖ ในสารละลาย 100 กรัม มี NaOH ละลายอยู่ 10 กรัม
- ❖ การเตรียม ชั่ง NaOH 10 กรัม ละลายน้ำ 90.0 กรัม (ได้ *Soln. 100 g*)

สารละลายเอทานอลเข้มข้น 10% โดยปริมาตร

- ❖ สารละลาย 100 cm³ มีเอทานอลละลาย อยู่ 10 cm³
- ❖ การเตรียม ตวงเอทานอล 10 cm³ เติมน้ำจนได้ *Soln. 100 cm³*

สารละลาย NaCl เข้มข้น 10 % โดยมวลต่อปริมาตร

- ❖ สารละลาย 100 cm³ มีตัวถูกละลาย NaCl 10 กรัม
- ❖ การเตรียม ชั่ง NaCl 10 กรัม เติมน้ำจนได้ *Soln. 100 cm³*

ตัวอย่าง สารละลายน้ำตาลซูโครส ประกอบด้วยซูโครส 30.0 กรัม
ในน้ำ 150.0 กรัม จงหาความเข้มข้นเป็นร้อยละโดยมวลของ
สารละลายนี้

$$\begin{aligned}\%w/w &= \frac{\text{มวลตัวถูกละลาย (g)}}{\text{มวลสารละลาย (g)}} \times 100 \\ &= \frac{30.0 \text{ g}}{150.0 \text{ g} + 30.0 \text{ g}} \times 100 \\ &= 16.7 \%\end{aligned}$$

ตัวอย่าง จะต้องใช้ CaCl_2 กี่กรัม ละลายน้ำ 150 กรัม
เพื่อให้ได้สารละลายเข้มข้น 5 % โดยมวล

$$\%W/W = \frac{\text{มวล } \text{CaCl}_2}{\text{มวล } \text{CaCl}_2 + \text{มวลน้ำ}} \times 100$$

2. โมลาริตี (Molarity, M)

จำนวนโมลของตัวถูกละลายในสารละลาย 1 ลิตร

$$M = \frac{\text{โมลตัวถูกละลาย (mol)}}{\text{ปริมาตรสารละลาย 1 ลิตร (litre)}}$$

○ $1 \text{ Litre} = 1000 \text{ ml} = 1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ dm}^3$

○ $Molar \rightarrow 1 \text{ M (โมลาร์)} = 1 \text{ mol/dm}^3 = 1 \text{ mol/L}$

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

ตัวอย่าง จงคำนวณความเข้มข้นเป็นโมลาริตีของสารละลาย KNO_3 ซึ่งประกอบด้วย KNO_3 จำนวน 15.0 g ละลายอยู่ในสารละลาย 900 cm^3 ($K = 39.1, N = 14.0, O = 16.0$)

$$\text{สารละลาย } 900 \text{ cm}^3 \text{ มี } \text{KNO}_3 \text{ อยู่} = \frac{15.0 \text{ g}}{101.1 \text{ g/mol}} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{สารละลาย } 1000 \text{ cm}^3 \text{ มี } \text{KNO}_3 \text{ อยู่} &= \frac{15.0 \text{ g} \times 1000 \text{ ml}}{101.1 \text{ g/mol} \times 900 \text{ ml}} \text{ mol} \\ &= 0.165 \text{ M} \end{aligned}$$

ตอบ สารละลาย KNO_3 เข้มข้น 0.165 M

3. โมแลลิตี (Molality, m)

จำนวนโมลของตัวถูกละลายในตัวทำละลาย 1 กิโลกรัม

$$m = \frac{\text{โมลตัวถูกละลาย (mol)}}{\text{มวลตัวทำละลาย 1 กิโลกรัม (kg)}}$$

- 1 kg = 1000 g
- *Molal* $\rightarrow$ 1 m (โมแลล) = 1 mol/kg

สารละลาย NaOH(aq)เข้มข้น 0.05 molal หมายถึง มี NaOH 0.05 โมล ในตัวทำละลายน้ำ 1 kg

ตัวอย่าง จงหาความเข้มข้นเป็นโมแลลิตีของสาร ละลาย NaCl ซึ่งประกอบด้วย NaCl 10.00 กรัม ในน้ำ 200 กรัม

(Na = 23.0, Cl = 35.5)

$$\text{น้ำ 200 g มี NaCl จำนวน} = \frac{10.00 \text{ g}}{58.5 \text{ g/mol}} \text{ mol}$$

$$\text{น้ำ 1000 g มี NaCl จำนวน} = \frac{10.00 \text{ g} \times 1000 \text{ g}}{58.5 \text{ g/mol} \times 200 \text{ g}} \text{ mol}$$

สารละลาย NaCl เข้มข้น 0.855 m (โมแลล)

4. เศษส่วนโมล (Mole Fraction, x)

อัตราส่วนระหว่างจำนวนโมลของตัวทำละลายหรือตัวถูกละลายต่อจำนวนโมลทั้งหมดในสารละลาย (ไม่มีหน่วย) ไม่ต้องระบุว่าสารใดเป็นตัวทำละลายหรือตัวถูกละลาย

- ถ้าสารละลายประกอบด้วยสาร A และสาร B

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

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

$$x_A + x_B = 1$$

○ x_A : เศษส่วนโมลของ A n_A : จำนวนโมลของสาร A

○ x_B : เศษส่วนโมลของ B n_B : จำนวนโมลของสาร B

ตัวอย่าง สารละลายชนิดหนึ่งประกอบด้วยน้ำ 36.0 กรัมและกลีเซอริน $[\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3]$ 46.0 กรัม จงหาเศษส่วนโมล ของน้ำและกลีเซอริน (MW = 92.0 g/mol)

- # โมลของน้ำ (n_1) = $(36.0 \text{ g} / 18.0 \text{ g.mol}^{-1}) = 2.0 \text{ mol}$
- # โมลของกลีเซอริน (n_2) = $(46.0 \text{ g} / 92.0 \text{ g.mol}^{-1}) = 0.5 \text{ mol}$
- เศษส่วนโมลของน้ำ (x_1) = $(2.0 / (2.0 + 0.5)) = 0.8$
- เศษส่วนโมลของกลีเซอริน (x_2) = $(0.5 / (2.0 + 0.5)) = 0.2$

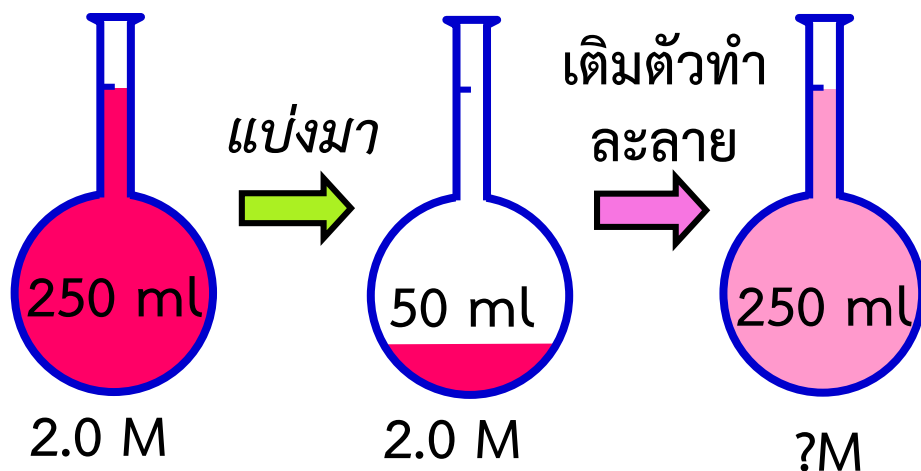
แบบฝึกหัด

เตรียมสารละลายโดย เติม KMnO_4 5.00 g ($\text{MW} = 158.03 \text{ g.mol}^{-1}$)
ในขวดเชิงปริมาตร เติมน้ำจนได้ปริมาตร 100 ml น้ำหนักรวมของ
สารละลายเท่ากับ 105.0 g จงคำนวณหาความเข้มข้น

- Molarity
- % W/V
- % W/W
- Molality
- Mole Fraction

การเจือจางสารละลาย (Dilution)

การเจือจางสารละลายคือการทำให้ความเข้มข้นของสารละลายลดลงโดยการเพิ่มตัวทำละลาย



การเจือจางทำให้ความเข้มข้นลดลงแต่จำนวนโมลเท่าเดิม

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$2 \text{ M} \times 50 \text{ ml} = C_2 \times 250 \text{ ml}$$

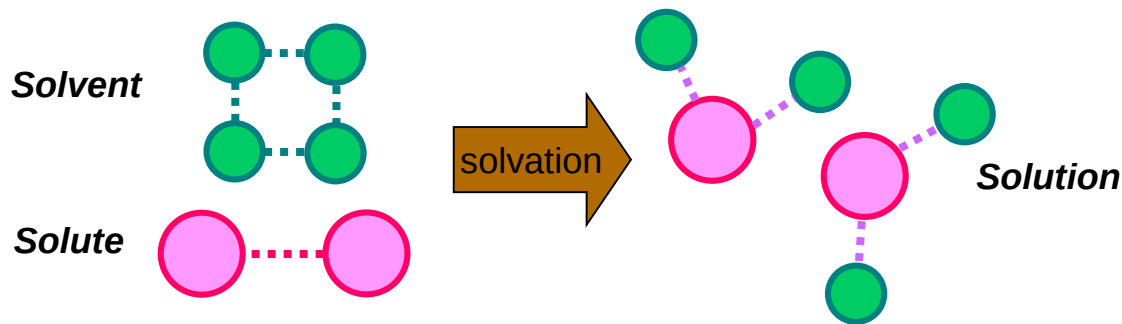
$$C_2 = \frac{2 \text{ M} \times 50 \text{ ml}}{250 \text{ ml}} = 0.40 \text{ M}$$

การละลายได้ (Solubility)

สารละลายเกิดขึ้นได้อย่างไร?

