

บทที่ 9

สารละลาย

SOLUTIONS

สารละลาย หมายถึง ของผสมที่ประกอบด้วยสารตั้งแต่สองชนิดหรือมากกว่าสองชนิดมาผสมกันเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous mixture) หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่า วัฏภาคใด ๆ ที่ประกอบไปด้วยส่วนประกอบ (component) มากกว่าหนึ่งขึ้นไป และส่วนประกอบที่มีปริมาณมากเรียกว่า ตัวทำละลาย (solvent) และส่วนประกอบอื่น ๆ ที่มีปริมาณน้อยกว่าเรียกว่า ตัวถูกละลาย (solute) ในสารละลายต่างๆ ไป ตัวถูกละลายจะละลายได้หมดด้วยตัวทำละลาย ซึ่งอาจอยู่ในสถานะที่เป็นก๊าซ ของเหลวหรือของแข็งก็ได้ ถ้ามี ก๊าซเป็นตัวทำละลายจะได้สารละลายก๊าซ (gaseous solution) และถ้ามีของเหลวเป็นตัวทำละลายจัดเป็นสารละลายของเหลว (liquid solution) หรือถ้ามีของแข็งเป็นตัวละลายก็จะได้สารละลายของแข็ง (solid solution) เป็นต้น สารละลายที่มีส่วนประกอบสองชนิด เรียกว่า สารละลายทวิภาค (binary solution) ส่วนสารละลายที่ประกอบด้วยสารสามชนิด เรียกว่า สารละลายไตรภาค (ternary solution) และสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายเรียกว่า สารละลายน้ำ (aqueous solution)

สารละลายทั่ว ๆ ไปที่มักจะพบคือ สารละลายทวิภาค ซึ่งมีขนาดของตัวถูกละลาย (โมเลกุลอะตอมหรือไอออน) ที่เล็กกว่า 10^6 Å หรือ 10^{-7} ซม. เราเรียกสารละลายนี้ว่า สารละลายจริง (true-solution) แต่ถ้าหากตัวถูกละลายมีขนาดในช่วง $10^{-7} - 10^{-4}$ ซม.แล้ว เราเรียกสารละลายเหล่านี้ว่า คอลลอยด์ (colloid) ซึ่งสามารถแสดงสมบัติที่เรียกว่า Tyndall effect เป็นปรากฏการณ์ที่สามารถมองเห็นอนุภาคของตัวถูกละลายในสารละลายนี้ได้โดยผ่านลำแสงเข้าไปในสารละลาย ซึ่งสารละลายจริงไม่แสดงสมบัติข้อนี้ ตัวอย่างของคอลลอยด์ เช่น สบู่ น้ำผงซักฟอก เป็นต้น

สารละลายอิ่มตัว (saturated solution) คือ สารละลายที่เตรียมได้จากการละลายตัวถูกละลายด้วยตัวทำละลาย จนกระทั่งตัวถูกละลายไม่สามารถละลายได้อีก ในสภาวะนี้ตัวถูกละลายที่ละลายไปแล้วจะอยู่สมดุลกับส่วนของตัวถูกละลายที่ไม่ละลาย

สารละลายไม่อิ่มตัว (unsaturated solution) คือ สารละลายที่มีความเข้มข้นของตัวถูกละลายน้อยกว่าในสารละลายอิ่มตัว และสารละลายชนิดนี้ตัวถูกละลายจะละลายได้อีก

สารละลายอิ่มตัวยวดยิ่ง (supersaturated solution) เป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นของตัวถูกละลายมากกว่าที่มีอยู่ในสารละลายอิ่มตัว ซึ่งทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิให้แก่สารละลายอิ่มตัวจะทำให้เกิดการละลายของตัวถูกละลายต่อไปอีก จากนั้นปล่อยให้สารละลายนั้นเย็นลงโดยไม่ถูก

รบกวน จะได้สารละลายอิ่มตัวด้วยยิ่ง แต่ถ้าสารละลายนั้นถูกรบกวนโดยการเขย่าหรือด้วยเหตุอื่น จะทำให้สารส่วนที่ละลายเกินจุดอิ่มตัวตกผลึกลงมาทันที

9.1 ความเข้มข้นของสารละลาย (concentration of Solution)

เมื่อก้าวถึงความเข้มข้นของสารละลาย จะกล่าวแต่เพียงว่า สารละลายนี้เจือจางหรือสารละลายนั้นเข้มข้น ยังไม่เป็นการระบุปริมาณที่ชัดเจน ดังนั้นเมื่อก้าวถึงความเข้มข้นของสารละลาย จะต้องระบุปริมาณที่แน่นอน ซึ่งส่วนมากมักระบุมวลของตัวถูกละลายต่อหน่วยปริมาตรของสารละลาย การระบุความเข้มข้นมี 6 แบบด้วยกันคือ

1) ร้อยละของตัวถูกละลาย (Percent of solute) หมายถึง ปริมาณของตัวถูกละลายที่ละลายอยู่ในสารละลาย 100 หน่วย ได้แก่ ร้อยละโดยน้ำหนัก (percent by weight) ร้อยละโดยปริมาตร (percent by volume) หรือ ร้อยละโดยน้ำหนักต่อปริมาตร (percent weight by volume) เช่น สารละลาย NaCl เข้มข้น 20% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร เตรียมได้ดังนี้ ชั่ง NaCl (ตัวถูกละลาย) นหนัก 20 กรัม แล้วนำมาใส่ในขวดวัดปริมาตรเท่ากับ 100 ซม.³ จากนั้นเติมน้ำบริสุทธิ์ลงในขวดดังกล่าวจนได้สารละลายที่มีปริมาตรครบ 100 ซม.³

2) นอร์มาลิตี (Normality) ใช้สัญลักษณ์แทนคือ N (นอร์มาล) หมายถึง จำนวนกรัมสมมูลย์ (gram-equivalent) หรือสมมูลย์ (equivalent) ของตัวถูกละลายที่ละลายอยู่ในสารละลาย 1 ลิตร

$$\text{จำนวนกรัมสมมูลย์ของสาร} = \frac{\text{น้ำหนักของสาร (กรัม)}}{\text{น้ำหนักสมมูลย์ (กรัม/กรัมสมมูลย์)}} \dots\dots\dots(9.1)$$

$$\text{น้ำหนักสมมูลย์} = \frac{\text{น้ำหนักสูตรของสาร (กรัม)}}{\text{จำนวนออกซิเดชันนัมเบอร์ที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งโมเลกุลของสาร}} \dots\dots\dots(9.2)$$

เช่นสารละลาย 3N H₂SO₄ หมายความว่า สารละลายนั้น 1 ลิตร จะมี H₂SO₄ อยู่ 3 กรัมสมมูลย์ หรือ (3 × 49) = 147 กรัม เป็นต้น ความเข้มข้นในหน่วยนี้เหมาะในการคำนวณที่ต้องการความแน่นอนเมื่อต้องการวิเคราะห์หาปริมาณสาร

3) โมลาริตี (Molarity) ใช้สัญลักษณ์แทนคือ M (โมลาร์) หมายถึง จำนวนโมลของตัวถูกละลายที่ละลายอยู่ในสารละลาย 1 ลิตร

$$\text{จำนวนโมลของสาร} = \frac{\text{น้ำหนักของสาร (กรัม)}}{\text{น้ำหนักสูตรของสาร (กรัม/โมล)}} \dots\dots\dots(9.3)$$

เช่นสารละลาย 3 M H₂SO₄ หมายความว่า สารละลายนั้น 1 ลิตรมี H₂SO₄ อยู่ 3 โมล หรือ (3 × 98) = 294 กรัม เป็นต้น และปริมาณของตัวถูกละลายอาจต่างกันในสารละลายที่มีปริมาตรต่างกัน แต่ความเข้มข้นของสารละลายจะคงที่ ความเข้มข้นหน่วยนี้เหมาะกับงานในห้องปฏิบัติการ

4) **โมแลลิตี (Molality)** ใช้สัญลักษณ์แทนคือ m (โมแลล) หมายถึง จำนวนโมลของตัวถูกละลายที่ละลายอยู่ในตัวทำละลาย 1000 กรัม เช่น สารละลาย 2m H₂SO₄ จะหมายความว่า สารละลายจะมี H₂SO₄ อยู่ 2 โมล หรือ (2 × 98) = 196 กรัมที่ละลายอยู่ในน้ำ 1000 กรัม เป็นต้น ส่วนหน่วยวัดความเข้มข้นเป็นโมแลลนี้ไม่ค่อยนิยมใช้ เพราะไม่สะดวกที่จะชั่งน้ำหนักของตัวทำละลายที่เป็นของเหลว

