

ของเหลว (Liquid)

และสารละลาย (Solution)



ของเหลวและสารละลาย

(อ้างอิง: เคมีเล่ม 1 ฉบับปรับปรุง พิมพ์ครั้งที่ 8, ทบวงมหาวิทยาลัย, 2538, บริษัทอักษรเจริญทัศน์ จำกัด กรุงเทพฯ)

ของเหลว:

1. สมบัติทั่วไปของของเหลว
2. การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของของเหลว
3. การวัดค่าความดันไอและสมการคลอเซียส – คลาเปียร์รอง
4. แผนผังวัฏภาค

สารละลาย:

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

ของเหลว

1. สมบัติทั่วไปของของเหลว

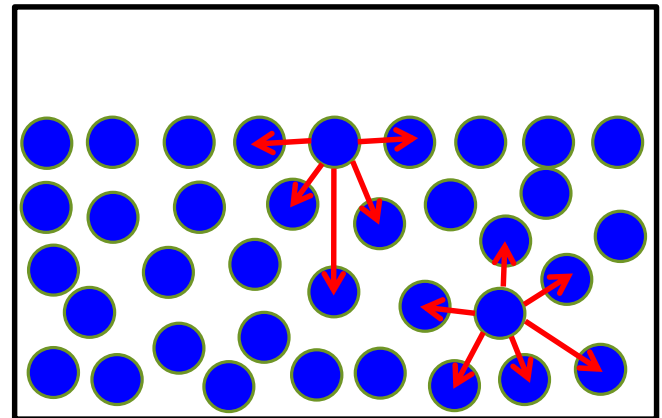
- โมเลกุลเคลื่อนที่ไม่ค่อยเป็นระเบียบตลอดเวลา
- แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากกว่าแก๊สแต่น้อยกว่าของแข็ง
- ไหลได้ รูปร่างไม่แน่นอนเปลี่ยนตามภาชนะที่บรรจุ
- เมื่ออุณหภูมิและความดันเปลี่ยน ปริมาตรเปลี่ยนน้อยมาก
- แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของเหลว ด้านทานการไหล เกิด “ความหนืด”
 - แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมาก หนืดมาก
 - น้ำหนักโมเลกุลสูง หนืดมาก
 - อุณหภูมิสูงขึ้น ความหนืดลดลง

1. สมบัติทั่วไปของของเหลว (ต่อ)

- มีสมบัติการแพร่
- มีสมบัติเป็นไอโซโทรปิก (isotropic): สมบัติเหมือนกันทุกทิศทาง

1.1 ความตึงผิว

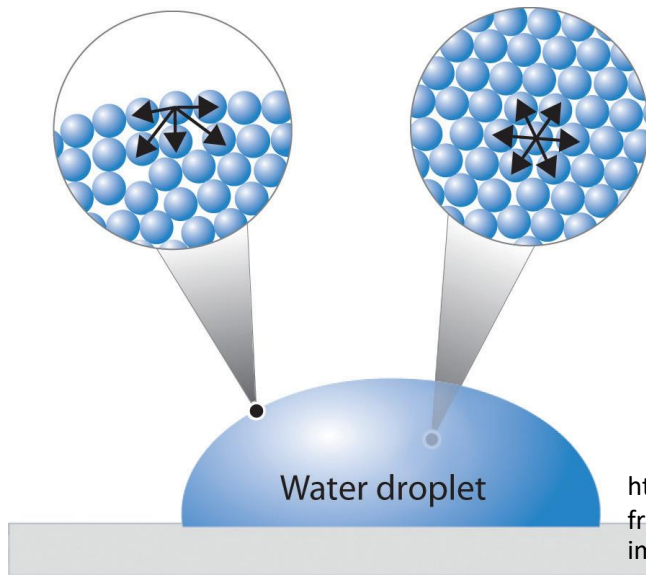
- โมเลกุลของเหลวมีแรงดึงดูดซึ่งกันและกัน
- โมเลกุลตรงกลางได้รับแรงดึงดูดจากโมเลกุลอื่นที่อยู่รอบๆ
- โมเลกุลที่อยู่ผิวหน้าได้รับแรงดึงดูดจากโมเลกุลที่อยู่ด้านข้างและด้านล่างเท่านั้น
- แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล
ทำให้พื้นที่ผิวเหลือน้อยที่สุด
เพื่อลดจำนวนโมเลกุลที่ผิวหน้า
ทำให้ของเหลวเสถียรมากขึ้น



1.1 ความตึงผิว (ต่อ)

- ความตึงผิว เกิดจากการเพิ่มพื้นที่ผิวของของเหลวโดยโมเลกุลที่อยู่ด้านในเคลื่อนที่มายังพื้นผิว โมเลกุลที่เคลื่อนที่ต้องเอาชนะแรงดึงดูดจากโมเลกุลที่อยู่รอบๆ งานที่ใช้ในการขยายพื้นที่ผิวของของเหลว 1 หน่วย เรียกว่า “ความตึงผิว” (surface tension)
- แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมาก งานที่ใช้ในการขยายพื้นที่ผิวมาก ความตึงผิวก็มากตาม
- อุณหภูมิสูงขึ้น พลังงานจลน์ของโมเลกุลเพิ่มขึ้น แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลลดลง ทำให้ความตึงผิวลดลง

ความตึงผิว



<https://www.dreamstime.com/royalty-free-stock-image-mercury-hg-image16746076>



<http://cerncourier.com/cws/article/cern/29482>



www.picturejockey.com/pblog/2013/8/leaf-water-big.html

- แรงตึงผิวของน้ำที่ $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ เท่ากับ $7.29 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$
- แรงตึงผิวของปรอทเท่ากับ $4.6 \times 10^{-1} \text{ J m}^{-2}$
- ปรอทมีแรงตึงผิวมากกว่าน้ำเนื่องจากปรอทมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากกว่าน้ำ
- ปกติน้ำจะมีแรงตึงผิวสูงกว่าของเหลวหลายชนิดเนื่องจากสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนได้

1.2 การระเหย (Evaporation)

การระเหย เกิดจากการที่โมเลกุลของของเหลวเคลื่อนที่ตลอดเวลา ทำให้โมเลกุลพลังงานจลน์มากกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของเหลว ทำให้หลุดจากผิวหน้าเป็นแก๊สหรือไอ

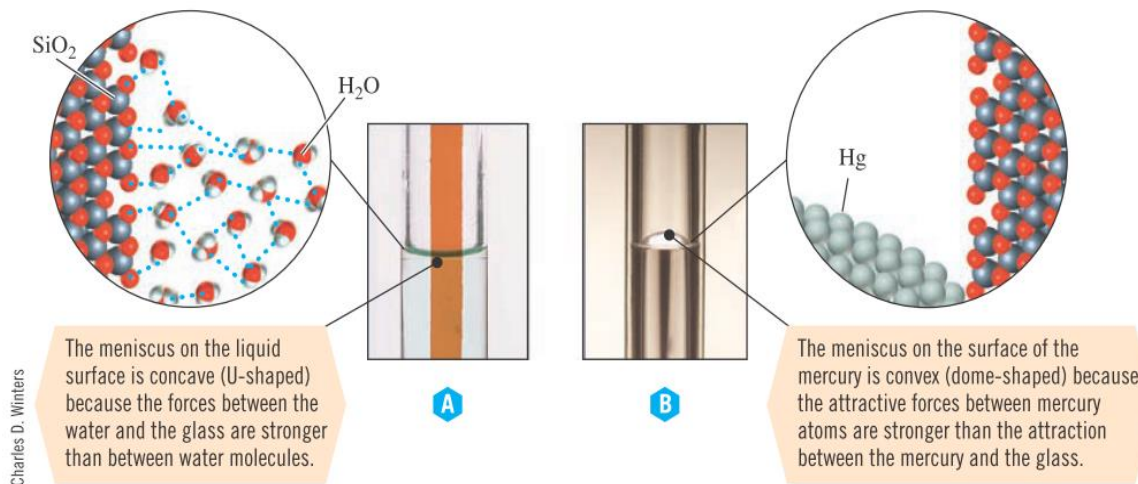
ปัจจัยที่มีผลต่อการระเหย

1. อุณหภูมิ: ของเหลวที่อุณหภูมิสูง ระเหยเร็วกว่าของเหลวที่อุณหภูมิต่ำ เพราะอุณหภูมิเป็นปฏิกิริยากับพลังงานจลน์
2. แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล
3. พื้นที่ผิว

1.3 คาปิลลารีแอ็กชัน (Capillary action)

แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลชนิดเดียวกันเรียกว่า **โคฮีชัน** (cohesion) เช่น น้ำ-น้ำ, โปรท-โปรท

ส่วนแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลต่างชนิดกันเรียกว่า **แอดฮีชัน** (adhesion) เช่น น้ำ-ผนังหลอดแก้วคาปิลลารี



adhesion > cohesion

cohesion > adhesion

1.4 ความหนืด (Viscosity)

ความหนืด คือค่าที่บอกถึง**ความต้านทาน**ในการไหลของของเหลว
ยังมีค่าสูงของเหลวยิ่งไหลได้ช้า

ความหนืดสูง = แรงระหว่างโมเลกุลสูง

ความหนืดมีหน่วย SI เป็น $\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ หรือ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

- อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความหนืดลดลง (พลังงานจลน์สูง)
- อุณหภูมิลดลง ความหนืดเพิ่มขึ้น (พลังงานจลน์ต่ำ)

centipoise (cP). น้ำที่ 20 °C มีความหนืด 1.0020 cP

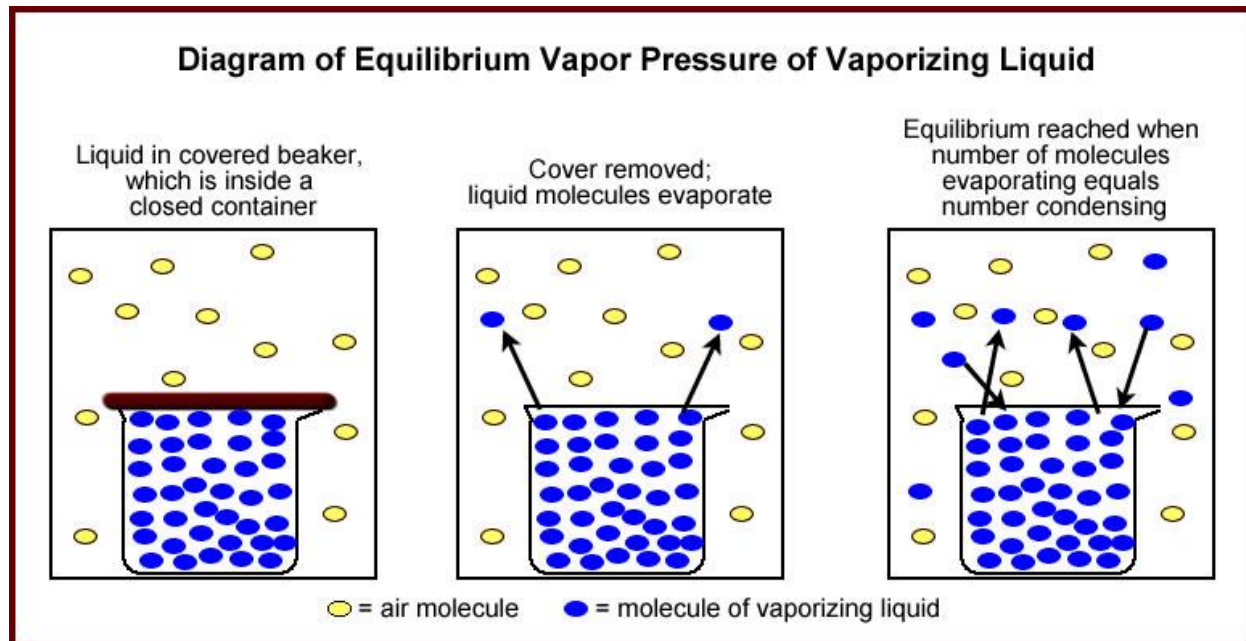
$$1 \text{ cP} = 0.001 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2} = 0.001 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

2. การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของของเหลว

การเปลี่ยนแปลงวัฏภาค หรือ สถานะ (Phase) เกิดขึ้นเมื่อมีการใส่พลังงานเข้าไป หรือ ดึงพลังงานออกมา ซึ่งมักอยู่ในรูปแบบของความร้อน

การระเหย ความดันไอ การเดือด

การระเหย คือการที่โมเลกุลบริเวณผิวของของเหลวแยกตัวออกไปและเข้าสู่สถานะก๊าซ



ความดันไอ (Vapor pressure) หมายถึง ความดันของไอของของเหลวที่อยู่เหนือของเหลวในภาชนะปิดเมื่อไอเคลื่อนที่ชนผิวหน้าของเหลวจะควบแน่นกลายเป็นของเหลว เรียกว่า การควบแน่น (Condensation) โดยที่

$$\text{อัตราการควบแน่น} = \text{อัตราการระเหย}$$

นั่นคือของเหลวอยู่ในสมดุลพลวัตกับไอ เรียกว่า ความดันไอสมดุล หรือ ความดันไอ

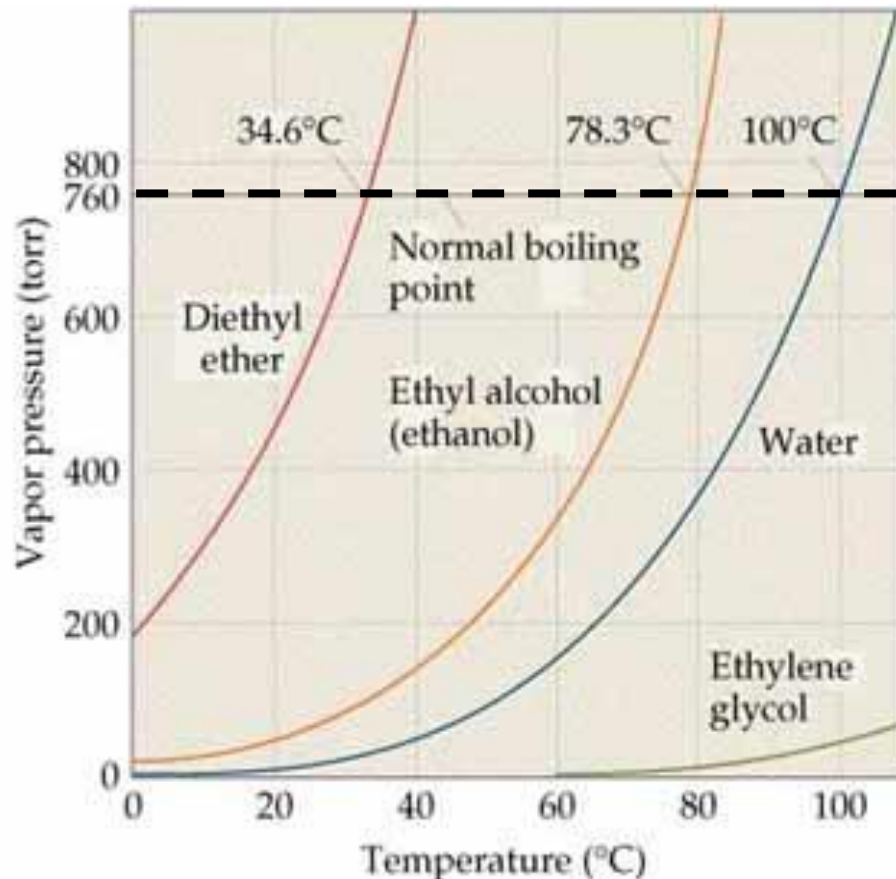
ปัจจัยที่มีผลต่อความดันไอ

1. แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล เช่น

แรงดึงดูด: ไดเอทิลอีเทอร์ < เอทานอล < น้ำ

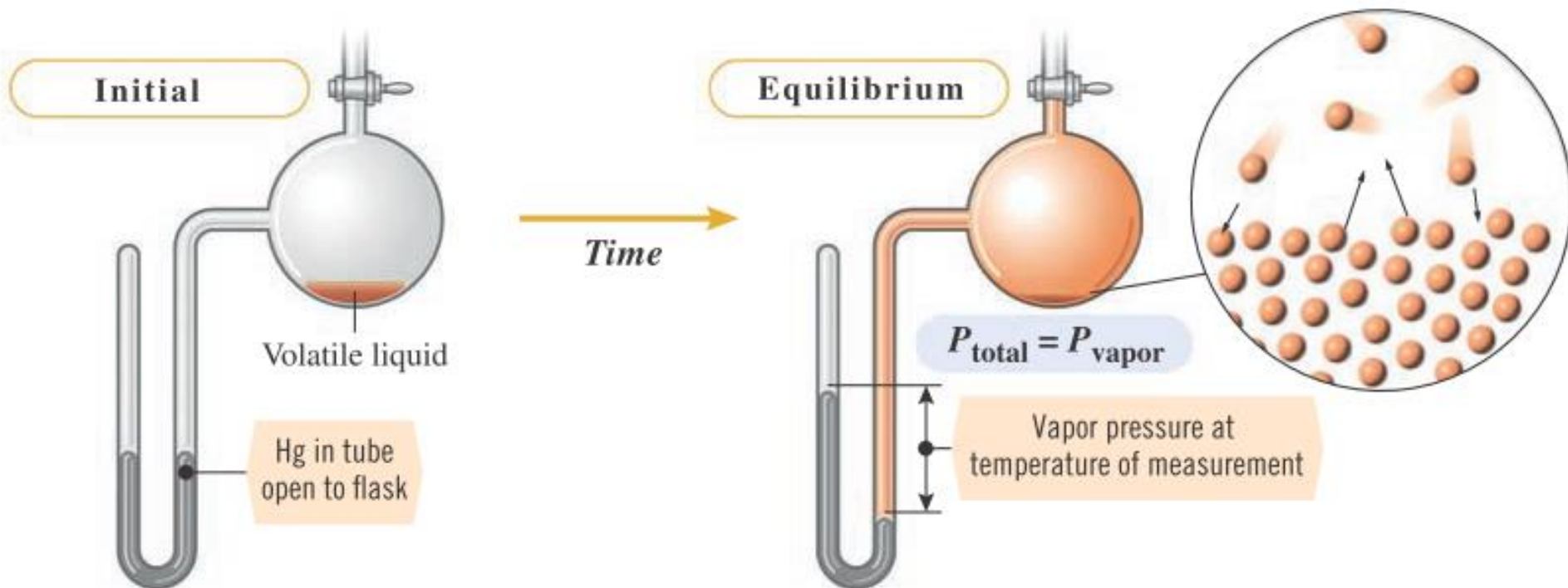
การระเหยและแรงดันไอ: ไดเอทิลอีเทอร์ > เอทานอล > น้ำ

2. อุณหภูมิ



การวัดความดันไอ

อุปกรณ์วัดความดันไอ Manometer



การเดือด (Boiling)

เมื่อของเหลวได้รับความร้อนกลายเป็นไอเกิดเป็นฟองอากาศมีความดัน

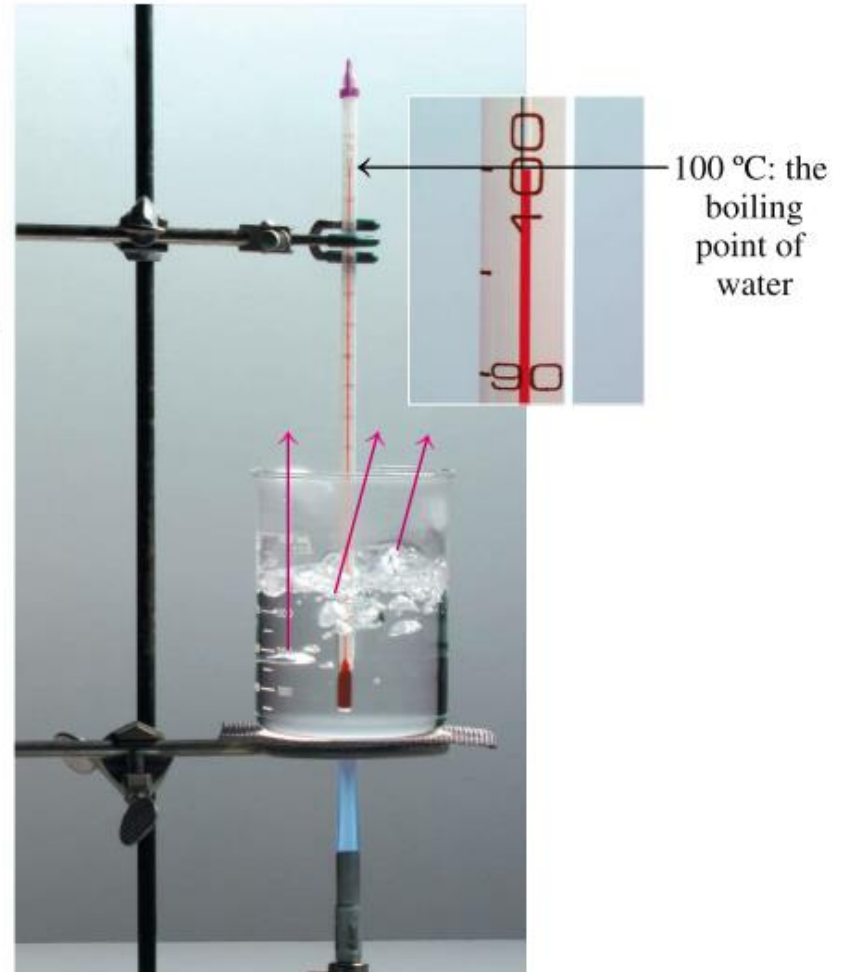
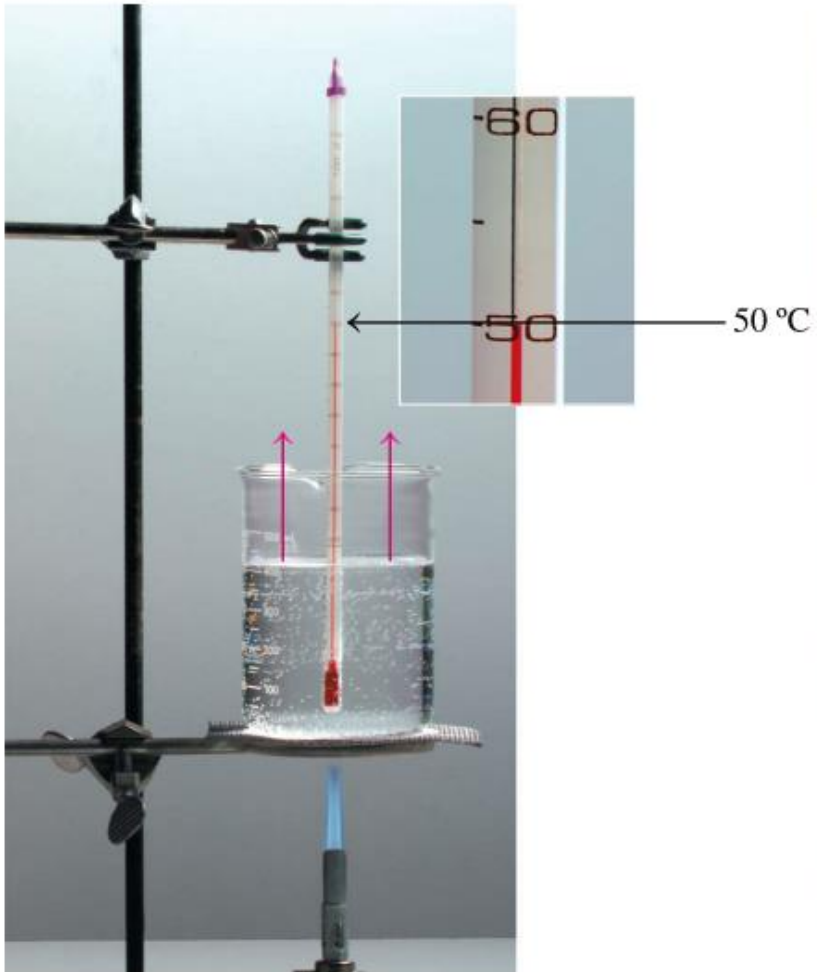
$$\text{ความดันไอ} = \text{ความดันภายนอก}$$