อนุภาคของตัวถูกละลายเข้าไปแทนที่อนุภาคของตัวทำละลายเกิดขึ้นได้เมื่อ

- ทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลาย (Solvent)
- ทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของตัวถูกละลาย (Solute)
- สร้างแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย



ความร้อนของการละลาย (ΔH_{soln})

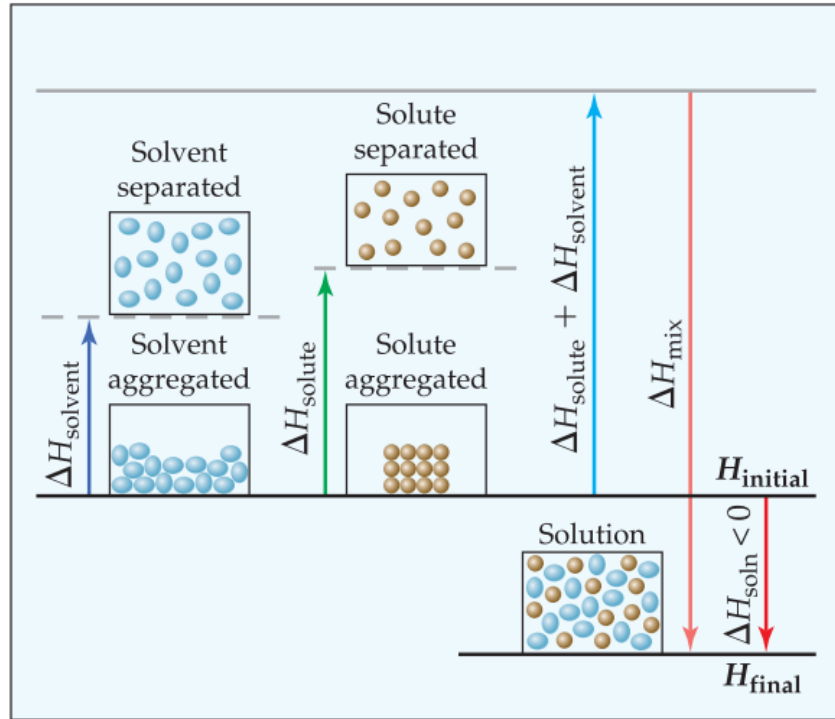
กระบวนการละลายของตัวถูกละลายในตัวทำละลายประกอบด้วย

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

ΔH_{soln} เป็นบวก $\rightarrow$ ดูดความร้อน

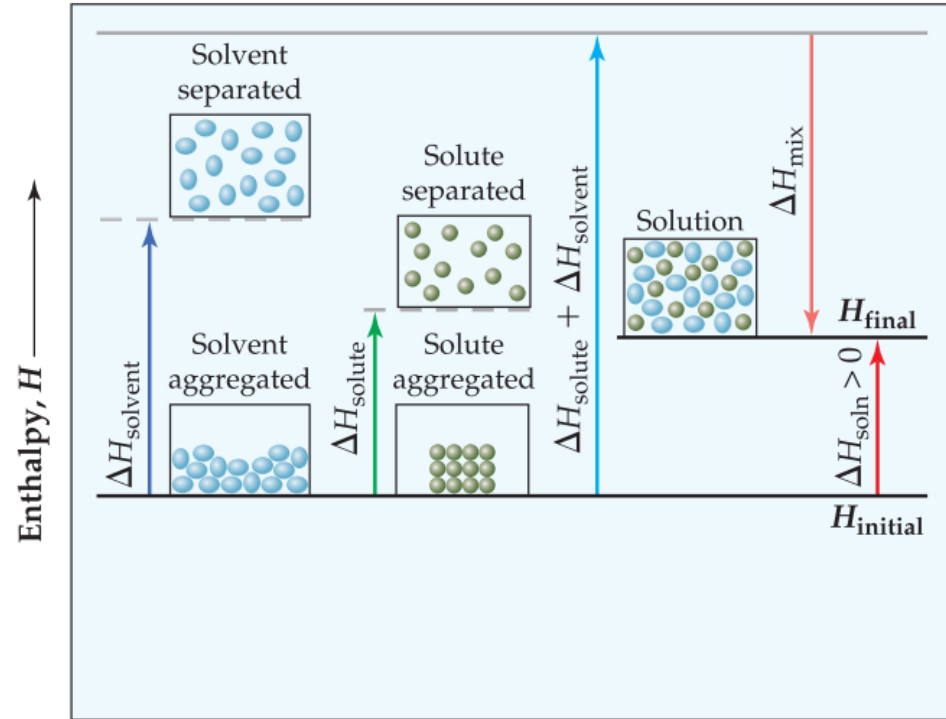
ΔH_{soln} เป็นลบ $\rightarrow$ คายความร้อน

Enthalpy ที่เปลี่ยนแปลงไปของการละลาย



Exothermic solution process

กระบวนการคายความร้อน $\Delta H_{\text{soln}} < 0$
 สารตั้งต้น $\rightarrow$ ผลิตภัณฑ์ + ความร้อน



Endothermic solution process

กระบวนการดูดความร้อน $\Delta H_{\text{soln}} > 0$
 สารตั้งต้น + ความร้อน $\rightarrow$ ผลิตภัณฑ์

ตัวอย่างการละลายที่ดูด/คายความร้อน

Heat /Hot Pack คายความร้อน $\Delta H_{\text{soln}} < 0$

แมกนีเซียมซัลเฟต (MgSO_4)

$H_{\text{soln}} = -91.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ เมื่อผสมกับน้ำ

Cold Pack ดูดความร้อน $\Delta H_{\text{soln}} > 0$

แอมโมเนียมไนเตรต (NH_4NO_3)

$H_{\text{soln}} = 26.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ เมื่อผสมกับน้ำ



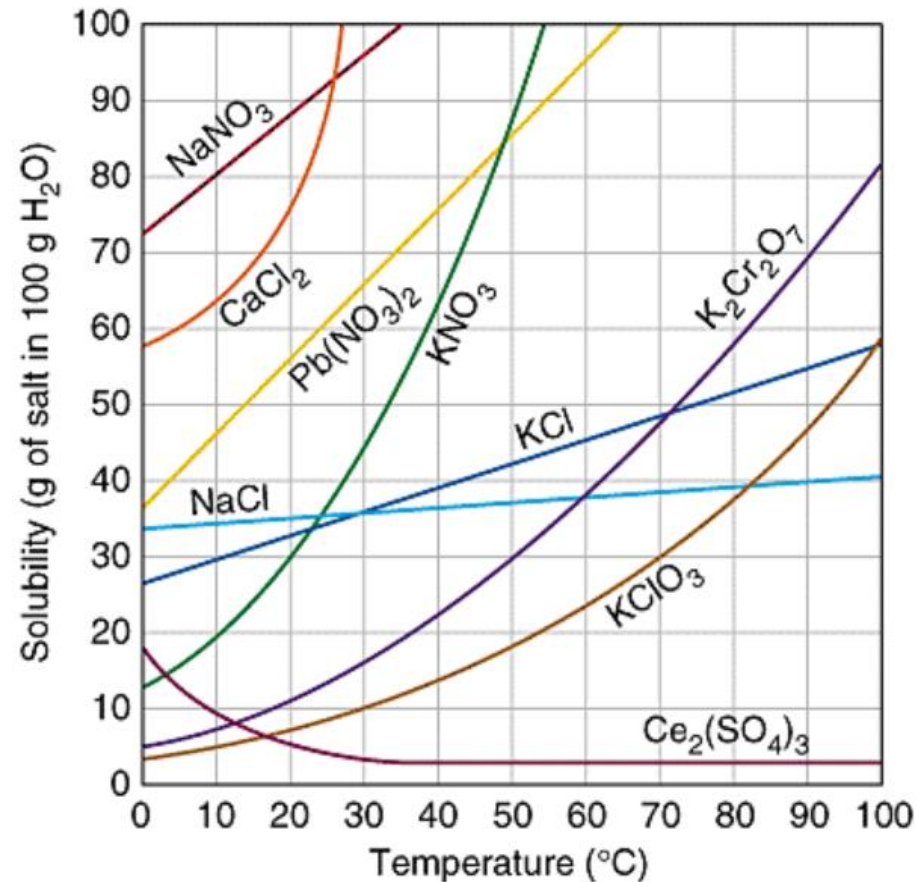
สภาพการละลายได้ (solubility) คือ จำนวนกรัมของตัวถูกละลายที่มากที่สุดที่ละลายได้ในตัวทำละลาย 100 กรัม ในสถานะสมดุล

สภาพการละลายได้ขึ้นกับ

- ❖ ชนิดของตัวทำละลาย
- ❖ ชนิดของตัวถูกละลาย
- ❖ อุณหภูมิ & ความดัน

สารละลายน้ำ (aqueous)

Solubility	สมบัติการละลายน้ำ
$< 0.1 \text{ g}$	ไม่ละลาย
$0.1 - 1.0 \text{ g}$	ละลายได้เล็กน้อย
$> 1.0 \text{ g}$	ละลาย



สารละลายอิ่มตัว (Saturated Solution)