5) **ฟอร์มาลิตี (Formality)** ใช้สัญลักษณ์แทนคือ F (ฟอร์มาล) หมายถึง จำนวนกรัมสูตร (gram-formular weight) ของตัวถูกละลายที่ละลายอยู่ในสารละลาย 1 ลิตร จะเห็นว่าการวัดความเข้มข้นเป็นฟอร์มาลจะคล้ายกับโมลาร์ แต่ต่างกันที่คิดหน่วยน้ำหนักของตัวถูกละลายเป็นกรัมสูตรเท่านั้น เช่น สารละลาย 1 F NaCl จะเตรียมได้จาก 1 กรัมสูตรหรือ (1 × 58.5) = 58.5 กรัมของ NaCl นำมาละลายด้วยน้ำบริสุทธิ์จนได้ปริมาตรของสารละลายครบ 1 ลิตร ซึ่งในกรณีนี้ 1 F NaCl จะเท่ากับ 1M NaCl แต่ถ้าพิจารณาสารละลาย 0.1 F BaCl₂ จะได้ว่าใน 1 ลิตรของสารละลายจะมีความเข้มข้นของ Ba²⁺ เท่ากับ 0.1 M และ ของ Cl⁻ เท่ากับ 0.2 M เป็นต้น

6) **เศษส่วนโมล (Mole fraction)** ใช้สัญลักษณ์แทนคือ x หมายถึง จำนวนโมลของส่วนประกอบ (component) แต่ละตัวต่อ(หารด้วย) จำนวนโมลรวมของทุกส่วนประกอบที่มีอยู่ในสารละลายนั้น และผลรวมของเศษส่วนโมลของแต่ละส่วนประกอบที่มีอยู่ในสารละลายจะมีค่าเท่ากับ 1 เสมอ

$$\text{เศษส่วนโมลของตัวถูกละลาย} = \frac{\text{จำนวนโมลของตัวถูกละลาย}}{\text{จำนวนโมลของตัวถูกละลาย} + \text{จำนวนโมลของตัวทำละลาย}} \dots\dots\dots(9.4)$$

จะเขียนเป็นสมการทั่ว ๆ ไป โดยพิจารณาจากสารละลายที่มีจำนวนส่วนประกอบอยู่เท่ากับ i สามารถเขียนเศษส่วนโมลได้ว่า

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i} \quad \dots \dots \dots (9.5)$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i}$$

เมื่อ x_1, x_2 เป็นเศษส่วนโมลของส่วนประกอบ 1 และ 2 ตามลำดับ
 n_1, n_2 เป็นจำนวนโมลของส่วนประกอบ 1 และ 2
 ผลบวกเศษส่วนโมลของส่วนประกอบทั้งหมดในสารละลายจะมีค่าเท่ากับ 1 เสมอ เขียน
 เป็นสมการได้ว่า

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i = 1 \quad \dots \dots \dots (9.6)$$

9.2 ศักย์เคมี (The Chemical Potential)

เมื่อระบบมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานจากสถานะที่มีพลังงานสูงไปยังสถานะที่มีพลังงานต่ำกว่า ภายใต้อุณหภูมิ T และความดัน P ที่คงที่ พลังงานที่เปลี่ยนแปลงคือพลังงานอิสระกิบบส์ (G) หากระบบมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใต้อุณหภูมิ T และ V คงที่แล้ว พลังงานที่กล่าวถึงควรเป็นพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ (A) เป็นต้น

ถ้าระบบประกอบด้วยส่วนประกอบ (component) ที่มากกว่าหนึ่งในวัฏภาค (phase) เราจะต้องระบุองค์ประกอบ (composition) ต่าง ๆ เพิ่มเข้าไปในวัฏภาคที่มี P, V, T ระบุไว้ก่อนแล้ว ดังนั้นเราจะใช้ตัวแปรอีกตัวหนึ่งมาวัดการเปลี่ยนแปลงจำนวนโมลของส่วนประกอบต่าง ๆ ในวัฏภาค ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ว่า

$$G = G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i) \quad \dots \dots \dots (9.7)$$

โดย n_1, n_2, \dots, n_i เป็นจำนวนโมลของส่วนประกอบต่าง ๆ
 จากสมการ (9.7) สามารถเขียนให้อยู่ในรูปดิฟเฟอเรนเชียล คือ

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad \dots \dots \dots (9.8)$$

สำหรับ ระบบที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบ ($dn_i = 0$) จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\text{โดย } -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

เมื่อแทนในสมการ (9.8) จะได้สมการใหม่คือ

$$dG = -SdT + VdP + \sum_0 \frac{\partial G}{\partial n_i}_{T,P,n_j} dn_i \quad \dots\dots\dots (9.9)$$

กิบส์เรียกสัมประสิทธิ์ $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$ ของเทอม dn_i ในสมการ (9.9) ว่า ศักย์เคมี (chemical potential) ซึ่งใช้สัญลักษณ์แทนคือ μ_i ดังนั้นเขียนสมการของ μ_i ได้ว่า

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \quad \dots\dots\dots (9.10)$$

สมการ (9.10) นี้จะให้นิยามของศักย์เคมี คือ อัตราการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระ กิบส์ต่อการเปลี่ยนแปลงของจำนวนโมลของส่วนประกอบ i ภายใต้อุณหภูมิ ความดันและจำนวนโมลของส่วนประกอบอื่น ๆ คงที่ เมื่อแทน μ_i ลงในสมการ (9.9) จะได้สมการทั่ว ๆ ไปคือ

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad \dots\dots\dots (9.11)$$

ถ้าเป็นระบบเปิด (open system) ซึ่งมีการแลกเปลี่ยนทั้งพลังงานและสสารระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบ i ที่อุณหภูมิ T และความดัน P คงที่ แล้ว สมการ (9.11) จะเปลี่ยนมาเป็น

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (T,P \text{ คงที่}) \quad \dots\dots\dots (9.12)$$

เราอาจใช้สมการ (9.12) นี้เป็นของแต่ละวัฏภาคที่มีอยู่ในระบบ และอาจเกิดการถ่ายเทมวล dn_i จากวัฏภาคหนึ่งไปยังวัฏภาคอื่น ๆ ได้ที่อุณหภูมิและความดันคงที่

ถ้าพิจารณาระบบปิด (closed system) ระบบจะมีการแลกเปลี่ยนเฉพาะพลังงานกับสิ่งแวดล้อมเท่านั้น นั่นคือ จะไม่มีการถ่ายเทมวลระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม แต่ภายในระบบอาจเกิดขึ้น ดังนั้นสมการ (9.12) เมื่อเป็นระบบปิดจะได้สมการใหม่ คือ

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (T,P \text{ คงที่และระบบปิด}) \quad \dots\dots\dots (9.13)$$

ถ้าระบบปิดประกอบด้วยวัฏภาค (phase) มากกว่าหนึ่งแล้ว เราสามารถเขียนเป็นสมการทั่ว ๆ ไปได้ว่า

$$\sum \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} + \sum \mu_i^{\gamma} dn_i^{\gamma} + \dots = 0 \quad \dots\dots\dots(9.14)$$

เมื่อ α, β, γ แสดงถึงวัฏภาคต่าง ๆ ในระบบปิด และอาจมีการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาคต่าง ๆ ภายในระบบ แต่จะไม่มี การถ่ายเทมวลระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม

ในกรณีที่ระบบมีองค์ประกอบเดียว นั้นหมายถึง สารบริสุทธิ์ เมื่อพิจารณา ศักย์เคมีของสารบริสุทธิ์ โดยอาศัยสมการ (9.10) จะได้สมการสำหรับสารบริสุทธิ์คือ

$$\mu = \frac{G}{n} \quad (\text{เมื่อ } T, P \text{ คงที่}) \quad \dots\dots\dots(9.15)$$

จากนิยาม $G = H - TS$

และ $dG = -SdT + VdP$ (จากสมการ (8.20))

เมื่อพิจารณาอัตราการเปลี่ยนแปลงของ G ต่อการเปลี่ยนแปลงของความดันที่อุณหภูมิ - T คงที่ จะได้

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

หรือ $dG = VdP$ (เมื่อ T คงที่) $\dots\dots\dots(9.16)$

ถ้าสมการ (9.15) มีการเปลี่ยนแปลง โดยกำหนดให้ T, P และ n คงที่ จะได้สมการใหม่คือ

$$d\mu = \frac{dG}{n} \quad \dots\dots\dots(9.17)$$

แทนค่า dG ด้วยสมการ (9.16) จะได้

$$d\mu = \frac{V}{n}dP \quad \dots\dots\dots(9.18)$$

หากระบบประกอบด้วยก๊าซอุดมคติ จะได้ $V/n = RT/P$

$$\therefore d\mu = RT \frac{dP}{P} \quad \dots\dots\dots(9.19)$$

เมื่อมีการเปลี่ยนสถานะของก๊าซอุดมคติจาก 1 ไปเป็น 2 ที่อุณหภูมิ T คงที่ สมการ (9.19) จะเปลี่ยนมาเป็น

$$\int_1^2 d\mu = RT \int_{P_1}^{P_2} dP/P$$

$$\Delta \mu = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\text{หรือ } \mu_2 - \mu_1 = RT \ln (P_2/P_1) \quad \dots\dots\dots(9.20)$$