ฟองอากาศลอยขึ้นสู่ผิวของเหลว เรียกว่า การเดือด

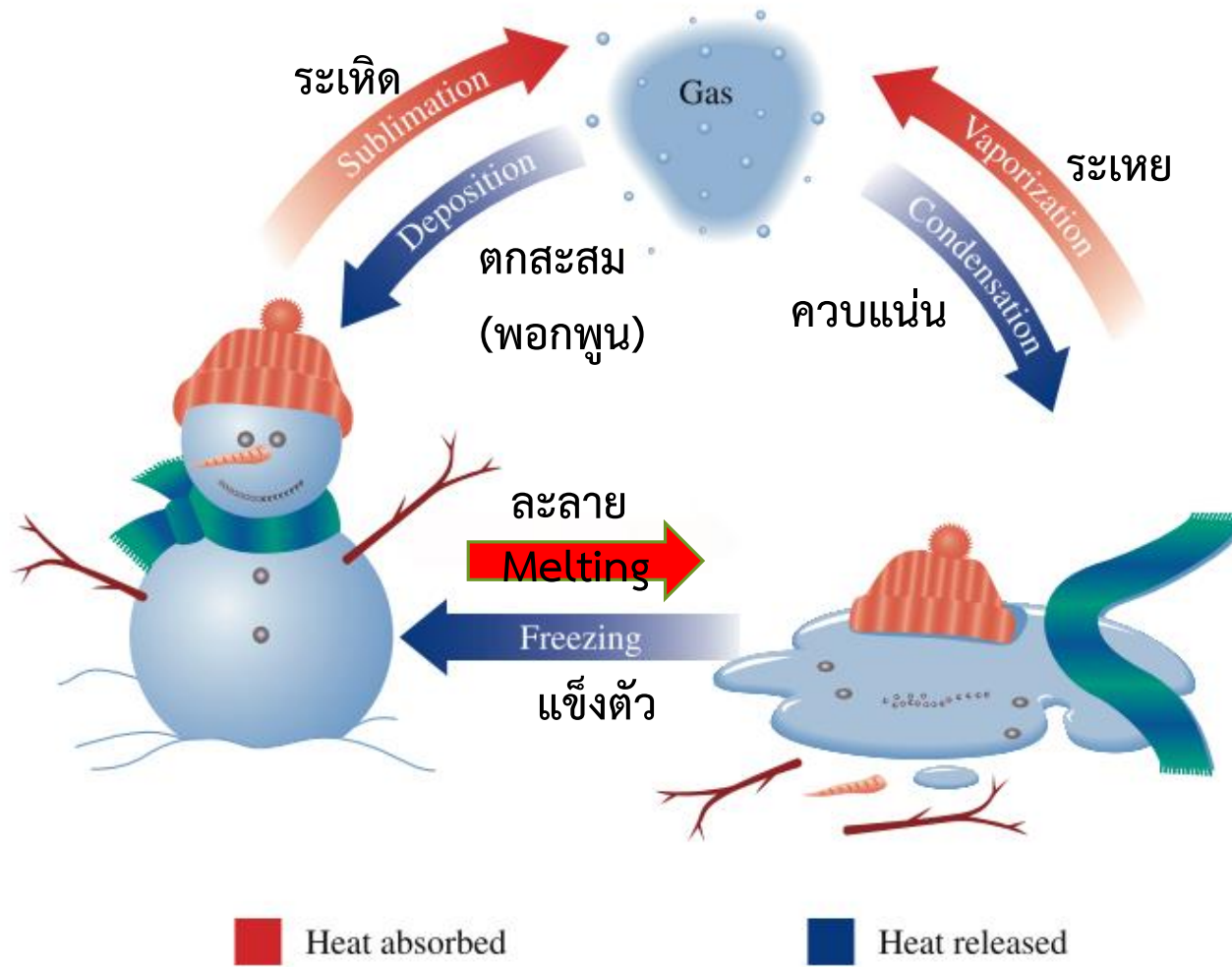
(ปกติจุดเดือดของน้ำที่ 1 atm หรือ 760 mmHg แต่ถ้าความดัน < 1 atm เช่น บนยอดเขา น้ำจะเดือดที่ < 100 °C)

อุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเดือด เรียกว่า จุดเดือด (Boiling point, T_b)

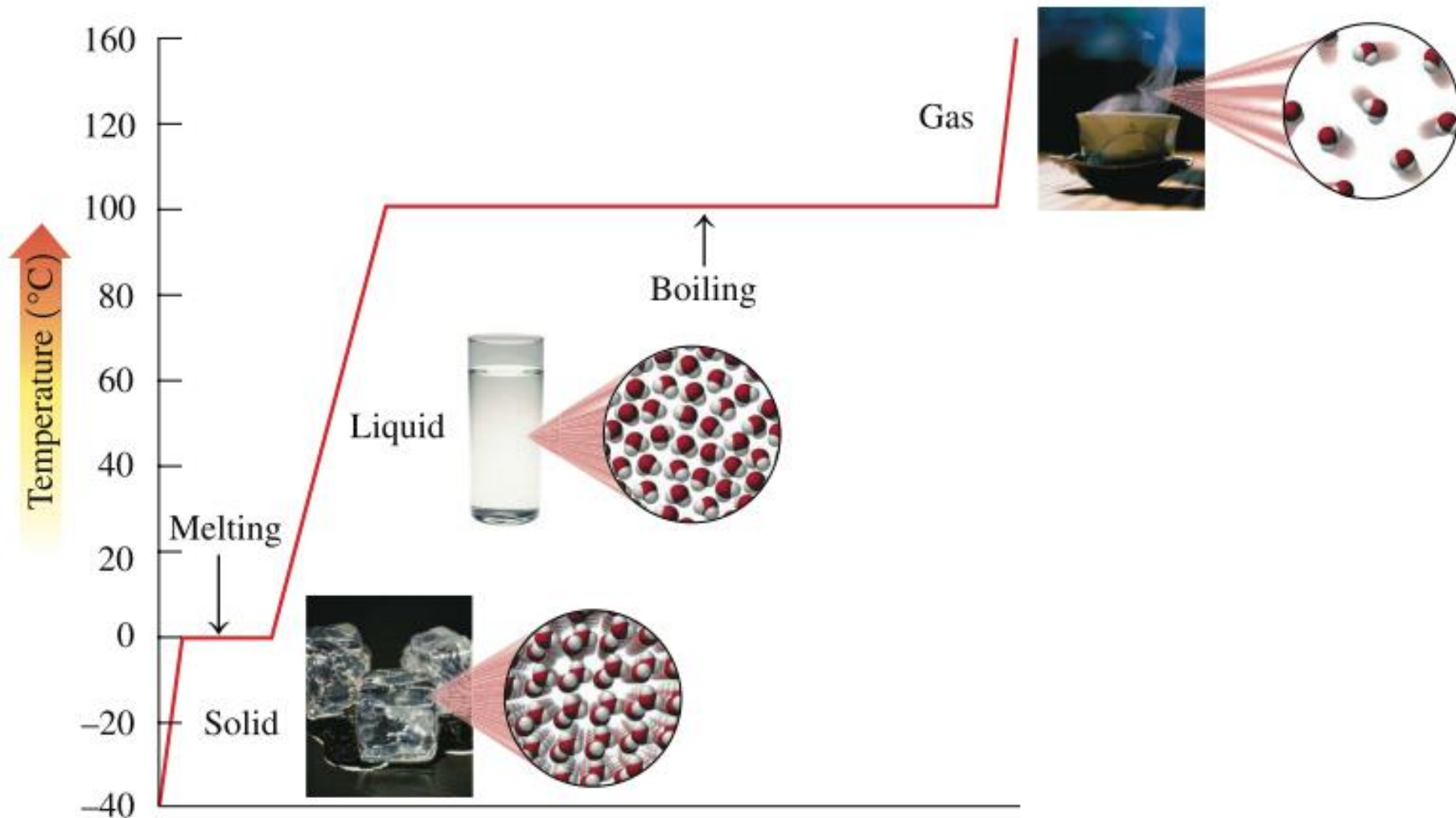
การระเหย vs การเดือด



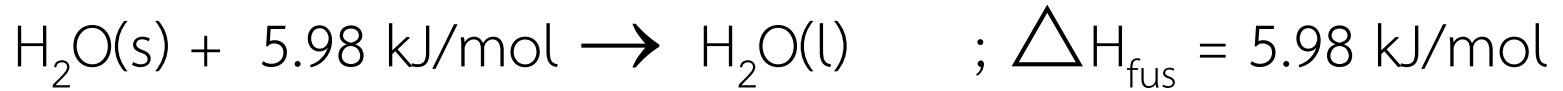
การเปลี่ยนแปลงสถานะ



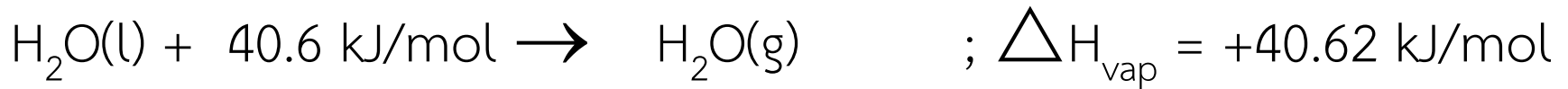
Heating Curve เพิ่มความร้อนสู่ระบบ



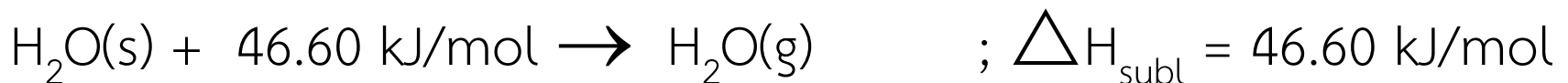
ถ้าต้องการทำให้น้ำแข็ง 1 โมล เปลี่ยนเป็นน้ำโดยตรง เรียก **การหลอมเหลว (fusion)** 1 โมล ความร้อนของการหลอมเหลวต่อโมล 5.98 กิโลจูล