สารละลายอิ่มตัว คือ สารละลายที่มีปริมาณตัวถูกละลาย ละลาย อยู่มากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ที่อุณหภูมินั้นๆ

สมดุลระหว่างตัวถูกละลายในสถานะของแข็ง และ aqueous



ถ้าตัวถูกละลายตกตะกอนแสดงว่าสารละลายอิ่มตัวแล้ว

สารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด **Supersaturation** คือ สารละลายที่มีความเข้มข้นของตัวถูกละลายสูงกว่าสภาพการละลายได้

เติมเกลือ 170 g ลงในน้ำ 100 mL ที่ 100 °C แล้ว
ลดความร้อนลงเหลือ 20 °C

Amount of sodium acetate dissolved is greater than its solubility at this temperature



Seed crystal of sodium acetate added to supersaturated solution



Excess sodium acetate crystallizes from solution



Solution arrives at saturation

*เกลือละลายได้มากที่สุด 46 g ต่อน้ำ 100 mL ที่ 20 °C

3. ปัจจัยที่มีผลต่อสภาพการละลาย

1. ชนิดของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย

แรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคขึ้นอยู่กับชนิดของสาร

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

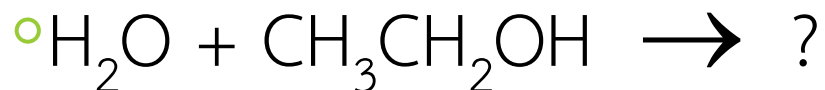
ถ้าแรงดึงดูดระหว่างตัวทำละลายและแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกละลายเป็นชนิดเดียวกัน หรือ มีค่าใกล้เคียงกัน สารทั้งสองจะละลายกันได้

‘Like dissolve Like’

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



2. อุณหภูมิ

เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน สารจะละลายมากขึ้นหรือน้อย ลงขึ้นกับว่าเป็นกระบวนการดูดหรือคายความร้อน

❖ ปฏิกิริยาดูดความร้อน ($\Delta H = +$)
เพิ่ม T สารละลายมากขึ้น

❖ ปฏิกิริยาคายความร้อน ($\Delta H = -$)
เพิ่ม T สารละลายน้อยลง

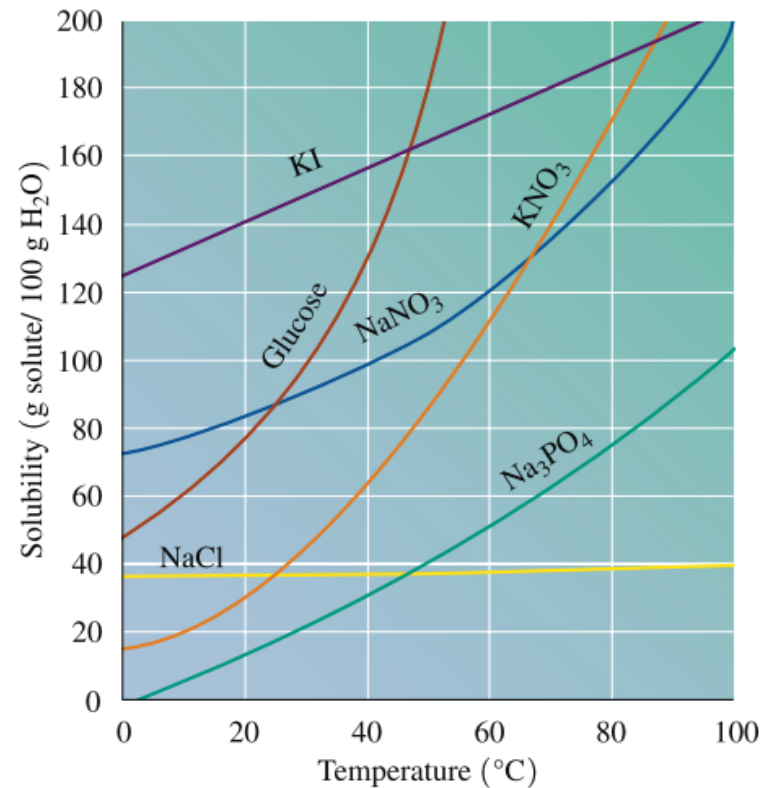


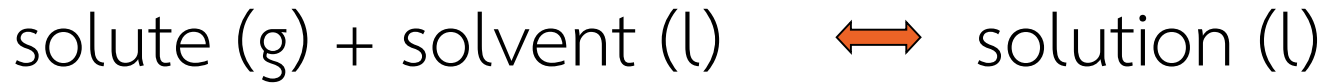
FIGURE 12.5 In water, most common solids are more soluble as the temperature increases.

แบบฝึกหัด ความร้อนของสารละลาย LiCl (aq) มีค่า $= -37.42$ kJ/mol และ สภาพการละลายได้ของ LiCl (aq) ที่ $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ เท่ากับ 63.7 g/100 ml

- การละลายของ LiCl คาย หรือ ดูดความร้อน
- ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ LiCl จะละลายมากขึ้น หรือ น้อยลง
- ค่า ΔH เป็นลบ การละลายเป็นกระบวนการคายความร้อน
- เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้สภาพการละลายลดลง (< 63.7 g/100ml)

3. ความดัน

กรณีที่ตัวถูกละลายเป็นแก๊ส ถ้าความดันแก๊สเพิ่ม แก๊สจะละลายได้มากขึ้น

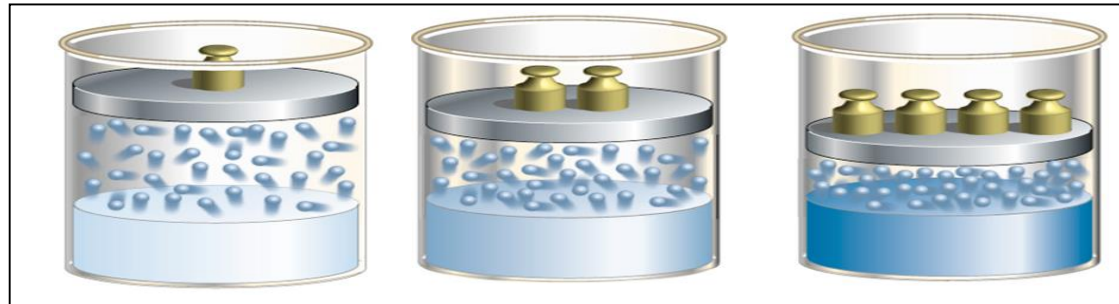


$$(\text{Henry's Law}) \quad C = kP$$

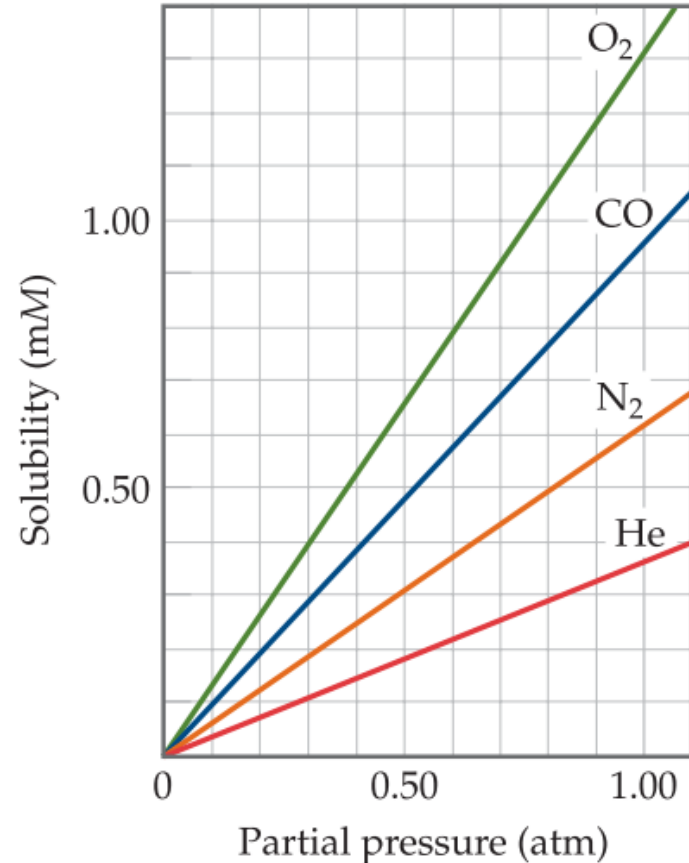
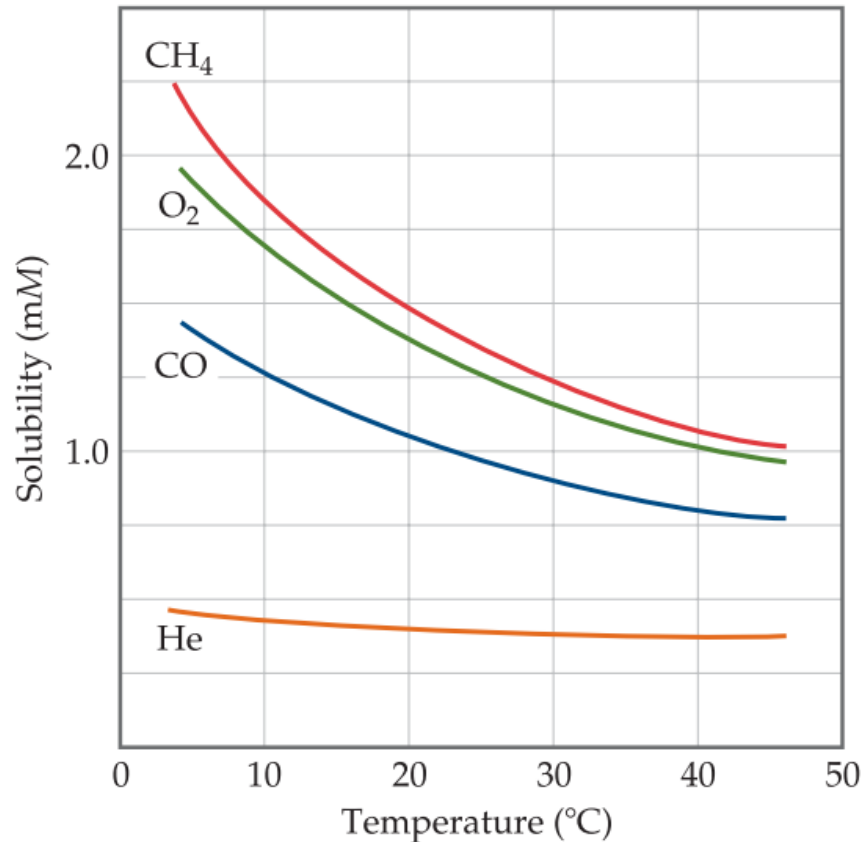
C คือ ความเข้มข้น (mol L^{-1})