ถ้ากำหนดให้สถานะตั้งต้น (1) เป็นสถานะมาตรฐาน จะได้ $P_1 = 1$ บรรยากาศ ดังนั้นสมการ (9.20) จะเปลี่ยนมาเป็นสมการใหม่คือ

$$\mu_2 - \mu_1^\circ = RT \ln P_2 \quad \dots\dots\dots(9.21)$$

μ_1° คือศักย์เคมีที่สถานะมาตรฐาน ($P_1 = 1$ บรรยากาศ)

จากสมการ (9.21) เราสามารถนำมาเขียนเป็นสมการทั่วไปสำหรับก๊าซบริสุทธิ์ (i) ได้ดังนี้

$$\mu_i - \mu_i^\circ(T) = RT \ln P_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_i \quad \dots\dots\dots(9.22)$$

เนื่องจาก $G = n\mu$

$$\therefore G = G^\circ(T) + nRT \ln P \quad \dots\dots\dots(9.23)$$

เมื่อ μ_i° และ G° เป็นศักย์เคมีและพลังงานอิสระกิบส์ที่สภาวะมาตรฐาน (ซึ่งต้องระบุอุณหภูมิ) ตามลำดับ

9.3 ฟูกาซิตีและแอกติวิตี (Fugacity and Activity)

ในกรณีของก๊าซ การพิจารณาศักย์เคมีของก๊าซอุดมคติ (สารบริสุทธิ์) โดยเลือกสถานะมาตรฐานเป็นสถานะเริ่มต้น คือ ความดัน = 1 บรรยากาศ จะได้สูตรทั่วไปดังนี้

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_i$$

ความดัน 1 บรรยากาศที่เลือกเป็นสถานะเริ่มต้นนั้น ยังเป็นความดันที่สูงเกินกว่าที่ก๊าซจะมีพฤติกรรมแบบก๊าซอุดมคติ นั่นคือ ก๊าซส่วนมากจะมีพฤติกรรมแบบก๊าซจริง (real gas) ดังนั้นจำเป็นต้องนำฟังก์ชันใหม่มาใช้แทน P_i คือ ฟูกาซิตี (fugacity) ให้สัญลักษณ์ว่า f เราสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างศักย์เคมีกับฟูกาซิตีสำหรับก๊าซจริงได้ ดังนี้

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i \quad \dots\dots\dots(9.24)$$

จากสมการ (9.24) จะเห็นว่า f เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดัน ถ้าในกรณีก๊าซอุดมคติ จะได้ $f = P$

โดยทั่วไป ถ้าความดันต่ำมาก ๆ จนเข้าใกล้ศูนย์แล้ว ก๊าซทุกชนิดจะมีพฤติกรรมเป็นแบบ ก๊าซอุดมคติ ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ดังกล่าวในรูปคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$\lim_{P_i \rightarrow 0} (f_i/P_i) = 1 \quad \dots\dots\dots(9.25)$$

แต่ถ้าความดันสูง ก๊าซจะมีพฤติกรรมแบบก๊าซจริง และจะเบี่ยงเบนไปจากก๊าซอุดมคติ การเบี่ยงเบนนี้จะวัดได้โดยใช้สัมประสิทธิ์ฟูกาสิตี (γ) ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$\gamma_i = f_i/P_i \quad \dots\dots\dots(9.26)$$

ถ้า $P_i \rightarrow 0$ แล้ว จะได้ว่า $\gamma_i = 1$ และ $f_i = P_i$

$$\lim_{P_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad \dots\dots\dots(9.27)$$

ในกรณีของเหลวและของแข็ง

เราไม่นิยมระบุสถานะของระบบที่เป็นของเหลวหรือของแข็งด้วยความดันไออิ่มตัวของของเหลวหรือของแข็ง เพราะไม่สะดวกจึงจำเป็นที่จะต้องหาตัวแปรอื่นมาแทนความดันไอ (f สำหรับก๊าซ) ตัวแปรนั้นคือ แอคติวิตี (activity) ใช้สัญลักษณ์ว่า a ซึ่งจะแปรผันโดยตรงกับฟูกาสิตี ดังนั้นเราสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง μ กับ a โดยที่สถานะมาตรฐานมีค่า $a = 1$ หน่วยความเข้มข้นแล้ว จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i \quad \dots\dots\dots(9.28)$$

ในกรณีที่ระบบเป็นสารละลายและมีส่วนประกอบหลายชนิด เมื่อจำนวนสารหนึ่งในสารละลายเปลี่ยนแปลงไปจะทำให้ความดันไอเนื่องจากสารนั้นเปลี่ยนแปลงไปด้วย ดังนั้นแอคติวิตีจึงสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารในสารละลาย ความเข้มข้นของสารที่นิยมใช้กันคือ เศษส่วนโมล (x), โมลาริตี (M) และ โมแลลลิตี (m) ซึ่งสามารถเขียนความสัมพันธ์ของ a กับความเข้มข้นในรูปสมการได้ดังนี้

$$a_i = x_i \gamma_i \quad \dots\dots\dots(9.29)$$

$$a_i = m_i \gamma_i \quad \dots\dots\dots(9.30)$$

$$a_i = M_i \gamma_i \quad \dots\dots\dots(9.31)$$

เมื่อ x_i , m_i และ M_i เป็นสัมประสิทธิ์ของแอคติวิตี ในหน่วยความเข้มข้นเป็นเศษส่วนโมล โมแลลลิตีและโมลาริตีตามลำดับ

9.4 กฎของราอูลท์และกฎของเฮนรี (Raoult's law and Henry's law)

ราอูลท์ ศึกษาพฤติกรรมของความดันไอของสารละลาย ที่ประกอบด้วยตัวทำละลายที่ระเหยได้ (Volatile solvent) โดยตัวถูกละลายไม่ระเหยและไม่แตกตัว ซึ่งสรุปเป็นกฎไว้ว่า “ความดันไอย่อยของตัวทำละลายที่อยู่เหนือสารละลายจะเท่ากับเศษส่วนโมลของตัวทำละลายในสถานะของเหลวคูณกับความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิเดียวกัน” เขียนเป็นสูตรได้ดังนี้

$$P_1 = x_1 P_1^\circ \quad \dots\dots\dots(9.32)$$

เมื่อ P_1 เป็นความดันไอย่อยของตัวทำละลายเหนือสารละลาย

x_1 เป็นเศษส่วนโมลของตัวทำละลายในสถานะของเหลว

P_1° เป็นความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์

ในกรณีที่ตัวถูกละลายและตัวทำละลายระเหยได้ทั้งคู่ ความดันไอของสารละลายจะเท่ากับผลบวกของความดันไอย่อยของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย คือ

$$P_{\text{สารละลาย}} = P_1 + P_2 \quad \dots\dots\dots(9.33)$$

เมื่อ P_2 เป็นความดันไอย่อยของตัวถูกละลายเหนือสารละลาย

และ
$$P_2 = x_2 P_2^\circ$$

$$\therefore P_{\text{สารละลาย}} = x_1 P_1^\circ + x_2 P_2^\circ \quad \dots\dots\dots(9.34)$$

เนื่องจาก $x_1 + x_2 = 1$

$$\therefore x_2 = 1 - x_1 \quad \dots\dots\dots(9.35)$$

แทนค่า x_2 ในสมการ (9.34) ด้วยสมการ (9.35) จะได้สมการใหม่คือ

$$P_{\text{สารละลาย}} = x_1 P_1^\circ + (1 - x_1) P_2^\circ \quad \dots\dots\dots(9.36)$$

ถ้าตัวถูกละลาย (solute) เป็นสารที่ไม่ระเหย (non-volatile solute) จะได้ $P_2^\circ = 0$ สมการ (9.36) จะเปลี่ยนมาเป็น

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

เฮนรี ได้ศึกษาพฤติกรรมของความดันไอของสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ที่ประกอบด้วยตัวถูกละลายที่ระเหยได้ (volatile solute) และสรุปเป็นกฎเฮนรีได้ว่า “ความดันไอย่อยของตัวถูกละลายจะแปรผันโดยตรงกับเศษส่วนโมลของตัวถูกละลาย” เขียนความสัมพันธ์เป็นสูตรได้ดังนี้

$$P_2 \propto x_2 \quad \dots\dots\dots(9.37)$$

$$= \kappa x_2 \quad \dots\dots\dots(9.38)$$

เมื่อ P_2 เป็นความดันไอย่อยของตัวถูกละลาย

x_2 เป็นเศษส่วนโมลของตัวถูกละลาย

κ เป็นค่าคงที่ของเฮนรี จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและตัวทำละลาย

ค่าคงที่ของเฮนรี จะหาได้จากการลงจุด (plot) ระหว่าง P_2/x_2 กับ x_2 และที่ $x_2 = 0$ จะได้ค่าคงที่ของเฮนรี

สารละลายเจือจางอุดมคติ (ideal dilution solution) จะมีพฤติกรรมเป็นไปตามกฎทั้งสองข้อนี้ และสามารถสรุปแต่ละกฎได้คือ

กฎของราอูลท์ เป็นกฎจำกัด (limiting law) เฉพาะตัวทำละลาย (solvent) ทุกชนิด เมื่อสารละลายเจือจางมาก ๆ ซึ่งเขียนเป็นสมการในรูปคณิตศาสตร์ได้ว่า