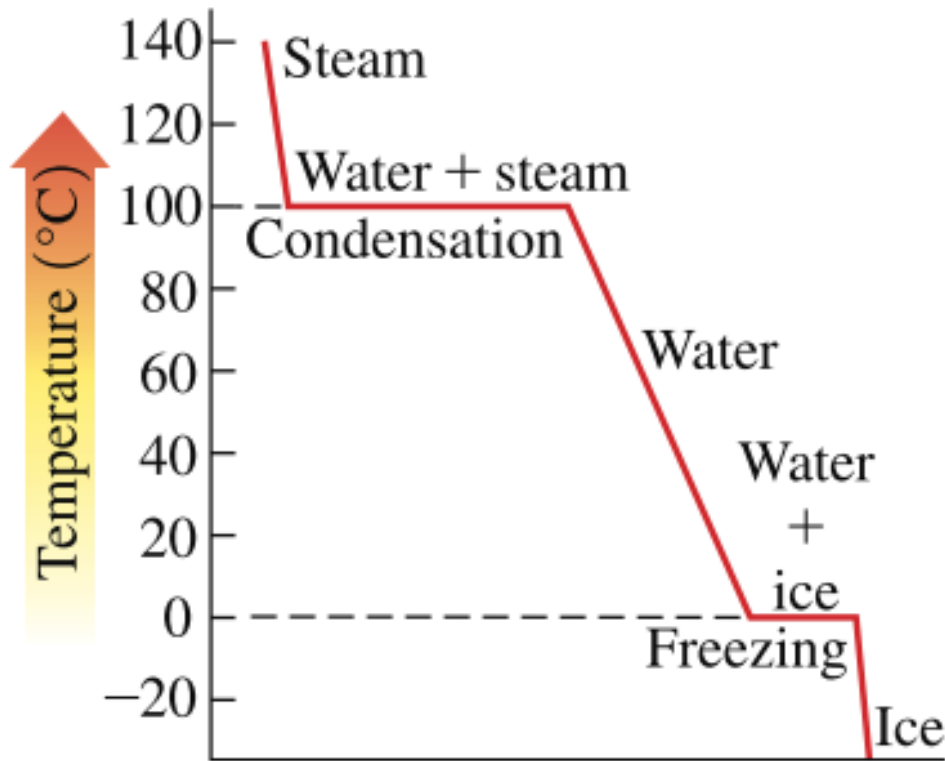
ถ้าต้องการทำน้ำ 1 โมล เปลี่ยนเป็นไอน้ำ 1 โมล เรียก **การระเหย (vaporization)** ที่อุณหภูมิ 25°C ต้องให้พลังงานแก่น้ำ 40.62 กิโลจูล



ถ้าต้องการทำให้น้ำแข็ง 1 โมล เปลี่ยนเป็นไอน้ำโดยตรง เรียก **การระเหิด (sublimation)** 1 โมล พลังงานความร้อนของการระเหิดต่อโมล 46.60 กิโลจูล



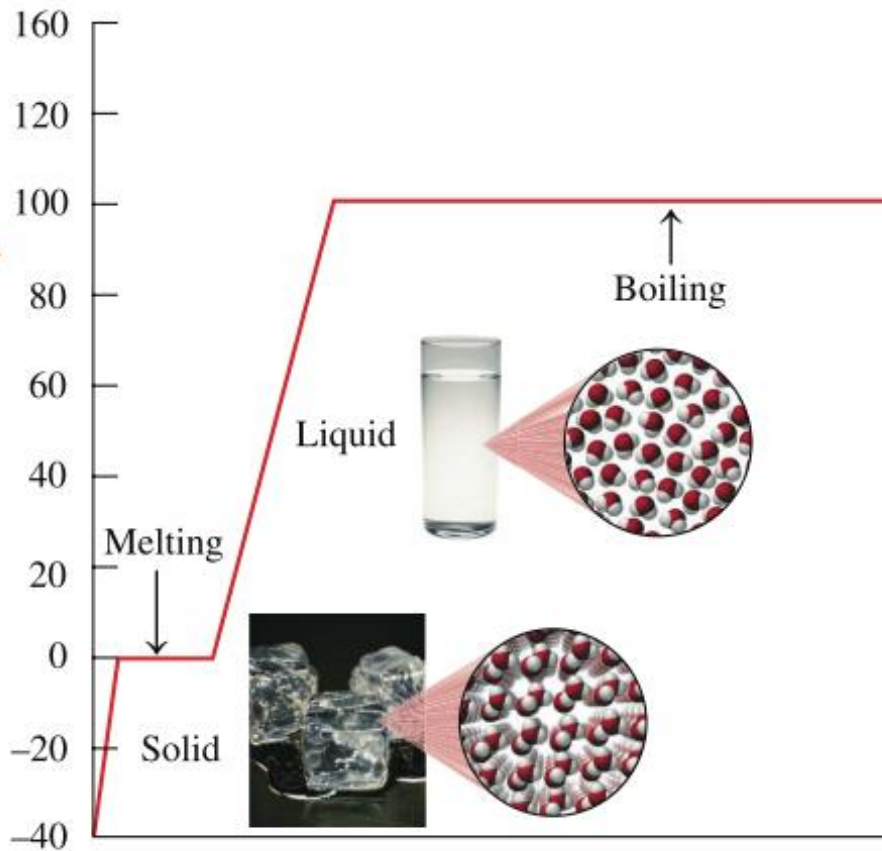
Cooling Curve ดึงความร้อนออกจากระบบ



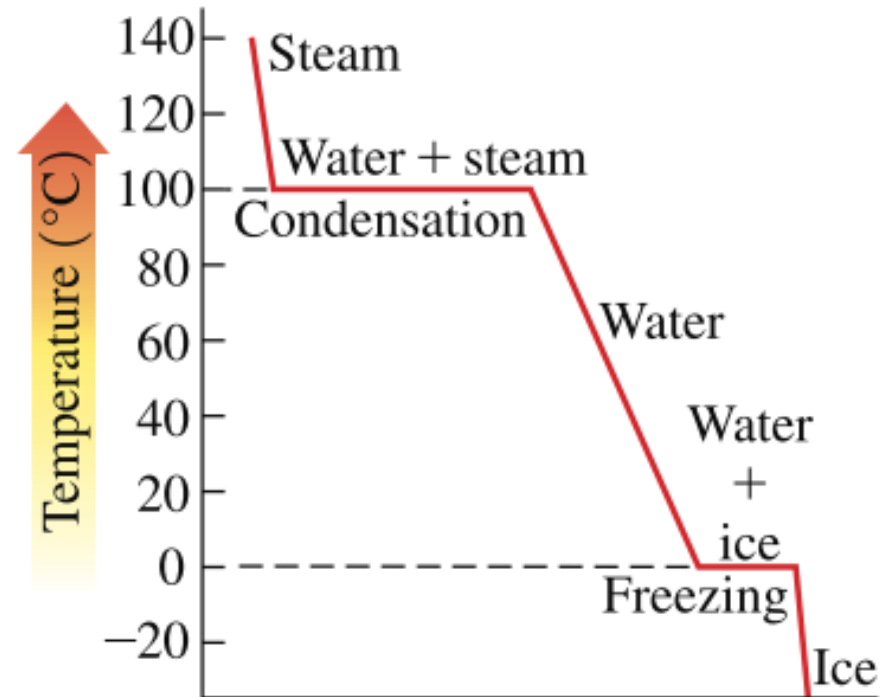
ถ้าต้องการทำไอน้ำ 1 โมล ควบแน่นเป็นน้ำ 1 โมล จะคายพลังงานความร้อน 40.62 กิโลจูล



Heating Curve เพิ่มความร้อนสู่ระบบ



Cooling Curve ดึงความร้อนออกจากระบบ



พลังงานของการเปลี่ยนวัฏภาค

❖ ความร้อนที่ทำให้ ของแข็ง $\rightarrow$ ของเหลว

ความร้อนโมลาร์ของการหลอมเหลว (Molar heat of fusion, ΔH_{fus})

❖ ความร้อนที่ทำให้ ของเหลว $\rightarrow$ ไอ

ความร้อนโมลาร์ของการกลายเป็นไอ (Molar heat of vaporization, ΔH_{vap})

ความดันไอสูง จุดเดือดต่ำ ΔH_{vap} น้อย

ความดันไอต่ำ จุดเดือดสูง ΔH_{vap} มาก

พลังงานของการเปลี่ยนวัฏภาค

❖ ความร้อนที่ทำให้ ของแข็ง $\rightarrow$ ไอ

ความร้อนโมลาร์ของการระเหิด (Molar heat of sublimation, ΔH_{sub})

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

ความร้อนที่ใช้ในการระเหิด คือ ผลรวมของความร้อนของการละลาย (ของแข็ง $\rightarrow$ ของเหลว) บวกกับความร้อนของการระเหย (ของเหลว $\rightarrow$ ก๊าซ)

3. สมการของ คลอเซียส-คลาเปรอง (Clausius-Clapeyron)

ความดันไอของเหลว P จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ T

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C$$

หรือ

$$2.303 \log P = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C$$

- P คือ ความดัน
- ΔH_{vap} คือ ความร้อนโมลาร์ของการกลายเป็นไอ
- R คือ ค่าคงที่แก๊ส ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- C คือ ค่าคงที่สมการคลอเซียส-คลาเปรอง

การหาความร้อนของการกลายเป็นไอเมื่อทราบความดัน

$$2.303 \log P = \left(-\frac{\Delta H_{vap}}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + C$$

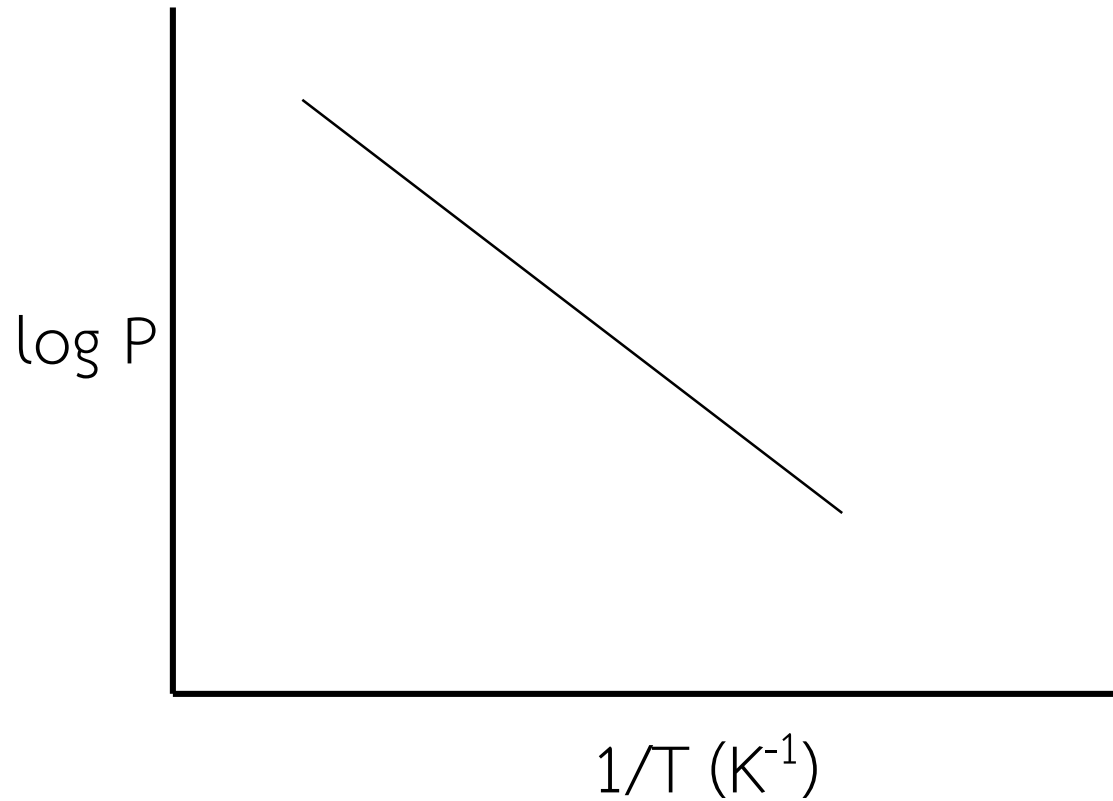
$y = \quad m \quad x + b$

การเขียนกราฟระหว่าง $\log P$ (แกน y) กับ $1/T$ (แกน x) จะได้
ความชันเท่ากับ $-\Delta H_{vap}/R$

เราสามารถเปรียบเทียบความชันของกราฟ โดยของเหลวที่มีความ
ชันกราฟสูงกว่า ΔH_{vap} ก็จะสูงกว่าด้วย