k คือ ค่าคงที่แก๊สแต่ละชนิด

P คือ ความดัน (atm)



เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิและความดันต่อการละลายก๊าซใน
ของเหลว



น้ำเสียจากโรงงานที่มีอุณหภูมิสูง → O₂ ในน้ำลดลง → สัตว์น้ำตาย

สารละลายสมบูรณ์แบบ (Ideal Solution)

ถ้าพลังงานที่ใช้ในการแยกตัวถูกละลายและแยกตัวทำละลาย (ΔH_{diss}) มีขนาดเท่ากับพลังงานที่คายออกมาเมื่อตัวถูกละลายและตัวทำละลายดึงดูดกัน (ΔH_{bind})

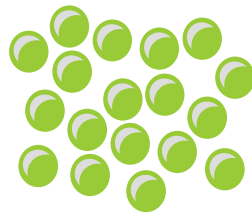
$$\Delta H_{\text{soln}} = \Delta H_{\text{diss}} + \Delta H_{\text{bind}} = 0$$

สารละลายที่ได้เรียกว่า สารละลายสมบูรณ์แบบ

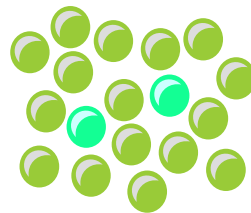
- $\Delta H_{\text{soln}} = 0 \rightarrow$ ideal solution
- $\Delta H_{\text{soln}} \neq 0 \rightarrow$ non-ideal solution

สารละลายสมบูรณ์แบบ คือสารละลายที่ solute และ solvent มีสมบัติใกล้เคียงกัน คือ

- โครงสร้างคล้ายกัน
- ขนาดใกล้เคียงกัน
- แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเป็นแบบเดียวกัน



Solvent
บริสุทธิ์



Ideal
Solution



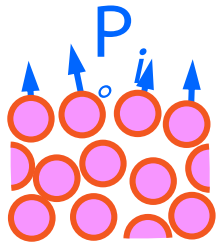
Non-ideal
Solution

การจัดเรียงตัว
ของสาร
เปลี่ยนแปลงไป

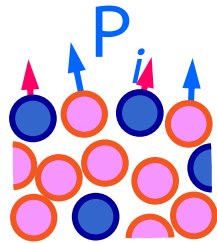
ความดันไอของสารละลายสมบูรณ์แบบ

ราอูลท์ (Raoult) ได้ศึกษาพฤติกรรมความดันไอของสารในสารละลายสมบูรณ์แบบ สรุปว่า

ที่อุณหภูมิคงที่ความดันไอของสารองค์ประกอบในสารละลาย (P_i) มีค่าเท่ากับผลคูณระหว่างเศษส่วนโมลของสาร (X_i) กับความดันไอของสารบริสุทธิ์ (P_i°)



สารบริสุทธิ์ (i)



สารละลาย

$$P_i^\circ > P_i$$
$$P_i = x_i P_i^\circ$$

ถ้าสารละลายประกอบด้วยสาร A และ B

$$P_A = x_A P_A^\circ$$

$$P_B = x_B P_B^\circ$$

$$P_{total} = P_A + P_B$$

- 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

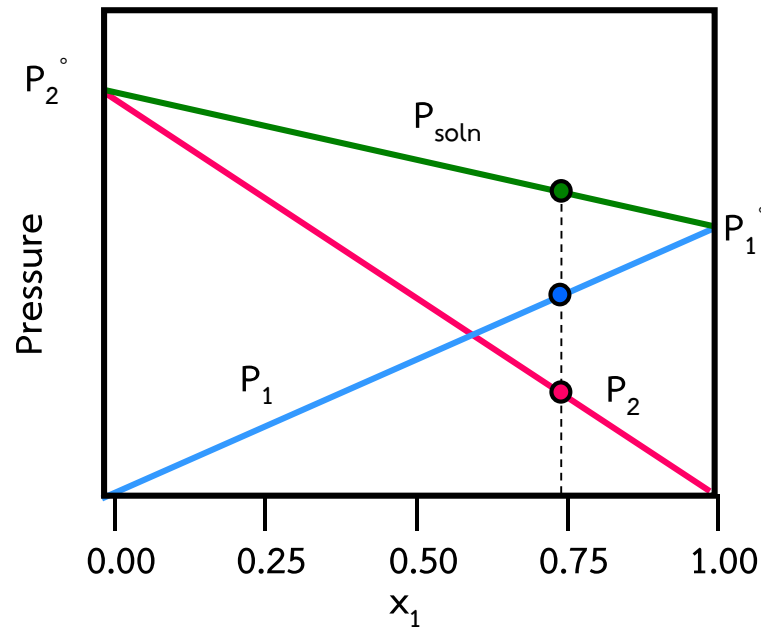
ถ้าสารละลายประกอบด้วยสาร A, B, C ...

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

ถ้าทั้งตัวทำละลาย (1) และตัวถูกละลาย (2) ระเหยได้

$$\begin{aligned} P_{\text{soln}} &= P_1 + P_2 \\ &= x_1 P_1^\circ + x_2 P_2^\circ \end{aligned}$$

เส้นกราฟความดันไอ



$$x_1 + x_2 = 1$$

$$P_{\text{soln}} = P_1 + P_2$$

ถ้าตัวถูกละลาย (2) ไม่ระเหยและไม่แตกตัว ($P_2 = 0$)

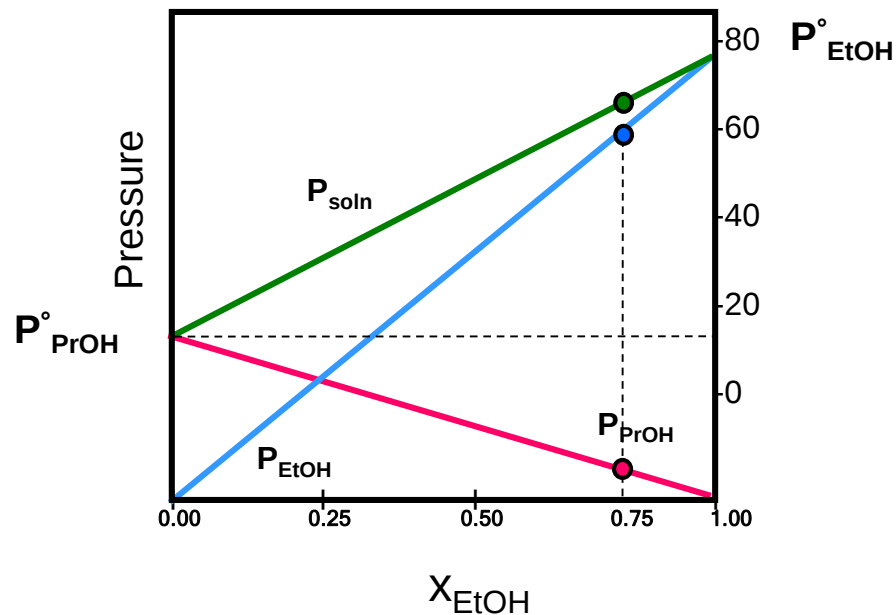
$$P_{\text{soln}} = P_1 = x_1 P_1^\circ$$

ตัวอย่าง จงคำนวณหา P_{soln} ที่ 30°C ของสารละลายสมบูรณ์แบบ
ซึ่งประกอบด้วย $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ และ $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ โดย $x_{\text{EtOH}} = 0.75$

$$P^{\circ}_{\text{EtOH}} = 79.1 \text{ torr}$$

$$P^{\circ}_{\text{PrOH}} = 27.6 \text{ torr}$$

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



4. สมบัติคอลลิเกทีฟ

สมบัติทางกายภาพของสารละลายที่ขึ้นกับความเข้มข้นของอนุภาคตัวถูกละลายในสารละลายและชนิดของตัวทำละลาย (เมื่อตัวถูกละลายไม่ระเหยและไม่แตกตัว) แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของตัวถูกละลาย

1. การลดต่ำลงของความดันไอ
2. การสูงขึ้นของจุดเดือดและการลดต่ำลงของจุดเยือกแข็ง
3. ความดันออสโมติก