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} P_1 = x_1 P_1^\circ \quad \dots\dots\dots(9.39)$$

กฎของเฮนรี เป็นกฎจำกัดสำหรับตัวถูกละลาย (solute) ทุกชนิดในสารละลายเจือจางมาก ๆ เขียนเป็นสมการทั่ว ๆ ไปได้ว่า

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} P_2 = \kappa x_2 \quad \dots\dots\dots(9.40)$$

ตารางที่ 9.1 ค่าคงที่ของเฮนรีสำหรับก๊าซในน้ำที่ 25°C

ก๊าซ	κ (atm)
Hc	131×10^3
N ₂	86×10^3
CO	57×10^3
O ₂	43×10^3
CH ₄	41×10^3
Ar	40×10^3
CO ₂	1.6×10^3
C ₂ H ₂	1.3×10^3

ตัวอย่างที่ 9.1 เมื่อเตรียมสารละลายจาก 2.00 กรัมของตัวถูกละลายที่ไม่ระเหย (non-volatile solute) นำมาละลายในน้ำ 90.10 กรัม สารละลายนี้มีความดันไอเท่ากับ 147.4 Torr ที่อุณหภูมิ 60°C จงคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลโดยประมาณของตัวถูกละลาย โดยใช้กฎของราอูลท์ กำหนดให้ความดันไอของน้ำบริสุทธิ์ที่ 60°C เท่ากับ 148.9 Torr

วิธีทำ จากกฎของราอูลท์

$$P_1 = x_1 P_1^\circ$$

แทนค่า $147.4 \text{ torr} = x_1 (148.9 \text{ torr})$

\therefore เศษส่วนโมลของน้ำบริสุทธิ์ (x_1) = 0.990

ปริมาณของน้ำที่ใช้เตรียมสารละลาย = 90.10 กรัม

$$\therefore n_1 = \frac{90.10}{18} = 5.00 \text{ โมล}$$

\therefore เศษส่วนโมลของน้ำ (x_1) = $n_1 / (n_1 + n_2)$

แทนค่า $0.990 = 5.00 / (5.00 + n_2)$

$$\therefore n_2 = 0.0505 \text{ โมล}$$

ในการเตรียมสารละลายใช้ตัวถูกละลายหนัก 2 กรัม

\therefore น้ำหนักโมเลกุลของตัวถูกละลาย = $\frac{2.00 \text{ g}}{0.0505 \text{ mol}}$

$$= 39.6 \text{ g/mol}$$

จากการคำนวณจะได้น้ำหนักโมเลกุลของตัวถูกละลายเท่ากับ 39.6 กรัมต่อโมล

9.5 เทอร์โมไดนามิกส์ของสารละลายอุดมคติ (Thermodynamics of Ideal solution)

เมื่อสารละลายอยู่ในสมดุลกับไอของสารละลายนั้น เราสามารถเขียนอยู่ในรูปของศักย์เคมีได้ดังนี้

$$\mu_{i,\text{soln}} = \mu_{i,\text{vap}} \quad \dots \dots (9.41)$$

เมื่อ $\mu_{i,\text{soln}}$ และ $\mu_{i,\text{vap}}$ เป็นศักย์เคมีของ i ในสารละลาย (ของเหลว) และไอของสารละลายนั้นตามลำดับ

พิจารณาไอของสารละลายจะได้

$$\mu_{i,vap} = \mu_i^\circ + RT \ln P_i \quad (\text{จากสมการ (9.22)})$$

เมื่อ μ_i° คือ ศักย์เคมีของ i ที่สภาวะมาตรฐาน (ความดัน 1 บรรยากาศ)

ถ้าไอของสารละลายเป็นไปตามกฎของราอูลท์จะได้ $P_i = x_i P_i^\circ$

$$\begin{aligned} \therefore \mu_{i,vap} &= \mu_i^\circ + RT \ln (x_i P_i^\circ) \\ &= \mu_i^\circ + RT \ln P_i^\circ + RT \ln x_i \dots \dots \dots (9.42) \end{aligned}$$

$$\therefore \mu_{i,vap} = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad \dots \dots \dots (9.43)$$

กำหนดให้ $\mu_i^* = \mu_i^\circ + RT \ln P_i^\circ$
 = ค่าคงที่ที่อุณหภูมิกำหนดให้

แทนค่าสมการ (9.41) ด้วยสมการ (9.43) จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\mu_{i,soln} = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad \dots \dots \dots (9.44)$$

เมื่อ μ_i° คือ ศักย์เคมีของสารบริสุทธิ์ i เมื่อ x_i เท่ากับ 1

$\mu_{i,soln}$ คือ ศักย์เคมีของสารละลาย

สมการ (9.44) นี้จะใช้กับสารละลายอุดมคติ (ideal solution) ซึ่งคล้ายกับไอของสารละลายอุดมคติ (ideal gaseous solution) มาก นอกจากนี้ค่าศักย์เคมีของสารละลายจะมีค่าน้อยกว่าศักย์เคมีของสารบริสุทธิ์อยู่เท่ากับ $-RT \ln x_i$

พิจารณาการผสมกันระหว่างก๊าซ 2 ชนิด หลังผสมจะได้สารละลายอุดมคติ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบบส์ของการผสม สามารถคำนวณได้โดยอาศัยสมการ (9.15) คือ

$$G = n\mu$$

ก่อนผสมก๊าซทั้งสองที่มีจำนวนโมลเท่ากับ n_1 และ n_2 ตามลำดับ จะได้ค่าพลังงานอิสระกิบบส์ก่อนผสมคือ

$$G_{initial} = n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^* \quad \dots \dots \dots (9.45)$$

หลังจากผสมเป็นสารละลายอุดมคติแล้ว ศักย์เคมีของสารบริสุทธิ์ก่อนผสมจะเปลี่ยนไปตามสมการ (9.44) และได้พลังงานอิสระกิบบส์ของสารละลายดังนี้

$$G_{\text{final}} = n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^* + RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad \dots\dots\dots(9.46)$$

ดังนั้นพลังงานอิสระกิบบส์ของการผสมกันคือ

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{mix}} &= G_{\text{final}} - G_{\text{initial}} \\ &= RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad \dots\dots\dots (9.47) \end{aligned}$$

แทนค่า n_i ด้วย $n x_i$

$$\therefore \Delta G_{\text{mix}} = nRT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad \dots\dots\dots (9.48)$$

เมื่อ $n = n_1 + n_2$

สมการ (9.48) นอกจากจะใช้กับการผสมกันระหว่างก๊าซอุดมคติแล้ว ยังสามารถใช้กับการผสมระหว่างของเหลวได้อีกด้วย

สำหรับ เอนโทรปีของการผสมกันระหว่างก๊าซอุดมคติ 2 ชนิดหรือมากกว่า เราสามารถคำนวณการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีได้ดังนี้

$$\Delta S_{\text{mix}} = - \frac{\Delta G_{\text{mix}}}{T} \quad \dots\dots\dots(9.49)$$

แทนค่า ΔG_{mix} ด้วยสมการ (9.48) จะได้สมการใหม่คือ

$$\Delta S_{\text{mix}} = -nR (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad \dots\dots\dots(9.50)$$

เนื่องจากการผสมกันจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความร้อนดังนั้นหลังจากผสมกันเป็นสารละลายอุดมคติจะได้ว่า

$$\Delta V_{\text{mix}} = 0 \quad \dots\dots\dots(9.51)$$

และ $\Delta H_{\text{mix}} = 0 \quad \dots\dots\dots(9.52)$

ตัวอย่างที่ 9.2 จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงของปริมาณ ทางเทอร์โมไดนามิกส์ G , S , H และ V สำหรับการผสมของ 0.5 โมลของก๊าซออกซิเจนกับ 0.5 โมลของก๊าซไนโตรเจนที่ 25°C และ 1 บรรยากาศ สมมติให้ก๊าซทั้งสองเป็นก๊าซอุดมคติ

วิธีทำ จากสูตร $\Delta G_{\text{mix}} = nRT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$

จะได้ $n = 0.5 + 0.5 = 1$ โมล

$$\therefore x_1 = \frac{0.5}{0.5 + 0.5} = 0.5$$

และ $x_2 = 0.5$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{mix}} &= (1 \text{ mol})(8.3143 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298.15 \text{ K}) \left[0.5 \ln(0.5) + 0.5 \ln(0.5) \right] \\ &= -1.718 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S_{\text{mix}} &= -\Delta G_{\text{mix}}/T \\ &= -(-1.718 \text{ kJ})/298.15 \text{ K} \\ &= 5.762 \text{ J/K} \end{aligned}$$

และ $\Delta H_{\text{mix}} = 0$

$\Delta V_{\text{mix}} = 0$

ในการผสมกันของก๊าซทั้งสอง จะได้ค่า ΔG_{mix} เท่ากับ -1.718 กิโลจูล, ΔS_{mix} เท่ากับ 5.762 จูลต่อองศาเคลวิน ส่วน ΔH_{mix} และ ΔV_{mix} จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงคือมีค่าเท่ากับศูนย์