สมการลอเจียส-คลาเปียร์รอง

กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log P$ กับ $1/T$ ของของเหลว



ถ้าของเหลวชนิดเดียวกัน มีความดันไอ P_1 ที่อุณหภูมิ T_1 และ มีความดันไอ P_2 ที่อุณหภูมิ T_2

$$2.303 \log P_1 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1} + C \quad \text{.....(1)}$$

$$2.303 \log P_2 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2} + C \quad \text{.....(2)}$$

สารชนิดเดียวกัน C เท่ากัน นำ (2) - (1) จะได้

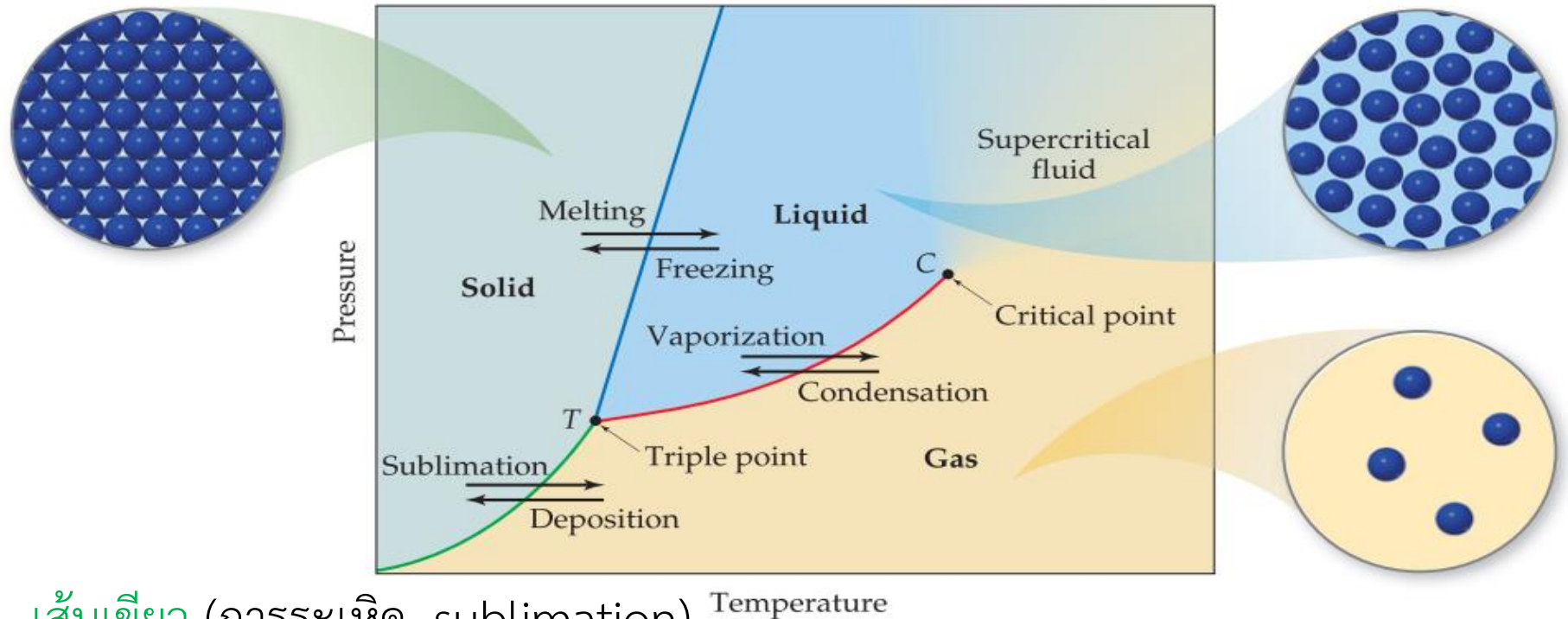
$$2.303 \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad \text{.....(3)}$$

ใช้หาค่า ΔH_{vap} หรือ P ของของเหลว ณ T หนึ่งๆ

ตัวอย่างที่ 1 ความดันไอของ CCl_4 เท่ากับ 0.132 atm ที่ 23 °C และ 0.530 atm ที่ 60 °C จงคำนวณหา ΔH_{vap} ของสารนี้

4. แผนผังวัฏภาค (Phase diagram)

แผนผังที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสถานะของสารที่ความดันและอุณหภูมิต่างๆ



เส้นเขียว (การระเหิด, sublimation)

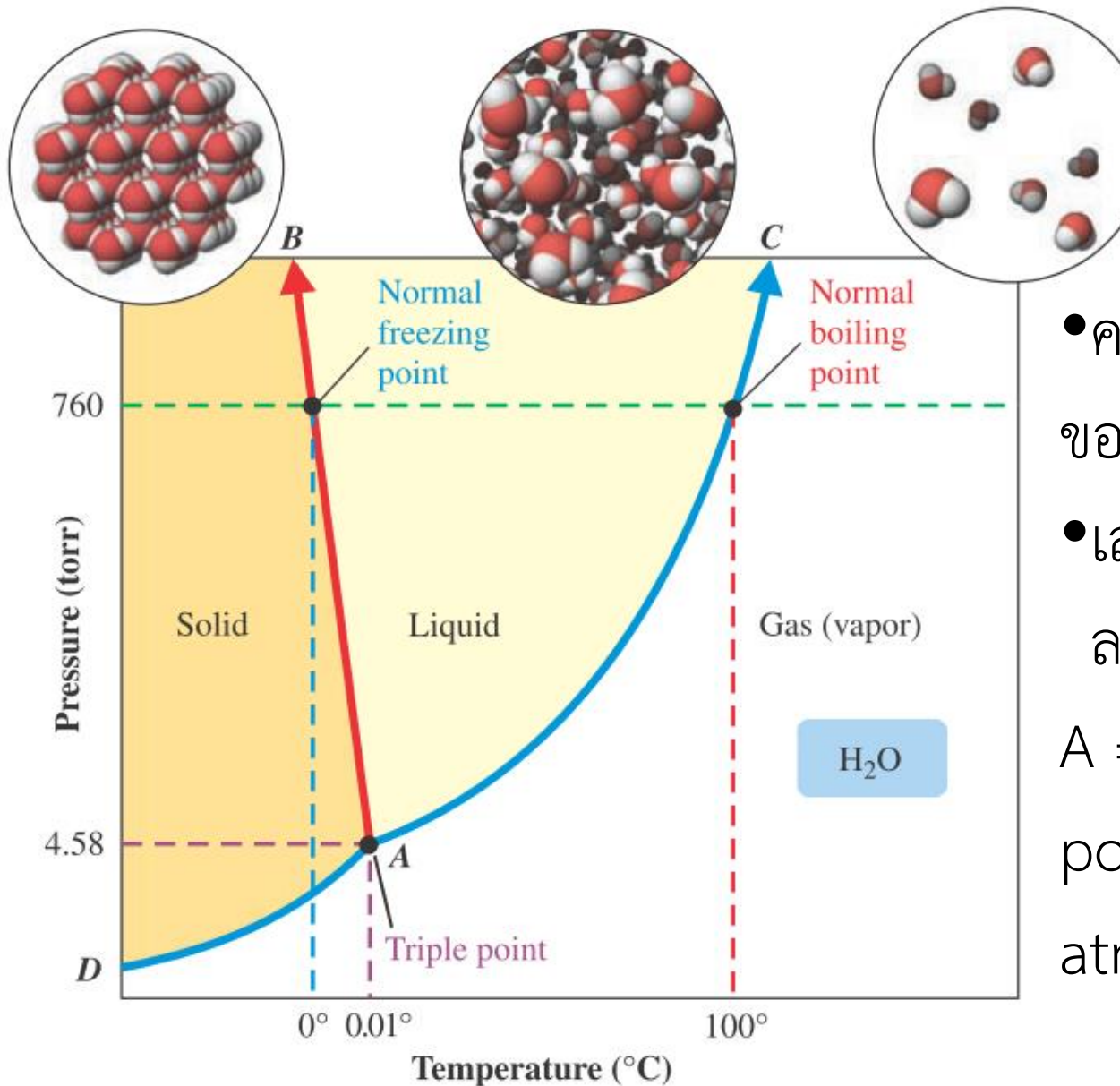
เส้นน้ำเงิน (การละลาย, melting)

เส้นแดง (การระเหย (ความดันไอ), vaporization)

จุดรวมสาม (Tripple point): จุดสมดุลของทั้งสามสถานะ

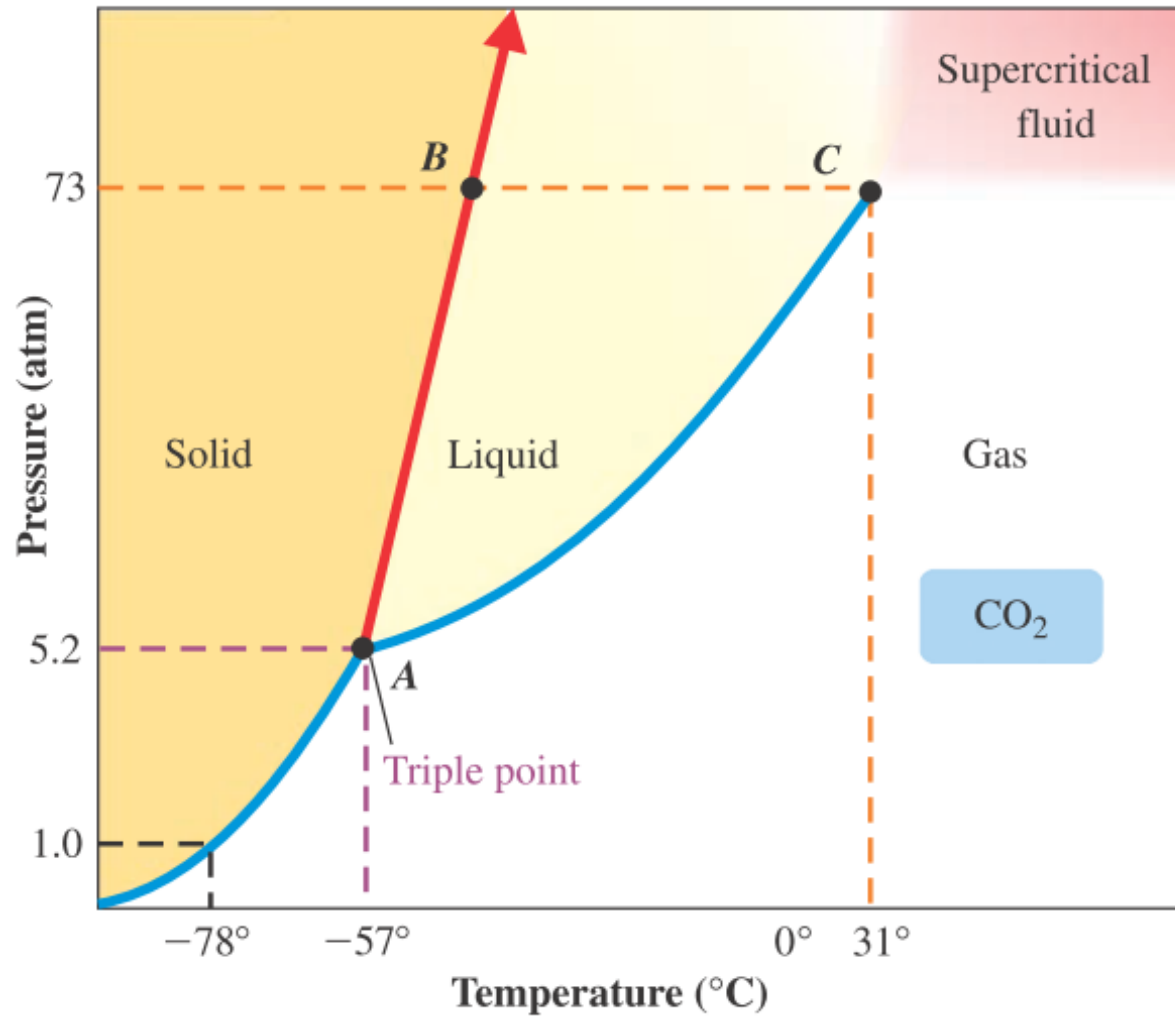
จุดวิกฤติ (Critical point): จุดสิ้นสุดของเส้นสมดุลระหว่างของเหลวและแก๊ส