1. การลดต่ำลงของความดันไอ

ถ้าสารละลายมี solute ที่ไม่ระเหย ผิวหน้าสารละลายจะมีจำนวนโมเลกุลของ solvent น้อยลง เพราะมีโมเลกุล solute ปะปนอยู่

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

การคำนวณหาความดันไอที่ลดต่ำลง

- ตัวทำละลายบริสุทธิ์ $P = P^\circ_{\text{solvent}}$

- ตัวทำละลาย + ตัวถูกละลาย

$$P_{\text{solution}} = x_{\text{solvent}} P^\circ_{\text{solvent}}$$

- ความดันไอที่ลดต่ำลง

$$\Delta P = P^\circ_{\text{solvent}} - x_{\text{solvent}} P^\circ_{\text{solvent}}$$

$$\Delta P = (1 - x_{\text{solvent}}) P^\circ_{\text{solvent}} \text{ เนื่องจาก } (x_{\text{solute}} + x_{\text{solvent}} = 1)$$

$$\Delta P = x_{\text{solute}} P^\circ_{\text{solvent}}$$

ตัวอย่าง การลดลงของความดันไอ

สารละลายประกอบด้วยซูโครส ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)หนัก 68 g ในน้ำ 1 kg ที่อุณหภูมิ 20°C ความดันไอของน้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมินี้มีค่าเท่ากับ 17.50 torr จงหาความดันไอของสารละลาย

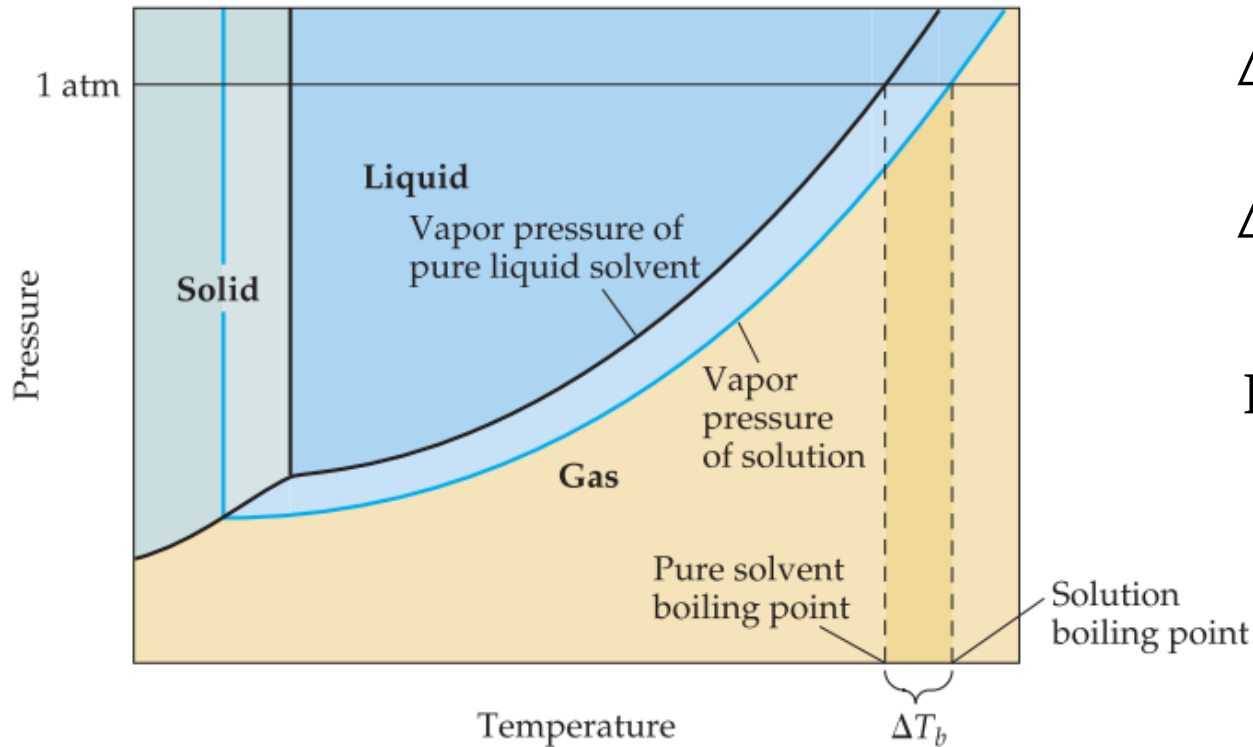
2. การสูงขึ้นของจุดเดือด และการลดต่ำลงของจุดเยือกแข็ง

เมื่อความดันไอของสารเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากอิทธิพลของตัวถูกละลาย จุดเดือดและจุดเยือกแข็งก็จะเปลี่ยนไปด้วย

❖ จุดเดือด (boiling point) คือ สภาวะที่ของเหลวและแก๊สอยู่ในสมดุลกัน

❖ จุดเยือกแข็ง (freezing point) คือ สภาวะที่ของแข็งและของเหลวอยู่ในสมดุลกัน

การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด



$$\Delta T_b = K_b m$$

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

$$m = \frac{w_2 \times 1000}{MW \times w^o}$$

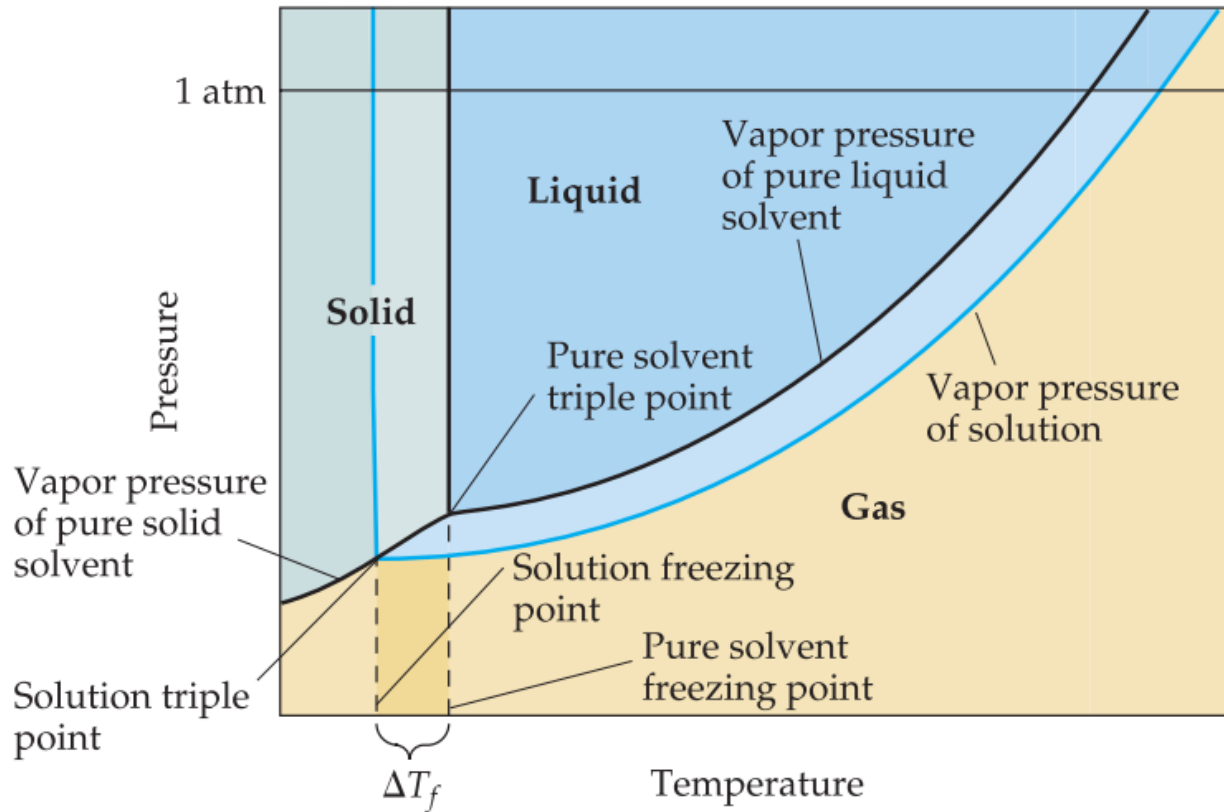
MW = มวลโมเลกุลตัวถูกละลาย (g/mol)

w^o = มวลตัวทำละลาย (g)

w_2 = มวลตัวถูกละลาย (g)

K_b = molal boiling point elevation constant หมายถึงจุดเดือดของสารละลายที่เพิ่มขึ้น เมื่อตัวถูกละลาย 1 โมล ละลายในตัวทำละลาย 1 กิโลกรัม

การลดลงของจุดเยือกแข็ง



$$\Delta T_f = K_f m$$

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

$$m = \frac{w_2 \times 1000}{MW \times w^o}$$

MW = มวลโมเลกุลตัวถูกละลาย (g/mol)

W^o = มวลตัวทำละลาย (g)

W₂ = มวลตัวถูกละลาย (g)

K_f = molal freezing point elevation constant หมายถึงจุดเยือกแข็งของสารละลายที่ลดลง เมื่อตัวถูกละลาย 1 โมล ละลายในตัวทำละลาย 1 กิโลกรัม