9.6 สมบัติคอลลิเกทีฟ (Colligative Properties)

เป็นสมบัติที่ขึ้นอยู่กับจำนวนอนุภาคของตัวถูกละลาย (solute) ที่มีอยู่ในสารละลาย ไม่ขึ้นกับชนิดของสาร โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของสาร ซึ่งจะทำให้ ความดันไอ (Vapor pressure) จุดเดือด (boiling point) จุดเยือกแข็ง (freezing point) และความดันออสโมติก (osmotic pressure) ของสารละลายเปลี่ยนไปตามจำนวนอนุภาคของตัวถูกละลาย ซึ่งแตกต่างไปจากสารบริสุทธิ์ที่มีจุดเดือด จุดเยือกแข็งที่คงที่

9.6.1 สมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลายนอนอิเล็กโทรไลต์

สารละลายที่มีสมบัติคอลลิเกทีฟอย่างแท้จริงนั้นเป็นสารละลายของนอนอิเล็กโทรไลต์ (non-electrolyte) ซึ่งตัวถูกละลาย (solute) จะต้องไม่แตกตัวให้อิออน หรือไม่เกิดการรวมตัวกันในสารละลาย และตัวถูกละลายจะต้องเป็นสารที่ไม่ระเหย (non-volatile solutes) สมบัติคอลลิเกทีฟจะเน้นความสำคัญที่จำนวนอนุภาค ดังนั้นเมื่อเติมตัวถูกละลาย (solute) ลงในตัวทำละลายบริสุทธิ์ (pure solvent) จะได้สารละลาย ซึ่งจะพบว่าสมบัติหลายประการของตัวทำละลายจะเปลี่ยนไป ทั้งนี้เป็นเพราะว่า ศักย์เคมีของตัวทำละลายในสารละลายจะลดลงจากเมื่อเป็นสารบริสุทธิ์

$$\begin{array}{ccc} \mu^* (T,P) & \longrightarrow & \mu (T,P,x) \\ \text{สารบริสุทธิ์} & & \text{สารละลาย} \end{array}$$

เมื่อ $\mu (T,P,x) = \mu^* (T,P) + RT \ln x$

$\therefore \mu^* (T,P) = \mu (T,P,x) - RT \ln x$

เมื่อ x เป็นเศษโมลของตัวทำละลาย ซึ่งจะมีค่า $x \leq 1$ ทำให้เทอม $RT \ln x$ มีค่าเป็นลบ ดังนั้นค่าศักย์เคมีของตัวทำละลายในสารละลายน้อยกว่าศักย์เคมีของตัวทำละลายบริสุทธิ์อยู่ที่เท่ากับ $-RT \ln x$

นั่นคือ $\mu^* (T,P) \geq \mu (T,P,x)$ (9.53)

สมการ (9.53) จะแสดงให้เห็นว่า แวนโน้มที่ตัวทำละลายจะหนีออกจากสารละลายไปสู่สถานะที่เป็นไอลดน้อยลง

ก. การลดความดันไอ (vapor pressure lowering)

เมื่อเติมตัวถูกละลายลงในตัวทำละลาย จะทำให้ความดันไอของตัวทำละลายนั้นลดลง ซึ่งความดันไอของตัวทำละลายนี้จะเป็นสัดส่วนกับเศษส่วนโมลของตัวทำละลาย ซึ่งเป็นไปตามกฎของราอูลท์คือ

$$P_1 = x_1 P_1^\circ \quad \text{จากสมการ (9.32)}$$

กำหนดให้ 1 แทนตัวทำละลาย และ 2 แทนตัวถูกละลาย

เนื่องจาก $x_1 = 1 - x_2$

$\therefore P_1 = (1 - x_2) P_1^\circ$ (9.54)

จัดเรียงสมการใหม่

$$P_1^\circ - P_1 = x_2 P_1^\circ$$

$$\Delta P = x_2 P_1^\circ \quad \text{.....(9.55)}$$

เมื่อ $\Delta P = P_1^\circ - P_1$ แสดงถึงความดันไอที่ลดลงเนื่องจากมีตัวถูกละลาย (x_2) อยู่ในตัวทำละลาย

P_1° คือ ความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์

P_1 คือ ความดันไอของตัวทำละลายในสารละลาย

และ x_2 คือ เศษส่วนโมลของตัวถูกละลาย

ในกรณีของสารละลายเจือจางมาก ๆ (dilution solution) จะได้ $n_2 \ll n_1$

เนื่องจาก $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$
 $\cong n_2/n_1$
 $\therefore x_2 \cong w_2M_1/w_1M_2$ (9.56)

แทนค่า x_2 ในสมการ (9.55) ด้วยสมการ (9.56) จะได้สมการใหม่คือ

$$\Delta P = (w_2M_1/w_1M_2) P_1^\circ$$

เมื่อจัดเรียงสมการใหม่ จะได้

$$\therefore M_2 = \frac{w_2M_1P_1^\circ}{w_1\Delta P} \text{ (9.57)}$$

เมื่อ w_1 และ w_2 เป็นน้ำหนักของตัวทำละลายและตัวถูกละลายที่มีในสารละลาย

ส่วน M_1 และ M_2 เป็นน้ำหนักโมเลกุลของตัวทำละลายและตัวถูกละลายตามลำดับ
 สมการ (9.57) ใช้คำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของตัวถูกละลายโดยการวัดความดันไอที่ลดลงได้
 โดยตรง เนื่องจากสารละลายเจือจางหน่วยความเข้มข้นที่นิยมใช้กันคือโมแลลลิตีซึ่งใช้แทนเศษส่วน
 โมล และมีความสัมพันธ์กันดังนี้

เนื่องจาก $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$
 $= m_2/(1000/M_1 + m_2)$
 $= m_2M_1/(1000 + m_2M_1)$

ถ้าสารละลายเจือจางมาก ๆ จะได้ $m_2M_1 \ll 1000$

$$\therefore x_2 = m_2M_1/1000 \text{(9.58)}$$

เมื่อ m_2 คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในหน่วยโมแลลลิตี

แทนค่า x_2 ในสมการ (9.55) ด้วยสมการ (9.58) จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\Delta P = (m_2M_1/1000) P_1^\circ$$

$$= (M_1P_1^\circ/1000)m_2 \text{ (9.59)}$$

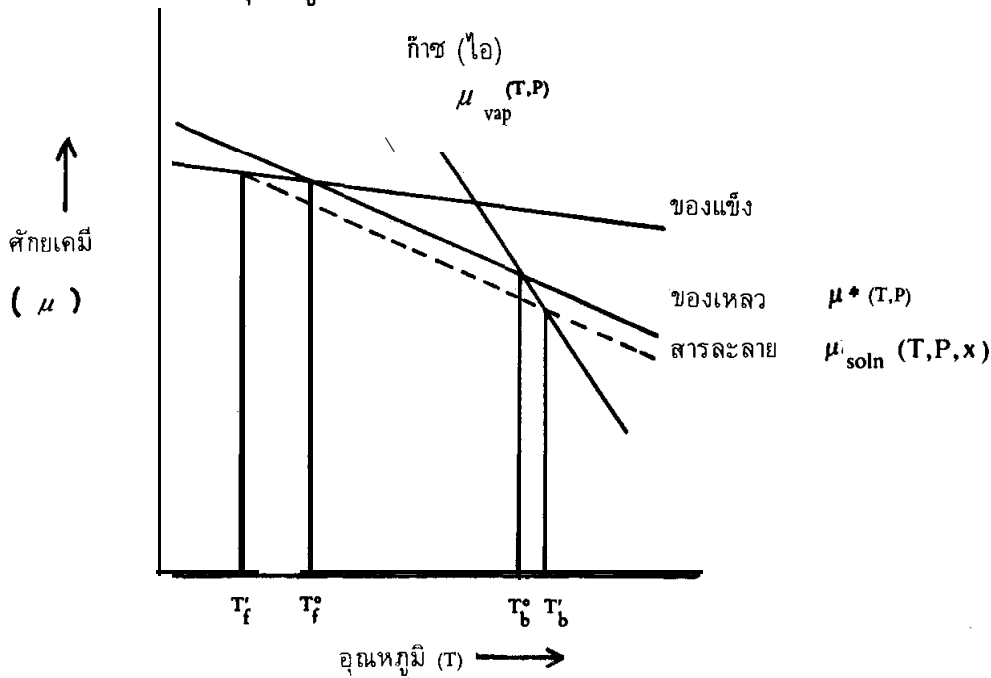
$$\text{หรือ } \Delta P = (K_{vp})m_2 \text{ (9.60)}$$