Phase Diagram for H₂O



- ความหนาแน่น:
ของแข็ง < ของเหลว
 - เส้น AB มีค่าความชันเป็นลบ (น้ำเป็นกรณีพิเศษ)
- A = จุดร่วมสาม (triple point) 4.58 torr (0.006 atm), 0.01 °C

Phase Diagram for CO₂



- ความหนาแน่น:
ของแข็ง > ของเหลว
- เส้น AB มีค่าความชันเป็น
บวก (สสารส่วนใหญ่)
- A = จุดร่วมสาม
(triple point)
- C = จุดวิกฤติ

ข้อสังเกต

เส้นแบ่งวัฏภาคของแข็ง-ของเหลว (solid-liquid line) ของน้ำเอนไปทางซ้าย แต่ของสารอื่นส่วนใหญ่เอนไปทางขวา แสดงว่าเมื่อความดันเพิ่ม อุณหภูมิที่น้ำแข็งอยู่ในสภาวะสมดุลกับน้ำลดลง คือ จุดหลอมเหลวของน้ำแข็งลดลง เพราะน้ำแข็งมีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ ซึ่งเป็นสมบัติของน้ำที่แปลกกว่าสารอื่น (สารอื่นของแข็งมีความหนาแน่นมากกว่าของเหลว)

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

2. โมลาริตี (Molarity)

3. โมแลลิตี (Molality)

4. เศษส่วนโมล (Mole Fraction)



<http://www.oxidationsystems.com/products/permanaganate.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 Litre = 1000 ml = 1000 cm³ = 1 dm³
- *Molar* → 1 M (โมลาร์) = 1 mol/dm³ = 1 mol/L

สารละลาย Ca(OH)₂ เข้มข้น 0.05 mol/dm³ 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 ($K = 39.1$, $N = 14.0$, $O = 16.0$)

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 จงหาความเข้มข้นเป็นโมลลิตีของสาร ละลาย NaCl ซึ่งประกอบด้วย NaCl 10.00 กรัม ในน้ำ 200 กรัม

(Na = 23.0, Cl = 35.5)

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 กรัมและกลีเซอรีน $[\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3]$ 46.0 กรัม จงหาเศษส่วนโมล ของน้ำและกลีเซอรีน (MW = 92.0 g/mol)

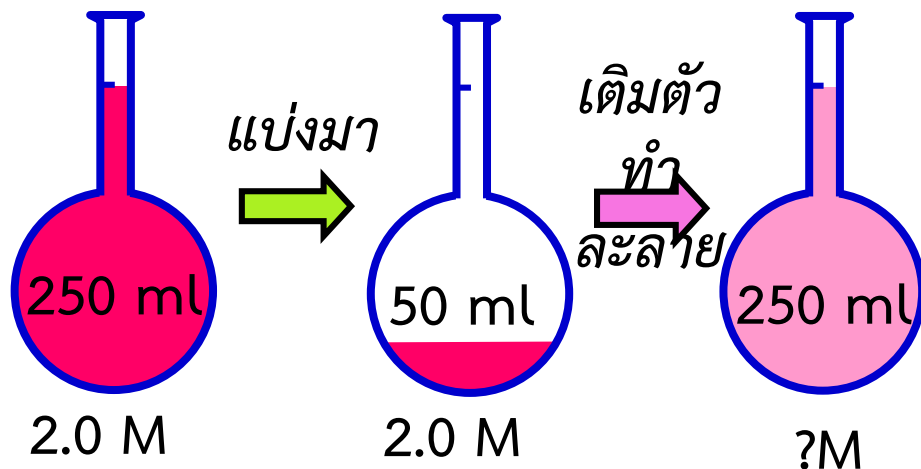
การบ้าน

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

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

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

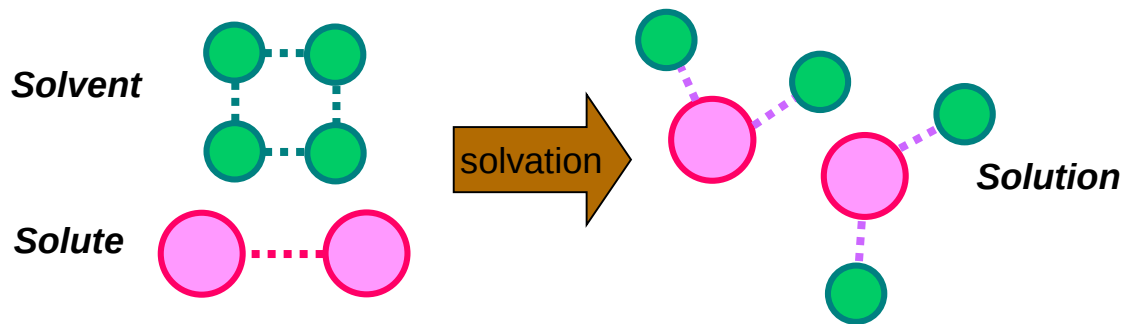
$$C_2 = \frac{2 \text{ M} \times 50 \text{ ml}}{250 \text{ ml}} = 0.40 \text{ M}$$

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

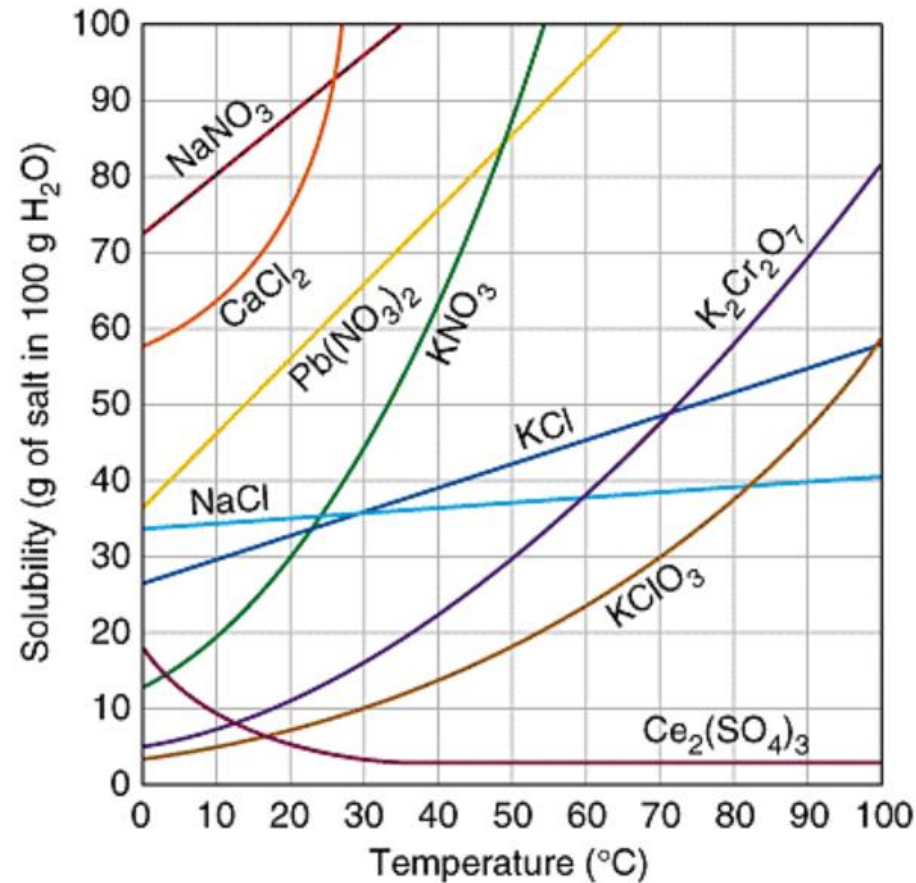
สภาพการละลายได้ (solubility) คือ จำนวนกรัมของตัวถูกละลายที่มากที่สุดที่ละลายได้ในตัวทำละลาย 100 กรัม ในสถานะสมดุล

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)

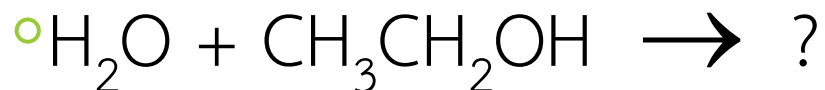
ถ้าแรงดึงดูดระหว่างตัวทำละลายและแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกละลายเป็นชนิดเดียวกัน หรือ มีค่าใกล้เคียงกัน สารทั้งสองจะละลายกันได้

‘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

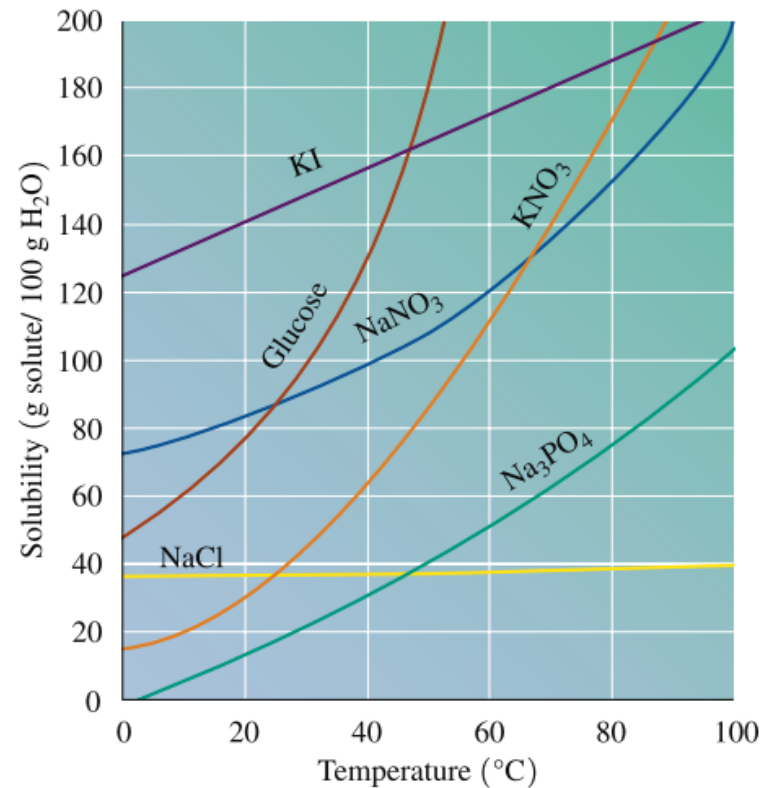


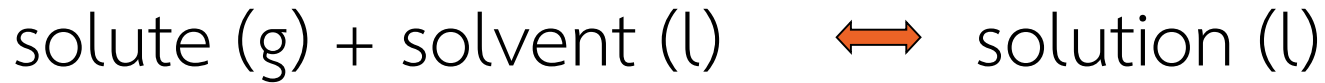
FIGURE 12.5 In water, most common solids are more soluble as the temperature increases.