ตัวอย่าง K_b และ K_f ของสารต่างๆ

สาร	T_f (°C)	K_f (°C/molal)	T_b (°C)	K_b (°C/molal)
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

k_b คือค่าอุณหภูมิจุดเดือดของสารละลายที่เพิ่มขึ้นเมื่อมี solute 1 โมล ละลาย ใน solvent 1 kg

k_f คือค่าอุณหภูมิจุดเยือกแข็งของสารละลายที่ลดลงเมื่อมี solute 1 โมล ละลาย ใน solvent 1 kg

แบบฝึกหัด จงหาจุดเดือดของสารละลายซึ่งประกอบด้วยตัวถูกละลายหนัก 100 กรัม ($MW = 60$) ในน้ำ 500 กรัม

แบบฝึกหัด เมื่อตัวถูกละลายไม่ระเหยและไม่แตกตัวหนัก 2.50 g ละลายในน้ำ 125 g ได้สารละลายซึ่งมีจุดเยือกแข็ง $-0.372\text{ }^{\circ}\text{C}$ จงหาน้ำหนักโมเลกุลของตัวถูกละลาย

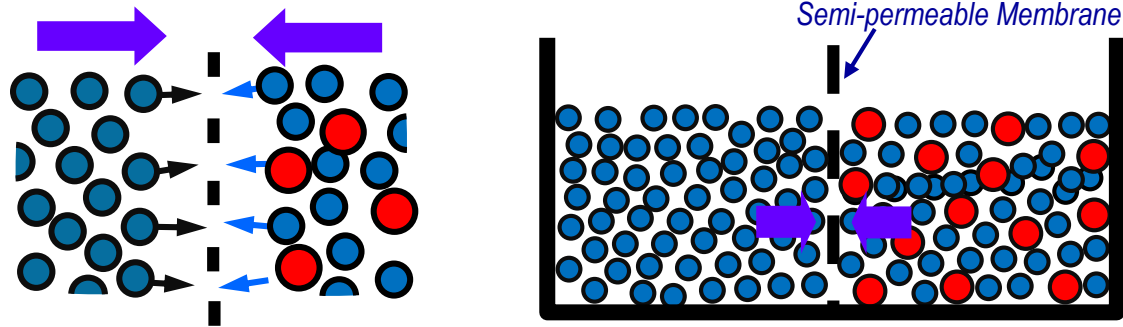
$$\Delta T_f = T_f - T_f' = 0\text{ }^{\circ}\text{C} - (-0.372\text{ }^{\circ}\text{C}) = 0.372\text{ }^{\circ}\text{C}$$

ตัวอย่างโจทย์

เติมสารละลาย unknown โดยการเติมสารนั้น 0.250g ลงใน CCl_4 40.0 g พบว่าจุดเดือดเพิ่มขึ้น 0.357°C จงหามวลโมเลกุลของตัวถูกละลายนั้น (คำตอบ 88.0 g mol^{-1})

3. ความดันออสโมติก

ความดันออสโมติกคือผลต่างระหว่างความดันของสารละลายที่มีความเข้มข้นไม่เท่ากันซึ่งแยกกันด้วยเยื่อกึ่งผ่านหรือเยื่อเลือกผ่าน (semipermeable membrane)

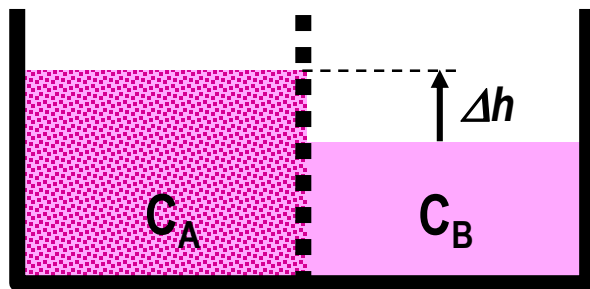


ความสามารถของตัวทำละลายในการลอดผ่านเยื่อกึ่งผ่านจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่ไม่สามารถลอดผ่านเยื่อกึ่งผ่านเพิ่มขึ้น ทำให้ระดับของเหลวระหว่างสองฝั่งของเยื่อกึ่งผ่านมีค่าไม่เท่ากัน

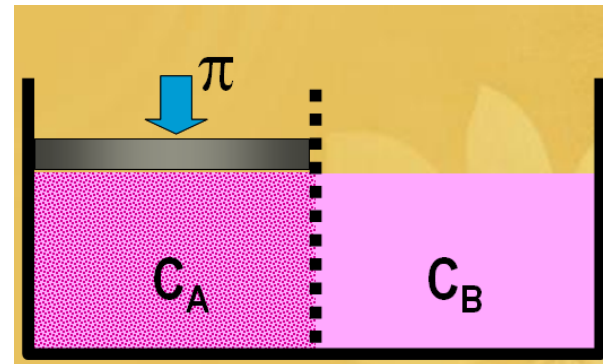
ผลต่างของความสูงของสารละลายแปรผันโดยตรงกับผลต่างความเข้มข้นของสารละลาย

เมื่อเพิ่มความดันให้กับสารด้านที่มีความเข้มข้นสูง จะทำให้มีการเคลื่อนที่ย้อนกลับ เรียกว่า Reverse-Osmosis

ความดันที่ทำให้ความสูงของสารทั้งสองฝั่งเท่ากัน เรียกว่าความดันออสโมติก (π)



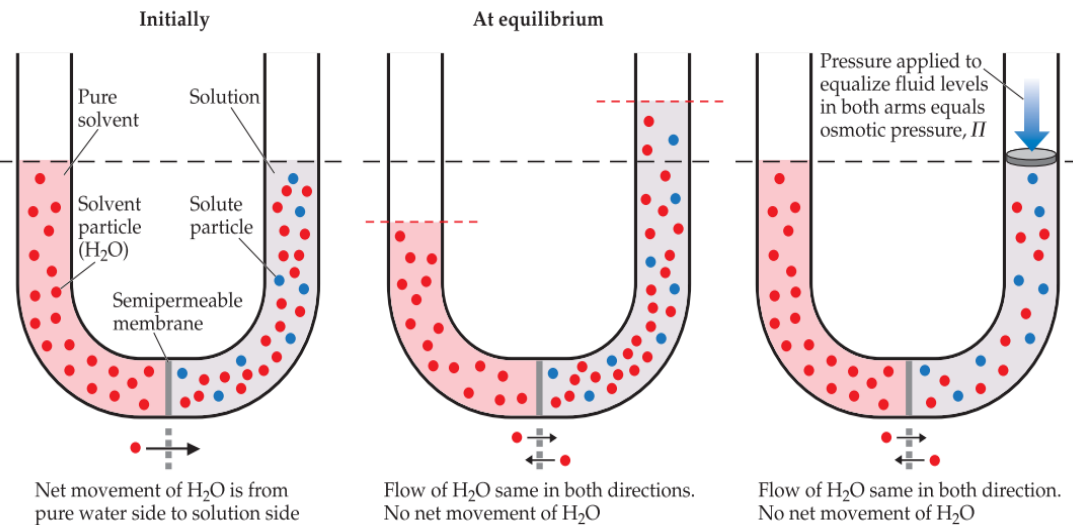
$$C_A > C_B \quad \Delta h \propto C_A - C_B$$



$$\pi \propto \Delta h$$

ความดันออสโมติกระหว่างตัวทำละลายและสารละลาย ซึ่งแยกออกจากกันด้วยเยื่อกึ่งผ่าน สามารถหาได้จากกฎของ 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)

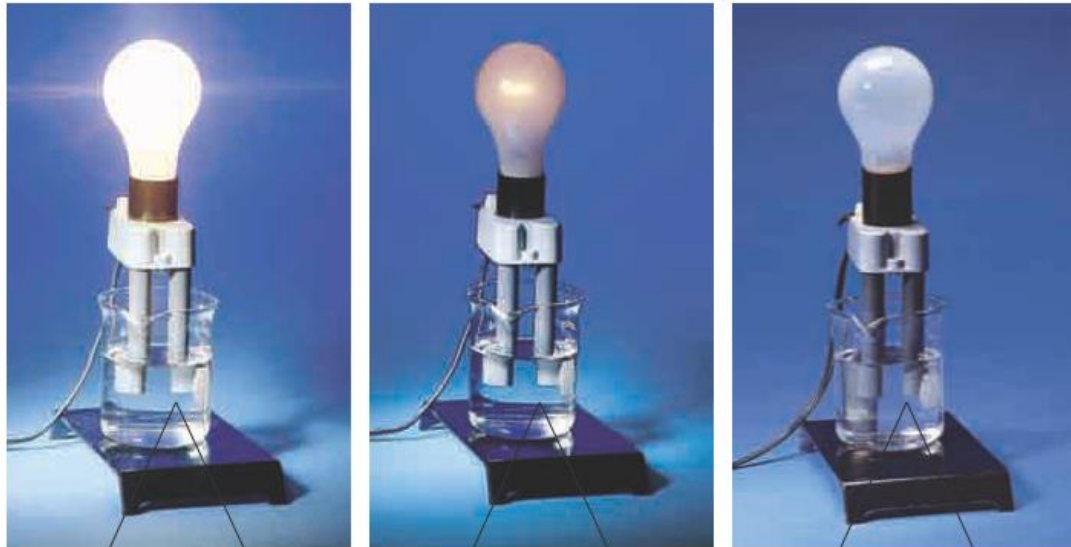
T = อุณหภูมิ (K)