$$\text{เมื่อ } K_{vp} = M_1P_1^\circ/1000$$

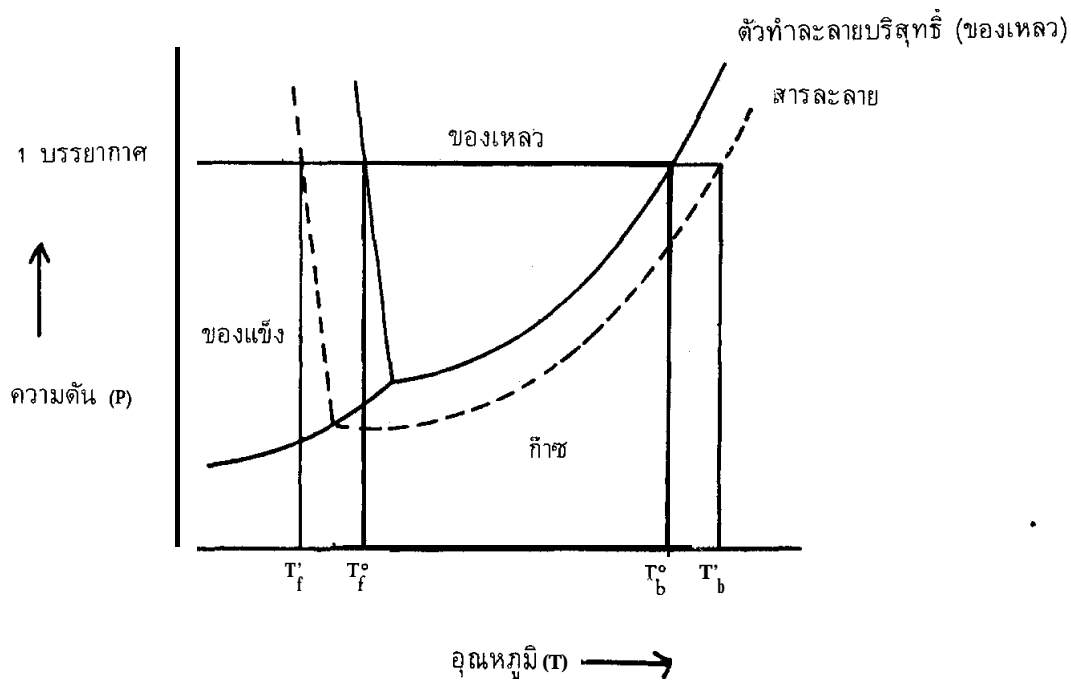
กำหนดให้ K_{vp} เป็นค่าคงที่ของความดันไอที่ลดต่ำลงในหน่วยโมแลล (molal vapor pressure lowering constant) ซึ่งจะมีค่าเฉพาะสำหรับตัวทำละลายชนิดใดชนิดหนึ่งเท่านั้นที่กำหนดอุณหภูมิ

ข. การเพิ่มจุดเดือด (boiling point elevation)

โดยปกติแล้วของเหลวจะเดือดเมื่อความดันไอของของเหลวเท่ากับความดันภายนอก 1 บรรยากาศ และความดันไอจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เมื่อเติมสารที่ไม่ระเหยลงไปในตัวทำละลายบริสุทธิ์ (pure solvent) จะพบว่าศักย์เคมีของตัวทำละลายในสารละลายลดลงเมื่อเทียบกับศักย์เคมีของตัวทำละลายบริสุทธิ์ตามสมการ (9.53) แต่ศักย์เคมีของตัวทำละลายในสถานะไอยังคงเดิม (เพราะตัวถูกละลาย (solute) เป็นสารที่ไม่ระเหยจึงไม่มีผลต่อศักย์เคมีของตัวทำละลายในสถานะไอ) จากเหตุดังกล่าวจึงทำให้จุดสมดุลระหว่างสถานะของเหลวและสถานะไยเปลี่ยนไป (ภายใต้ความดันคงที่) ดังรูป (9.1) ซึ่งเป็นเหตุทำให้ความดันไอของสารละลายลดลงและมีผลต่อการลดลงของอุณหภูมิของสารละลาย ดังรูป (9.2) ฉะนั้นการที่จะให้ความดันไอของสารละลายมีค่าเท่ากับ 1 บรรยากาศอีกครั้ง จึงจำเป็นต้องเพิ่มอุณหภูมิให้กับสารละลาย



รูปที่ (9.1) แสดงการลดลงของศักย์เคมีของตัวทำละลายบริสุทธิ์จาก μ^* ไปเป็น μ_{soln} ในสารละลาย โดยที่ μ_{vap} คงที่เป็นเหตุให้จุดสมดุลเลื่อนจาก T_b^0 ไปเป็น T_b^1 และจุดเยือกแข็งเปลี่ยนจาก T_f^0 ไปเป็น T_f^1



รูปที่ (9.2) แผนภาพวัฏภาคแสดงการลดลงของเส้นสมดุระหว่างของเหลว (l) และไอ (v) เป็นเหตุให้จุดเดือดปกติ (T_b^0) ของตัวละลายบริสุทธิ์ ที่ 1 บรรยากาศต้องเลื่อนไปเป็น T_b' เมื่อเติมตัวถูกละลายที่ไม่ระเหยลงในตัวทำละลายบริสุทธิ์

หมายเหตุ ทั้งรูป (9.1) และ (9.2) ยังแสดงถึงการลดจุดเยือกแข็ง (freezing point depression)-ของสารละลายอีกด้วย

เมื่อเติมสารที่ไม่ระเหย (ตัวถูกละลายที่ไม่ระเหย) ลงในตัวทำละลายบริสุทธิ์ เพื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของจุดเดือดของสารละลาย เมื่อสารละลายนั้นอยู่สมดุลกับความดันไอของตัวทำละลายบริสุทธิ์ ที่สภาวะสมดุลนี้จะได้ความสัมพันธ์ของศักย์เคมีดังนี้

$$\mu_{\text{soln}}(T, P, x) = \mu_{\text{vap}}(T, P) \quad \dots\dots\dots(9.61)$$

ในสารละลายอุดมคติ จะได้ความสัมพันธ์ของศักย์เคมีดังนี้

$$\mu_{\text{soln}}(T, P, x) = \mu^*(T, P) + RT \ln x_1$$

แทนค่าในสมการ (9.61) จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\mu^*(T, P) + RT \ln x_1 = \mu_{\text{vap}}(T, P) \quad \dots\dots\dots(9.62)$$

เมื่อจัดเรียงสมการใหม่จะได้

$$\ln x_1 = (\mu_{\text{vap}} - \mu^*)/RT \quad \dots\dots\dots (9.63)$$

เนื่องจาก $\Delta G_{\text{vap}} = \mu_{\text{vap}} - \mu^*$ (9.64)

เมื่อ ΔG_{vap} คือ พลังงานอิสระโมลาร์ของการระเหย

แทนสมการ (9.63) ด้วยสมการ (9.64) จะได้สมการใหม่คือ

$$\ln x_1 = \Delta G_{\text{vap}}/RT \quad \dots\dots\dots(9.65)$$

เมื่อดิฟเฟอเรนเชียลสมการ (9.65) เทียบกับ x เมื่อความดันคงที่ จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\frac{1}{x_1} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial(\Delta G_{\text{vap}}/T)}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_P \quad \dots\dots\dots (9.66)$$

นำสมการของกิบบส์-เฮล์มโฮลตซ์มาใช้ในสมการ (9.66) ในที่สุดจะได้

$$\frac{1}{x_1} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_P$$

หรือ $\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2}$ (9.67)

สำหรับการเปลี่ยนแปลงจุดเดือดที่ไม่มากนัก เราถือว่า ΔH_{vap} เป็นค่าคงที่ เพื่อใช้ในการคำนวณการเปลี่ยนจุดเดือดจาก T_b° ไปยัง T_b' โดยการอินทิเกรตสมการ (9.67) ซึ่งจะพิจารณาการเปลี่ยนของเศษส่วนโมลจาก $x_1 = 1$ ถึง x_1

$$- \int_1^{x_1} \frac{dx_1}{x_1} = \int_{T_b^\circ}^{T_b'} \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \cdot dT \quad \dots\dots\dots (9.68)$$

$$- \ln x_1 = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_b'} - \frac{1}{T_b^\circ} \right)$$

$$\text{หรือ } -\ln(1 - x_2) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{T'_b - T_b^{\circ}}{T_b^{\circ} T'_b} \right) \quad \dots\dots\dots(9.69)$$

เนื่องจากสารละลายเจือจางมาก ๆ เพราะฉะนั้น $x_2 \ll 1$ และเทอม $-\ln(1 - x_2) \approx x_2$ (เป็นการขยายฟังก์ชันของเทอม $-\ln(1 - x_2)$ และใช้เทอมอันดับที่หนึ่ง) และกำหนดให้อุณหภูมิของจุดเดือดเปลี่ยนไปไม่มาก เพราะฉะนั้น $T'_b - T_b^{\circ} \approx (T_b^{\circ})^2$ ดังนั้น สมการ (9.69) จะเปลี่ยนมาเป็นสมการใหม่คือ

$$x_2 = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R (T_b^{\circ})^2} \Delta T_b$$

$$\text{หรือ } \Delta T_b = \frac{R (T_b^{\circ})^2 x_2}{\Delta H_{\text{vap}}} \quad \dots\dots\dots(9.70)$$