แบบฝึกหัด ความร้อนของสารละลาย LiCl (aq) มีค่า $= -37.42$ kJ/mol และ สภาพการละลายได้ของ LiCl (aq) ที่ 0°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

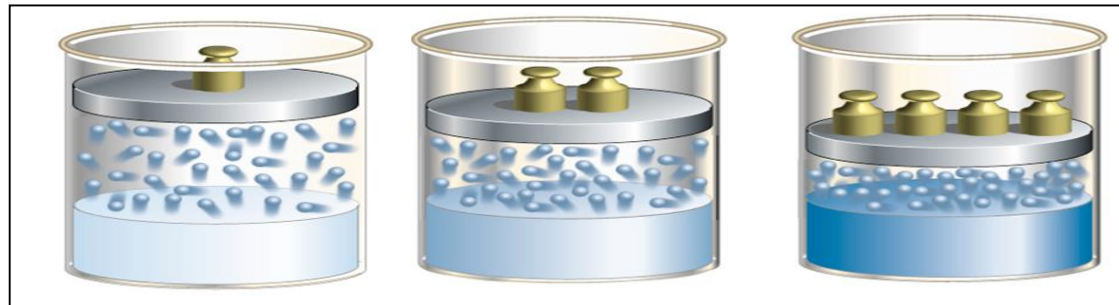


$$(\text{Henry's Law}) \quad C = kP$$

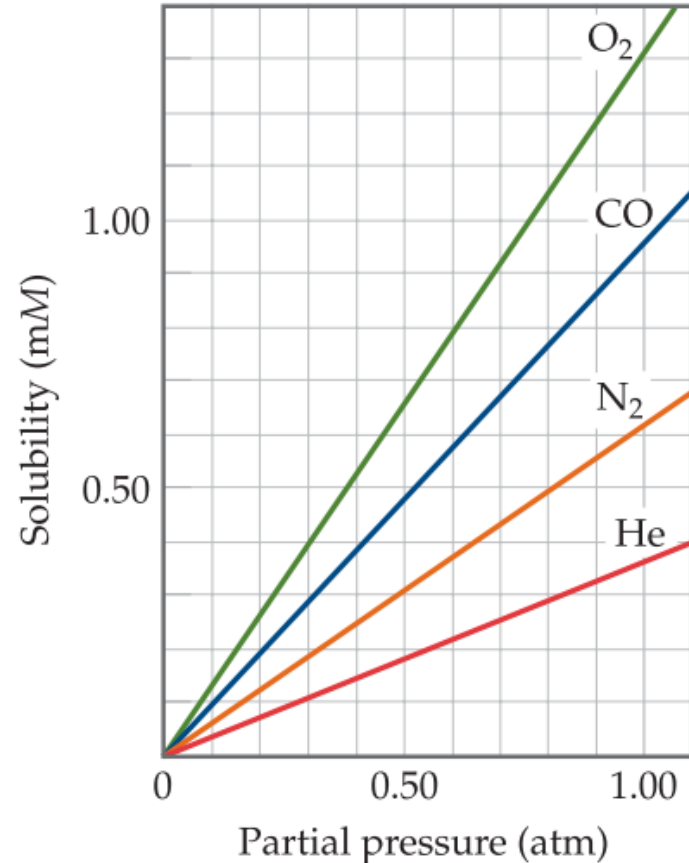
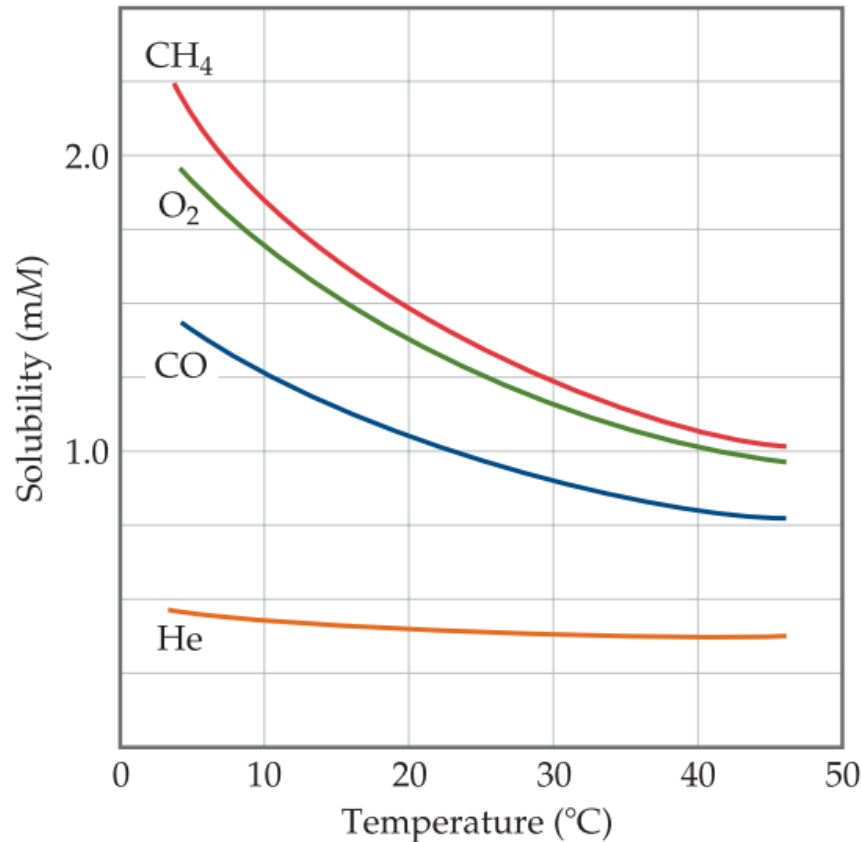
C คือ ความเข้มข้น (mol L^{-1})

k คือ ค่าคงที่แก๊สแต่ละชนิด

P คือ ความดัน (atm)



เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิและความดันต่อการละลายก๊าซในของเหลว



น้ำเสียจากโรงงานที่มีอุณหภูมิสูง → O₂ ในน้ำลดลง → สัตว์น้ำตาย

สารละลายสมบูรณ์แบบ (Ideal Solution)

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

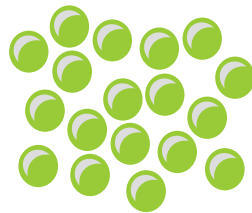
$$\Delta H_{\text{soln}} = \Delta H_{\text{diss}} + \Delta H_{\text{bind}} = 0$$

สารละลายที่ได้เรียกว่า สารละลายสมบูรณ์แบบ

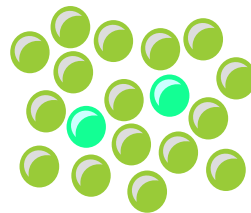
- $\Delta H_{\text{soln}} = 0 \rightarrow$ ideal solution
- $\Delta H_{\text{soln}} \neq 0 \rightarrow$ non-ideal solution

สารละลายสมบูรณ์แบบ คือสารละลายที่ solute และ solvent มีสมบัติใกล้เคียงกัน คือ

- โครงสร้างคล้ายกัน
- ขนาดใกล้เคียงกัน
- แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเป็นแบบเดียวกัน



Solvent
บริสุทธิ์



Ideal
Solution

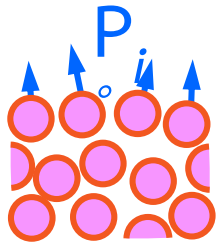


Non-ideal
Solution

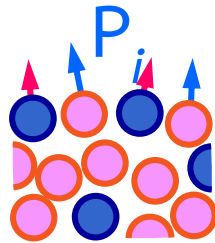
ความดันไอของสารละลายสมบูรณ์แบบ

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

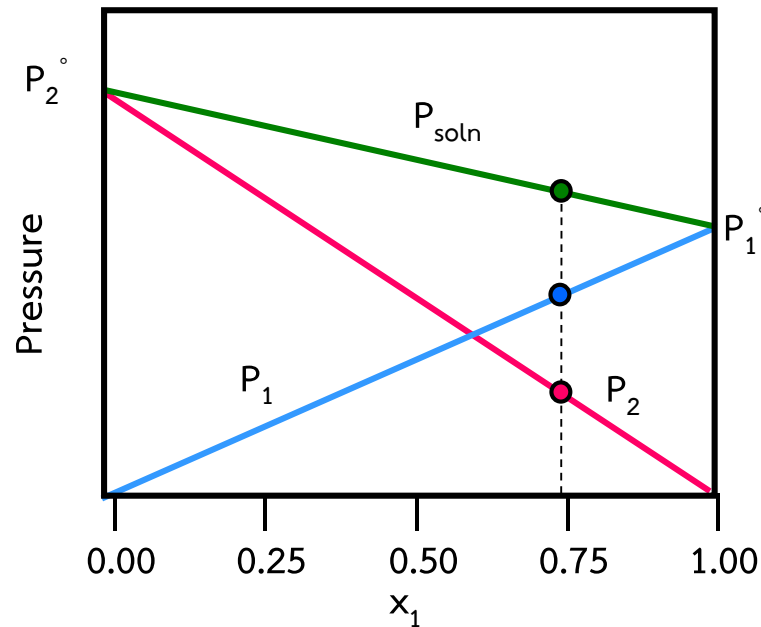
ถ้าสารละลายประกอบด้วยสาร A, B, C ...

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

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 ($P_2 = 0$)

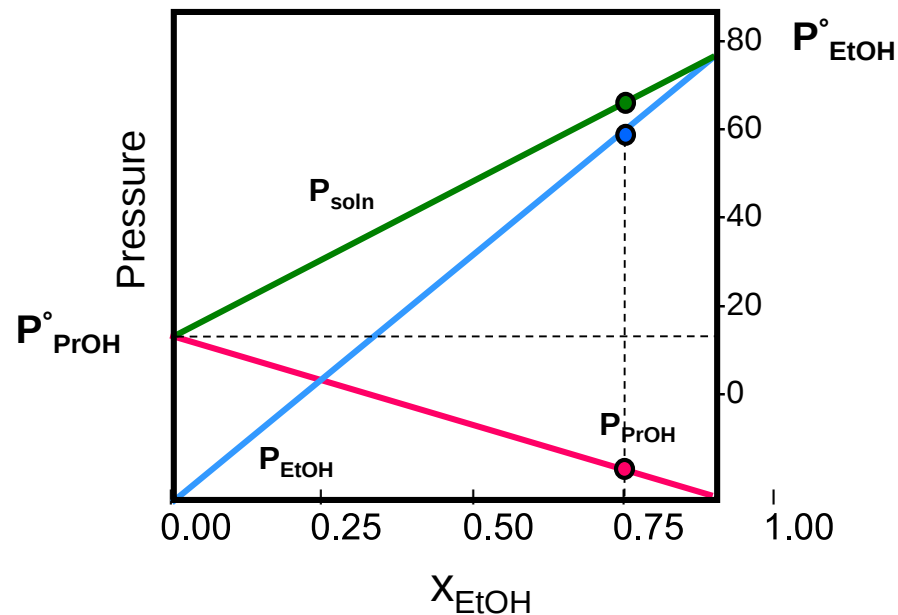
$$P_{\text{soln}} = P_1 = x_1 P_1^\circ$$

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 ($C_{12}H_{22}O_{11}$)หนัก 68 g ในน้ำ 1 kg ที่อุณหภูมิ $20^{\circ}C$ ความดันไอของน้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมินี้มีค่าเท่ากับ 17.50 torr จงหาความดันไอของสารละลาย