การนำไฟฟ้าของสารละลาย

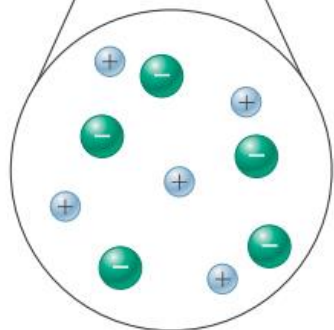
Solution Conductivity

Electrolyte and Non-electrolyte

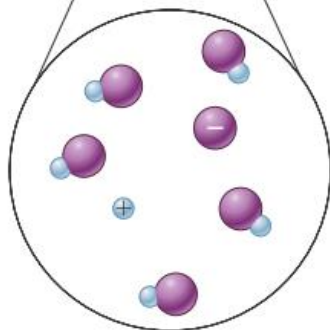
คุณสมบัติอย่างหนึ่งของสารละลายคือความสามารถในการนำไฟฟ้า



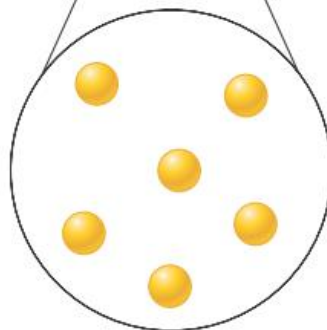
Photos © Ken O'Donoghue © Cengage Learning



a
Many ions



b
Few ions



c
No ions

น้ำบริสุทธิ์เป็นตัวนำไฟฟ้าที่
แย่มาก

a) Strong electrolyte
 HCl

b) Weak electrolyte
 CH_3COOH

c) Non-electrolyte
 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ Sucrose

นิยามของการนำไฟฟ้าของสารละลาย

ถ้ากำหนดให้ความต้านทานทางไฟฟ้า (resistance) R หน่วย Ω

ความนำไฟฟ้า (conductance) $G = 1/R$ หน่วย Ω^{-1}

สมัยก่อนมีหน่วยเป็น “mho” (ohm ถอยหลัง) แต่ปัจจุบันใช้หน่วย

“Siemens” โดยที่ $1\text{ S} = 1\ \Omega^{-1} = 1\text{ C V}^{-1}\text{ S}^{-1}$

การนำไฟฟ้าแปรผกผันกับความยาว l และแปรผันตรงกับหน้าตัด A

$$G = \frac{\kappa A}{l}$$

κ คือค่าการนำไฟฟ้า (conductivity) หน่วย SI คือ S m^{-1}

ค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลาย

ค่าการนำไฟฟ้านั้นขึ้นอยู่กับจำนวนไอออนในสารละลาย หรือความเข้มข้นของสารละลาย C ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, M) ดังนั้นจึงมีการกำหนดค่า “แลมบ์ดา” หรือค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลาย (molar conductivity) Λ

$$\Lambda = \frac{\kappa}{1000 C}$$

Λ มีหน่วย SI คือ $S\ m^2\ \text{mol}^{-1}$ และปกติแล้วจะมีค่า $\sim 10\ \text{mS}\ m^2\ \text{mol}^{-1}$ (จากการทดลองพบว่า Λ เปลี่ยนแปลงไปขึ้นอยู่กับความเข้มข้น)

Λ ไม่ได้แปรผันโดยตรงกับ C เสมอไป

*การนำไฟฟ้าของสารละลาย (Lab #7, Molar conductivity)

การเปลี่ยนแปลงของ Λ ขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลาย

จากการทดลองพบว่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์อ่อนนั้นไม่ตรงไปตรงมาเสมอไป กล่าวคือการเพิ่มความเข้มข้น 2 เท่า นั้น จะไม่ทำให้จำนวนไอออนเพิ่มขึ้นสองเท่าไปด้วย ยิ่งไอออนมาก แรงระหว่างไอออนในสารละลายก็มากตามไปด้วย

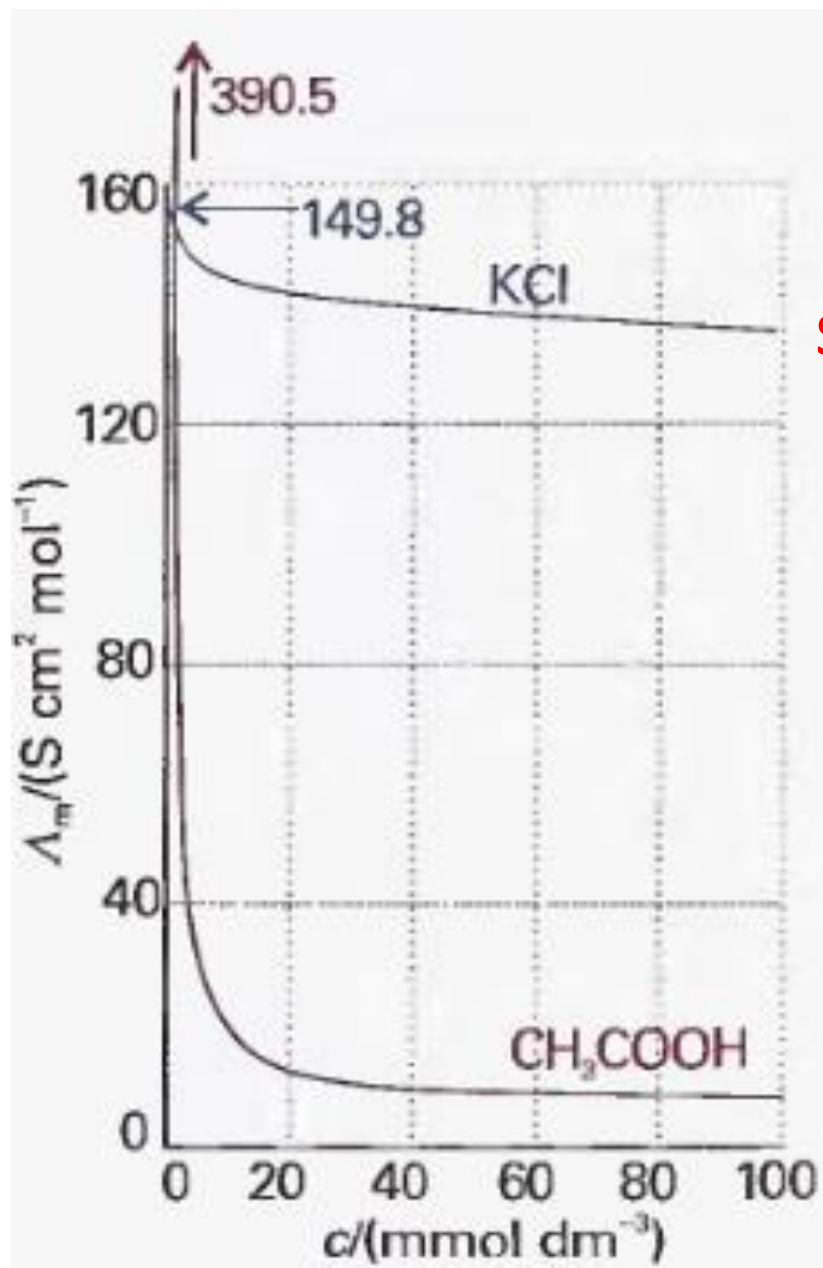
เราสามารถแบ่งสารละลายตามคุณสมบัติการนำไฟฟ้าออกเป็น 2 ชนิด

1) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวได้ดี (strong electrolyte)

- Λ ขึ้นอยู่กับ C บ้าง และโดยทั่วไป Λ ลดลงเมื่อ C เพิ่มขึ้น

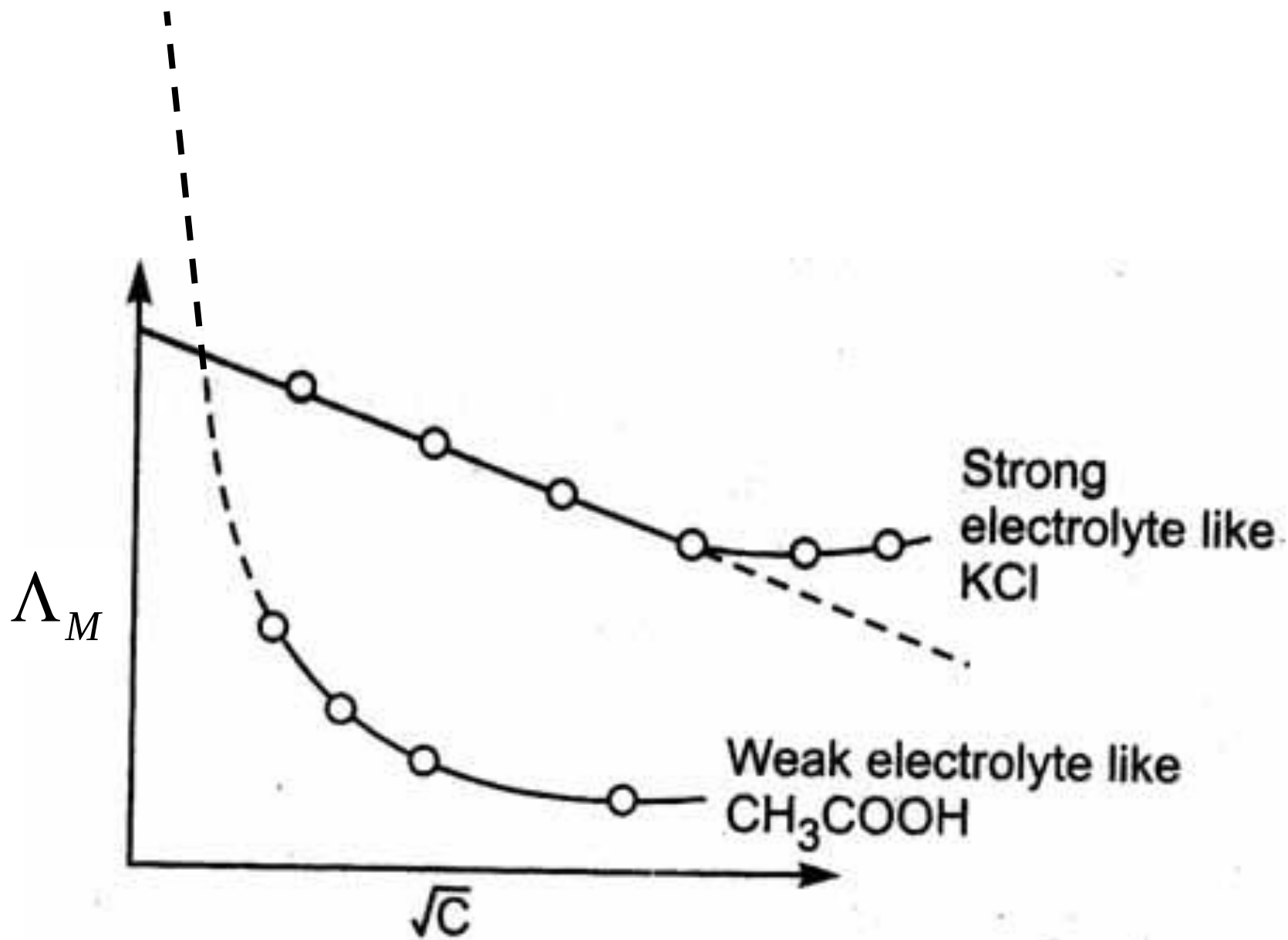
2) สารละลายอิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolyte)