เมื่อ $\Delta T_b = T'_b - T_b^{\circ}$ เป็นผลต่างของจุดเดือดของตัวทำละลายหลังและก่อนเติมตัวถูกละลายตามลำดับ และมีค่าเป็นบวก โดยที่ $x_2 \ll 1$ โดยทั่วไปหน่วยความเข้มข้นของสารละลายเจือจางมักนิยมใช้โมแลลลิตี ดังนั้นสมการ (9.70) จะเปลี่ยนมาเป็น

$$\Delta T_b = \left[\frac{R (T_b^{\circ})^2 M_1}{1000 \Delta H_{\text{vap}}} \right] m_2 \quad \dots\dots\dots(9.71)$$

$$\text{หรือ } \Delta T_b = K_b m_2 \quad \dots\dots\dots(9.72)$$

กำหนดให้ K_b คือ ค่าคงที่ของการเพิ่มจุดเดือด (boiling point elevation constant) ซึ่งค่านี้จะขึ้นอยู่กับตัวทำละลายเพียงอย่างเดียว ตามความสัมพันธ์ดังนี้

$$K_b = \frac{R (T_b^{\circ})^2 M_1}{1000 \Delta H_{\text{vap}}} \quad \dots\dots\dots(9.73)$$

ค. การลดจุดเยือกแข็ง (freezing point depression)

เมื่อเติมตัวถูกละลายที่ไม่ระเหยลงไปในตัวทำละลาย จะทำให้จุดเดือดของสารละลายสูงขึ้น แต่จะทำให้จุดเยือกแข็งของสารละลายต่ำลง ดังแสดงไว้ในรูปที่ (9.1) และรูปที่ (9.2) อุณหภูมิที่ลดต่ำลงไปจากจุดเยือกแข็งของตัวทำละลายบริสุทธิ์ เรียกว่า การลดจุดเยือกแข็ง (freezing point depression) การคำนวณก็คล้ายกับกรณีของการเพิ่มจุดเดือด แต่ต่างกันที่สภาวะสมดุลซึ่งเป็น

สมดุระหว่างสารละลาย (ของเหลว) และของแข็ง (บริสุทธิ์) เมื่อเขียนในรูปศักย์เคมีจะได้ว่า

$$\begin{aligned}\mu_{\text{solid}} &= \mu_{\text{soln}} \\ &= \mu^* + RT \ln x_1\end{aligned}\quad \dots\dots\dots(9.74)$$

การคำนวณคล้ายกับกรณีของการเพิ่มจุดเดือด แต่ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะเป็นความร้อนแฝงของการหลอมเหลวต่อโมลของตัวทำละลาย (ΔH_{fus}) ในที่สุดจะได้ความสัมพันธ์ของการลดจุดเยือกแข็งดังนี้

$$\begin{aligned}AT_f &= T_f - T_f^\circ \\ &= - \left(\frac{R(T_f^\circ)^2 M_1}{1000 \Delta H_{\text{fus}}} \right) m_2\end{aligned}\quad \dots\dots\dots(9.75)$$

หรือ $AT_f = -K_f m_2$ \dots\dots\dots(9.76)

และ $K_f = R(T_f^\circ)^2 M_1 / 1000 \Delta H_{\text{fus}}$ \dots\dots\dots(9.77)

เมื่อ K_f เป็นค่าคงที่ของการลดจุดเยือกแข็ง (freezing point lowering constant) และมีค่าขึ้นกับสมบัติของตัวทำละลายเท่านั้น

ตารางที่ (9.2) แสดงค่า K_b และ K_f ของตัวทำละลาย มีหน่วยเป็น °ซ/โมลาลิตี

ตัวทำละลาย	น้ำหนักโมเลกุล	T_b° (°C)	K_b	T_f° (°C)	K_f
Water	18.0	100	0.51	0	1.86
Methyl alcohol	32.0	64.7	0.86		
Ethyl alcohol	46.1	78.5	1.23		
Acetone	58.1	56.1	1.71		
Acetic acid	60.0	118.3	3.07	16.6	3.57
Benzene	78.1	80.2	2.53	5.45	5.07
Cyclohexane	84.2	81.4	2.79		
Dioxane	88.1			11.7	4.71
Ethyl bromide	109.0	38.3	2.93		
Naphthalene	128.3			80.1	6.98
P-dichlorobenzene	147.0			52.7	7.11
Camphor	152.2			178.4	37.7
P-dibromobenzene	235.9			86	12.5

ตัวอย่างที่ 9.3 ถ้าเติม 55.16 กรัมของซูโครส (M.W = 342.3 กรัม/โมล) ลงไปละลายในน้ำซึ่งหนัก 316.3 กรัม (M.W. = 18 กรัม/โมล) จงคำนวณ

ก) จุดเดือดของสารละลาย

ข) จุดเยือกแข็งของสารละลาย

กำหนดให้ ΔH_{vap} ของน้ำเท่ากับ 40,670 จูล/โมล และ ΔH_{fus} ของน้ำเท่ากับ 6000 จูล/โมล

วิธีทำ ก. จำนวนจุดเดือดของสารละลาย

$$\text{จากสูตร} \quad \Delta T_b = T_b' - T_b^\circ$$

$$= K_b m_2$$

$$\text{เมื่อ} \quad m_2 = 1000 w_2 / M_2 w_1$$

$$\text{แทนค่า} \quad = \frac{(1000 \text{ g/kg}) (55.16 \text{ g})}{(342.3 \text{ g/mol}) (316.3 \text{ g})}$$

$$\therefore m_2 = 0.509 \text{ mol/kg}$$

$$\begin{aligned} \text{สำหรับ} \quad K_b &= R M_1 (T_b^\circ)^2 / 1000 \Delta H_{\text{vap}}, \\ &= \frac{8.3143 \text{ J/K.mol} (18 \text{ g/mol}) (373.15 \text{ K})^2}{1000 \text{ g/kg} (40,670 \text{ J/mol})} \end{aligned}$$

$$\therefore K_b = 0.512 \text{ kg.K/mol}$$

$$\text{เนื่องจาก } T'_b - T_b^\circ = K_b m_2$$

$$\text{แทนค่า } T'_b = 0.512 \text{ kg.K/mol} (0.509 \text{ mol/kg}) + (273.15 + 100) \text{ K}$$

$$\therefore T'_b = 373.41 \text{ K}$$

ดังนั้น สารละลายจะมีจุดเดือดที่อุณหภูมิ 373.41 องศาเซลเซียส หรือ 100.26 องศาเซลเซียส

ข. คำนวณจุดเยือกแข็งของสารละลาย

จากสูตรการลดจุดเยือกแข็ง

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= T'_f - T_f^\circ \\ &= -K_f m_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{เนื่องจาก} \quad K_f &= R (T_f^\circ)^2 M_1 / 1000 \Delta H_{\text{fus}}, \\ &= \frac{8.3143 \text{ J/K.mol} (273.15 \text{ K})^2 (18 \text{ g/mol})}{1000 \text{ g/kg} (6000 \text{ J/mol})} \\ &= 1.86 \text{ kg.K/mol} \end{aligned}$$

$$\text{เนื่องจาก } T'_f - T_f^\circ = -K_f m_2$$

$$T'_f = -K_f m_2 + T_f^\circ$$

เมื่อ จุดเยือกแข็งปกติของน้ำ (T_f°) = (273.15 + 0) K

แทนค่าของเทอมต่าง ๆ จะได้ผลลัพธ์ของ T'_f ดังนี้

$$\begin{aligned} T'_f &= -(1.86 \text{ kg.K/mol}) (0.509 \text{ mol/kg}) + 273.15 \text{ K} \\ &= 272.20 \text{ K} \end{aligned}$$

\therefore จุดเยือกแข็งของสารละลายจะอยู่ที่อุณหภูมิ 272.20 องศาเซลเซียส หรือ -0.95 องศาเซลเซียส

เซนต์ปีเตอร์

ตัวอย่างที่ 9.4 เมื่อเติมสารที่ไม่ระเหยลงในหม้อน้ำรถยนต์ซึ่งภายในบรรจุน้ำอยู่ ในฤดูหนาวอุณหภูมิของจุดเยือกแข็งของน้ำจะลดลง แต่ในฤดูร้อนอุณหภูมิของจุดเดือดของน้ำจะเพิ่มขึ้น จงคำนวณว่าในฤดูร้อนอุณหภูมิของจุดเดือดของน้ำจะมีค่าเท่าไร ถ้าอุณหภูมิของจุดเยือกแข็งของน้ำลดลง 20°C กำหนดให้ K_f ของน้ำเท่ากับ 1.86 และ K_b ของน้ำเท่ากับ 0.51

วิธีทำ จากสูตร $\Delta T_b = K_b m_2$ (A)

และ $\Delta T_f = -K_f m_2$ (B)