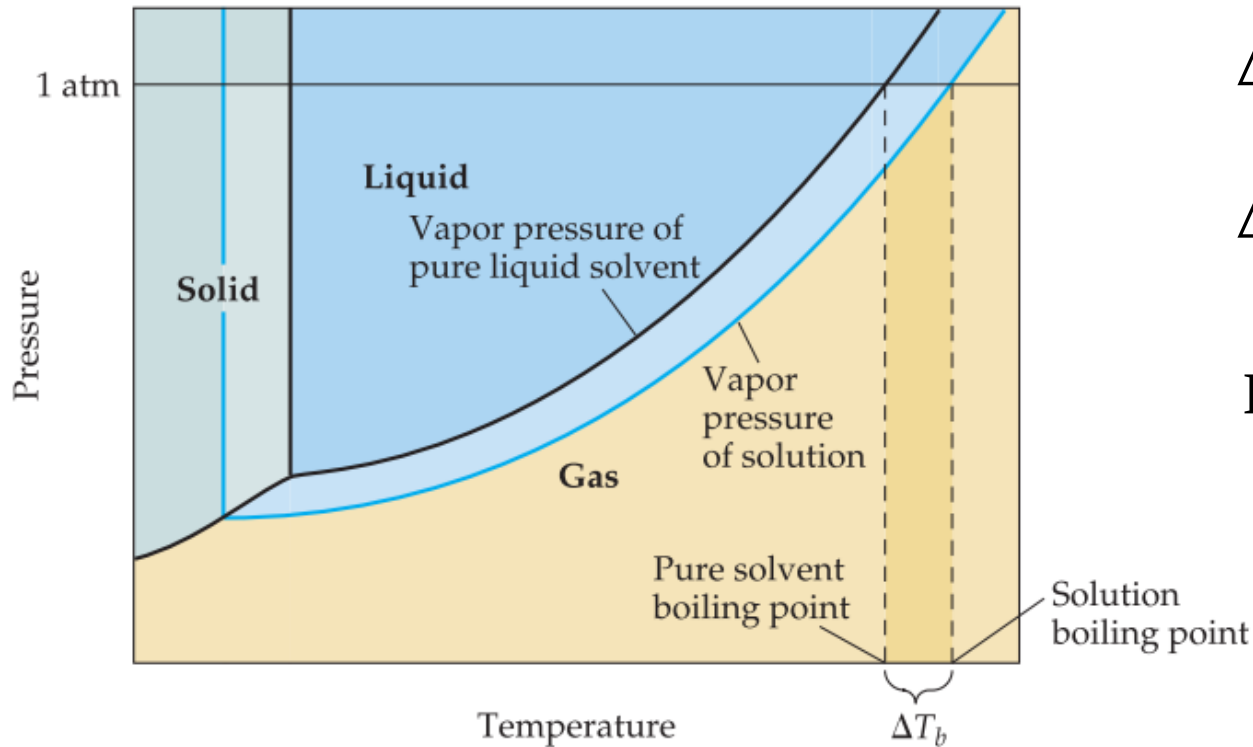
2. การสูงขึ้นของจุดเดือด และการลดต่ำลงของจุดเยือกแข็ง

เมื่อความดันไอของสารเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากอิทธิพลของตัวถูกละลาย จุดเดือดและจุดเยือกแข็งก็จะเปลี่ยนไปด้วย

❖ จุดเดือด (boiling point) คือ สภาวะที่ของเหลวและแก๊สอยู่ในสมดุลกัน

❖ จุดเยือกแข็ง (freezing point) คือ สภาวะที่ของแข็งและของเหลวอยู่ในสมดุลกัน

การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด



$$\Delta T_b = K_b m$$

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

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

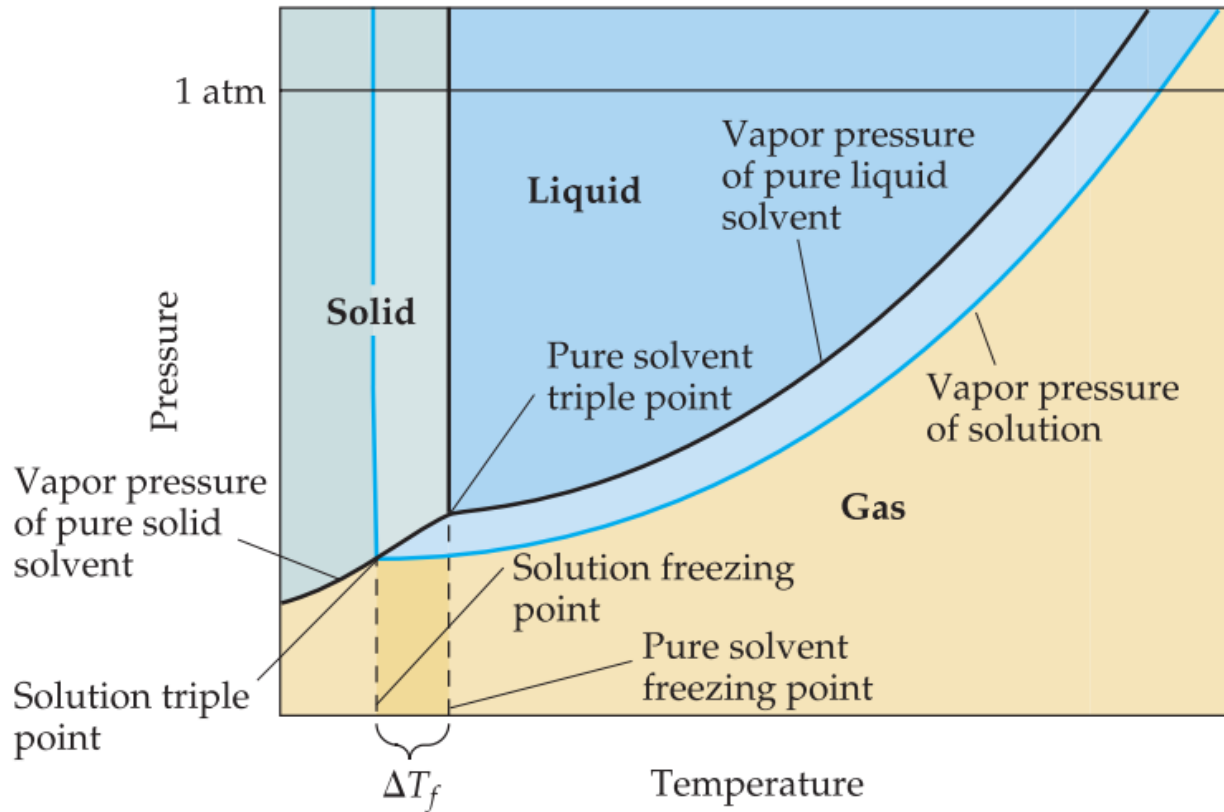
MW = มวลโมเลกุลตัวถูกละลาย (g/mol)

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

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

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

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

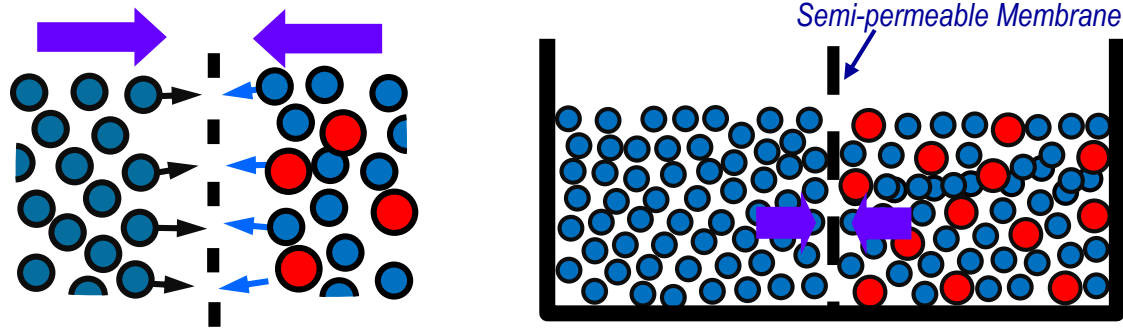
$$\text{MW} = \frac{w_2 \times 1000}{m \times w^{\circ}} = \frac{2.50\text{ g} \times 1000}{0.201 \times 125\text{ g}} = 99.5\text{ g.mol}^{-1}$$

การบ้าน

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

3. ความดันออสโมติก

ความดันออสโมติกคือผลต่างระหว่างความดันของสารละลายที่มีความเข้มข้นไม่เท่ากันซึ่งแยกกันด้วยเยื่อกึ่งผ่านหรือเยื่อเลือกผ่าน (semipermeable membrane)

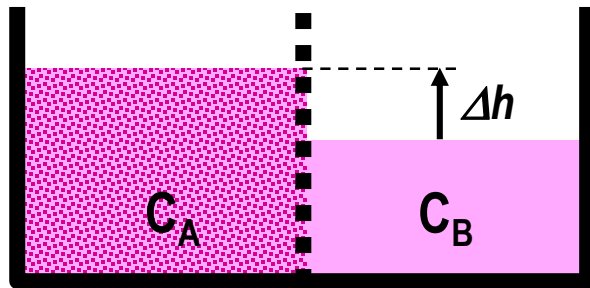


ความสามารถของตัวทำละลายในการลอดผ่านเยื่อกึ่งผ่านจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่ไม่สามารถลอดผ่านเยื่อกึ่งผ่านเพิ่มขึ้น ทำให้ระดับของเหลวระหว่างสองฝั่งของเยื่อกึ่งผ่านมีค่าไม่เท่ากัน

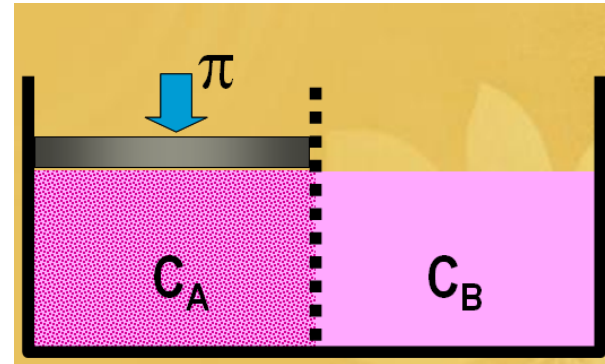
ผลต่างของความสูงของสารละลายแปรผันโดยตรงกับผลต่างความเข้มข้นของสารละลาย

เมื่อเพิ่มความดันให้กับสารด้านที่มีความเข้มข้นสูง จะทำให้มีการเคลื่อนที่ย้อนกลับ เรียกว่า Reverse-Osmosis

ความดันที่ทำให้ความสูงของสารทั้งสองฝั่งเท่ากัน เรียกว่าความดันออสโมติก (π)



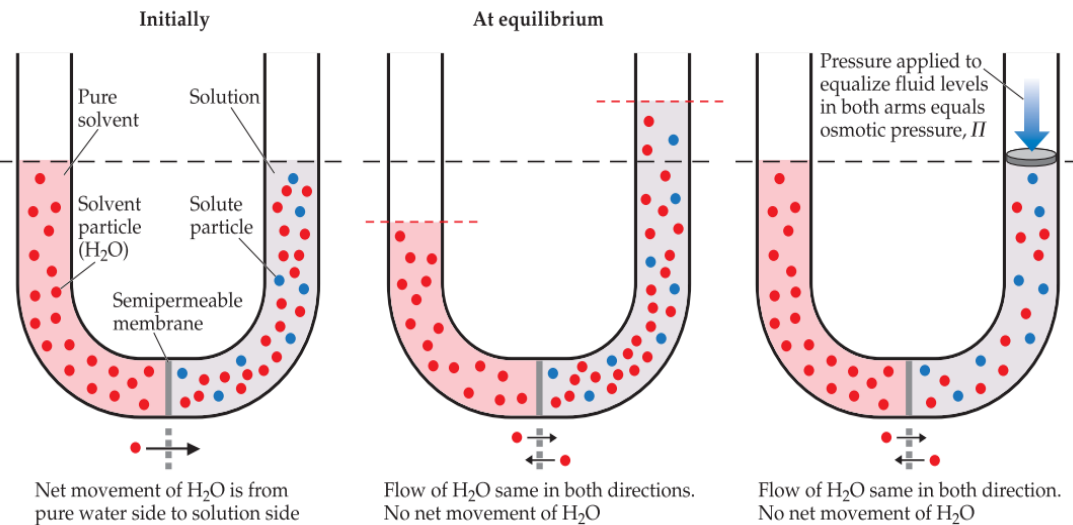
$$C_A > C_B \quad \Delta h \propto C_A - C_B$$



$$\pi \propto \Delta h$$

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)