Λ มีค่า “ปกติ” เมื่อ C ต่ำใกล้ศูนย์ แต่ลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อ C เพิ่มขึ้น



strong electrolyte

weak electrolyte



สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวได้ดี (strong electrolyte)

- สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวได้ดี จะแตกตัวเป็นไอออนเกือบหมด เช่น กรดแก่ HCl หรือของแข็งไอออนิก KCl, NaCl
- เนื่องจากสารเหล่านี้แตกตัวได้ดี ความเข้มข้นของไอออนแปรผันตรงกับ ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวได้ดี
- ในศตวรรษที่ 19 นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน Friedrich Kohlrausch ได้แสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มข้นต่ำ Λ จะมีความสัมพันธ์กับ C ดังสมการ

$$\text{Kohlrausch's Law} \quad \Lambda = \Lambda_0 - B\sqrt{C}$$

Λ_0 คือค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลายที่มีความเจือจางถึงขั้นสุด
(limiting molar conductivity)

Λ_0 ค่าโมลการนำไฟฟ้าที่มีความเจือจางถึงขั้นสุด

ค่านี้เกิดขึ้นในกรณีที่ความเข้มข้นต่ำมาก (เกือบศูนย์) จนเปรียบเสมือนว่าไอออนไม่ทำปฏิกิริยากัน

$$\Lambda = \Lambda_0 - B\sqrt{C}$$

สิ่งที่น่าสังเกตคือค่า Λ_0 จะลดลง เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น

ค่าคงที่ B เป็นการคำนวณเมื่อความเข้มข้นไม่เป็นศูนย์

เมื่อสารละลายเจือจางมากจนไอออนไม่ทำปฏิกิริยากัน เราพบว่าค่าการนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับ การเคลื่อนที่ที่สวนทางกัน(และไม่ชนกัน)ของไอออนบวก และ ไอออนลบ

กฎของการเคลื่อนที่อิสระของไอออน

Kohlrausch ยังได้แสดงให้เห็นว่า Λ_0 นั้นสามารถหาได้จากการทดลองโดยการรวมค่าโมลการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลาย ถ้าให้ค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลายที่มีความเจือจางถึงขั้นสุดของไอออนบวกเป็น λ_+ และของไอออนลบเป็น λ_-

ดังนั้นกฎของการเคลื่อนที่อิสระของไอออนกล่าวไว้ว่า

$$\Lambda_0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$$

โดยที่ ν_+ คือจำนวนไอออนบวก และ ν_- คือจำนวนไอออนลบ เช่น

$$\nu_+ = \nu_- = 1 \text{ สำหรับ NaCl, HCl}$$

$$\nu_+ = 1, \nu_- = 2 \text{ สำหรับ MgCl}_2$$

ตัวอย่างโจทย์ strong electrolyte

จงหา Λ_0 ของ BaCl_2 ในน้ำที่ 298 K

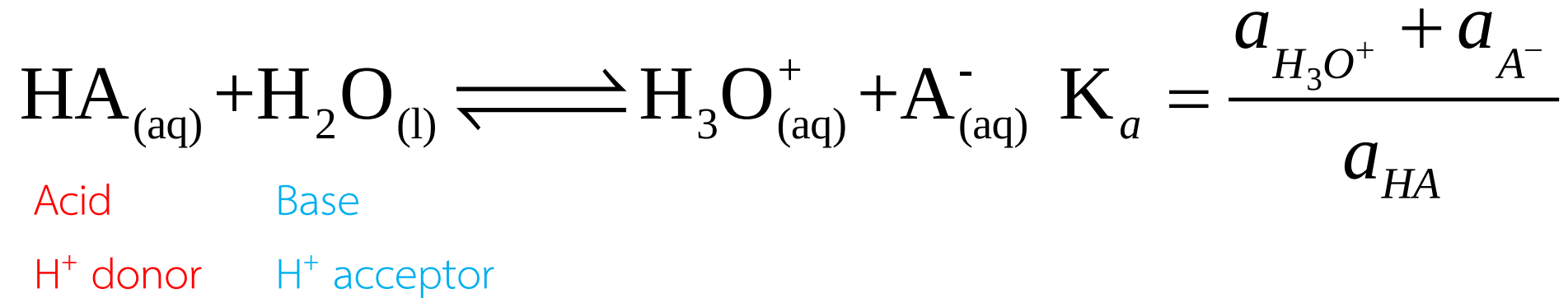
Synoptic table 21.5* Limiting ionic conductivities in water at 298 K

$\lambda / (\text{mS m}^2 \text{mol}^{-1})$		$\lambda / (\text{mS m}^2 \text{mol}^{-1})$	
H^+	34.96	OH^-	19.91
Na^+	5.01	Cl^-	7.63
K^+	7.35	Br^-	7.81
Zn^{2+}	10.56	SO_4^{2-}	16.00
Ba^{2+}	12.72		

$$\begin{aligned}\Lambda_0 &= \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \\ &= (1 \times 12.72) + (2 \times 7.63) \\ &= 27.98 \text{ mS m}^2 \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

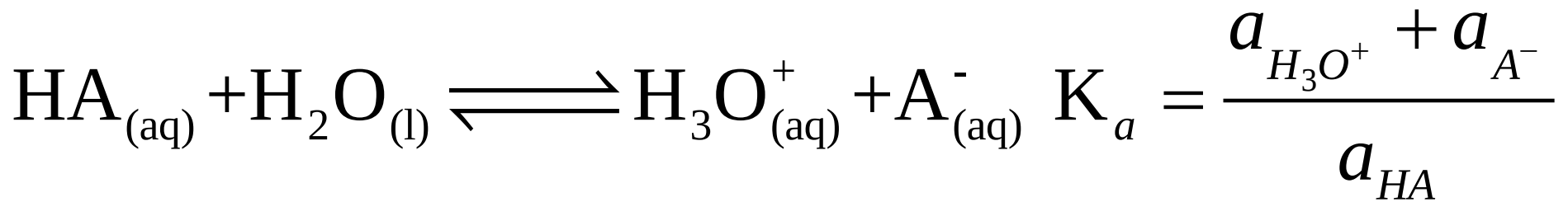
สารละลายอิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolyte)

สารละลายอิเล็กโทรไลต์อ่อน ไม่แตกตัวเต็มที่ ได้แก่กรดและเบสของ Bronsted



การนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับจำนวนไอออนในสารละลายและเราจะพูดถึง
องศาของการแตกตัว α ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c \quad [\text{A}^-] = \alpha c \quad [\text{HA}] = (1 - \alpha)c$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c \quad [\text{A}^-] = \alpha c \quad [\text{HA}] = (1 - \alpha)c$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = \frac{K_a}{2c} \left\{ \left(1 + \frac{4c}{K_a} \right)^{1/2} - 1 \right\}$$

$$\Lambda_m = \alpha \Lambda_0$$

Λ_m คือ ค่าการนำไฟฟ้า
ที่วัดได้จากการทดลอง

Ostwald's dilution law

$$\Lambda_m = \alpha \Lambda_0 \qquad K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_0} \qquad \frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha c}{K_a}$$

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\Lambda_m c}{K_a \Lambda_0^2}$$

จะสังเกตได้ว่าการสร้างกราฟ $1/\Lambda_m$ vs $\Lambda_m c$ จะได้จุดตัดแกน y
มีค่าเท่ากับ $1/\Lambda_0$ และความชันเท่ากับ $1/K_a \Lambda_0^2$

Finding the limiting molar conductance Λ_0

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{c\Lambda_m}{K_a\Lambda_0^2} + \frac{1}{\Lambda_0}$$

$$y = mx + c$$

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \underbrace{\frac{1}{K_a\Lambda_0^2}}_{\text{slope}} \cdot \underbrace{c\Lambda_m}_{\text{y-intercept}} + \frac{1}{\Lambda_0}$$