สมการ (A) และสมการ (B) ต่างก็มีตัวร่วมคือ m_2 เมื่อนำเป็นตัวทำละลาย

เมื่อสมการ (A) หาดด้วยสมการ (B) จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\Delta T_b / \Delta T_f = K_b / -K_f$$

$$\therefore \Delta T_b = (K_b / -K_f) \Delta T_f$$

$$\therefore \Delta T_f = (0 - 20)^{\circ}\text{C}$$

แทนค่า $\Delta T_b = (0.51 / -1.86) (-20^{\circ}\text{C})$

$$T'_b - T_b = 5.48^{\circ}\text{C}$$

เนื่องจาก จุดเดือดปกติของน้ำ (T_b) = 100°C

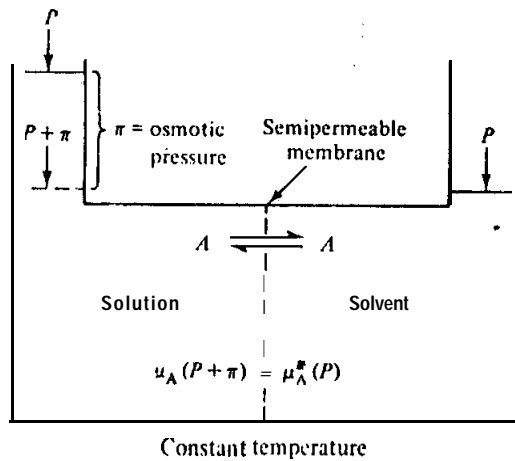
$$\therefore T'_b = 100^{\circ}\text{C} + 5.48^{\circ}\text{C}$$

$$= 105.48^{\circ}\text{C}$$

ดังนั้น จุดเดือดของน้ำจะมีอุณหภูมิเท่ากับ 105.48°C

ง. ความดันออสโมติก (osmotic pressure)

เมื่อแยกสารละลายออกจากตัวทำละลายบริสุทธิ์ด้วย semipermeable membrane ซึ่งเมมเบรนชนิดนี้ยอมให้เฉพาะตัวทำละลายเท่านั้นผ่านไปมาได้ ในเวลาต่อมาพบว่าเกิดการไหลของตัวทำละลายเข้าสู่สารละลาย ปรัชญาการณที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า ออสโมซิส (osmosis) และความดันภายนอกที่หยุดปรัชญาการณดังกล่าว เราเรียกความดันนี้ว่าความดันออสโมติก (osmotic pressure) ใช้สัญลักษณ์ว่า π ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย



รูปที่ (9.3) ออสโมมิเตอร์ แสดงถึงสภาวะสมดุลเมื่อ A คือโมเลกุลของตัวทำละลาย

ในการคำนวณสูตรสำหรับความดันออสโมติก จะอาศัยความรู้จากเทอร์โมไดนามิกส์ของสารละลายอุดมคติ กล่าวคือศักย์เคมีของตัวทำละลายบริสุทธิ์ $\mu^*(T, P)$ จะมีค่ามากกว่าศักย์เคมีของตัวทำละลายในสารละลาย $\mu(T, P, x_1)$ ดังสมการ (9.53) เมื่อเป็นเช่นนี้แนวโน้มที่ตัวทำละลายบริสุทธิ์จะหนีเข้าสู่สารละลายจะมีมากกว่า จึงทำให้เกิดออสโมซิส ถ้าเพิ่มความดันให้กับสารละลายเท่ากับความดันออสโมติกแล้ว ออสโมซิสจะหยุด และระบบจะเข้าสู่สภาวะสมดุลอีกครั้ง และสามารถเขียนความสัมพันธ์ในรูปศักย์เคมีได้ดังนี้

$$\mu^*(T, P) = \mu_{\text{soln}}(T, P + \pi, x_1) \quad \dots\dots\dots(9.78)$$

เมื่อ μ_{soln} เป็นศักย์เคมีของตัวทำละลายในสารละลาย เมื่อมีเศษส่วนโมลเท่ากับ x_1 และมีความดันเป็น $(P + \pi)$ เมื่อนำสมการ (9.44) มาใช้กับสมการ (9.78) จะได้ว่า

$$\mu^*(T, P) = \mu^*(T, P + \pi) + RT \ln x_1 \quad \dots\dots\dots(9.79)$$

ความสัมพันธ์ของ $\mu(T, P)$ เมื่อความดันเปลี่ยนที่อุณหภูมิคงที่ เราเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V} \quad \dots\dots\dots(9.80)$$

หรือ
$$d\mu = \bar{V} dP$$

เมื่อ \bar{V} เป็นปริมาตรพาร์เซิลโมลาร์หรือเท่ากับ V/n

ถ้าเพิ่มความดันจาก P เป็น $(P + \pi)$ และศักย์เคมีเปลี่ยนจาก $\mu^*(T, P)$ ไปเป็น $\mu^*(T, P + \pi)$ ในการคำนวณการเปลี่ยนแปลงนี้ เราจะสมมติว่าปริมาตรพาร์เซิลโมลาร์ของตัวทำละลายไม่เปลี่ยนแปลงตามความดัน

$$\mu^*(T, P) \int_{P}^{P+\pi} d\mu = \int_{P}^{P+\pi} \bar{V} dP$$

$$\therefore \mu^*(T, P + \pi) - \mu^*(T, P) = \bar{V}((P + \pi) - P)$$

$$= \bar{V}\pi \quad \dots\dots\dots(9.81)$$

เมื่อนำสมการ (9.81) ไปแทนในสมการ (9.79) จะได้ผลลัพธ์คือ

$$-RT \ln x_1 = \bar{V}\pi$$

หรือ $-RT \ln(1 - x_2) = \bar{V}\pi \quad \dots\dots\dots(9.82)$

เนื่องจากสารละลายเจือจางมาก ๆ $x_2 \ll 1$ จะได้ความสัมพันธ์ของเทอม $-\ln(1 - x_2) \simeq x_2$ และจากการสมมติข้างต้น เราถือว่า \bar{V} คือปริมาตรโมลาร์ของตัวทำละลาย (\bar{V}_1) เมื่อแทนค่าในสมการ (9.82) จะได้ผลลัพธ์เป็น

$$\pi \bar{V}_1 = x_2 RT \quad \dots\dots\dots(9.83)$$

เนื่องจาก $x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$

$$\simeq n_2 / n_1$$

ดังนั้น $\pi = n_2 RT / n_1 \bar{V}_1$

$$\therefore \pi = n_2 RT / V \quad \dots\dots\dots(9.84)$$

เมื่อ V เป็นปริมาตรของสารละลาย

จากสมการ (9.83) เมื่อเปลี่ยนหน่วยความเข้มข้นมาเป็นโมลาริตี (M) จะได้สมการใหม่คือ

$$\pi = M_2 RT \quad \dots\dots\dots(9.85)$$

จากสมการ (9.85) จะเห็นว่า π ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวถูกละลายเพียงอย่างเดียว ซึ่งเป็นสมบัติคอลลิเกทีฟของความดันออสโมติก

9.6.2 สมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

สมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะขึ้นอยู่กับจำนวนไอออนที่มีอยู่ในสารละลาย ดังตัวอย่างสารละลายของ NaCl (น้ำเป็นตัวทำละลาย) ที่มีความเข้มข้น 0.01 โมลแลล จะลดจุดเยือกแข็ง

ของน้ำได้เป็นสองเท่าของสารละลายซูโครส (น้ำเป็นตัวทำละลาย) ที่มีความเข้มข้น 0.01 โมลลทั้งหมด ทั้งนี้เนื่องมาจาก NaCl จะแตกตัวเป็น Na^+ และ Cl^- จนหมด ซึ่งเป็นการเพิ่มจำนวนอนุภาคในสารละลาย

แวนท์ ฮอฟฟ์ (Van't Hoff) ใช้แฟกเตอร์ i หรือเรียกว่า แวนท์-ฮอฟฟ์แฟกเตอร์ มาพิจารณาในกรณีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากตัวถูกละลาย (solute) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกิดการแตกตัวบางส่วน (partial dissociation) หรือเกิดการรวมตัวบางส่วน (partial association) ซึ่งจะเป็นผลให้จำนวนอนุภาคของตัวถูกละลายเปลี่ยนไป ในขณะที่สารละลายนอนอิเล็กโทรไลต์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอนุภาคของตัวถูกละลายแวนท์ ฮอฟฟ์ ได้ให้ความหมายของแฟกเตอร์ i ไว้ว่า “เป็นอัตราส่วนระหว่างผลที่เกิดจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับสารละลายนอนอิเล็กโทรไลต์ โดยที่สารละลายทั้งสองชนิดนี้มีความเข้มข้นเท่ากัน” เช่น ในกรณีของการลดจุดเยือกแข็งของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เราสามารถเขียนแฟกเตอร์ i ในรูปคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$i = (\Delta T_f)_o / \Delta T_f \quad \dots\dots\dots(9.86)$$

เมื่อ $(\Delta T_f)_o$ คือ ผลต่างของอุณหภูมิของจุดเยือกแข็งที่ลดลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์
 ΔT_f คือ ผลต่างของอุณหภูมิของจุดเยือกแข็งที่ลดลงในสารละลายนอนอิเล็กโทรไลต์

$$\therefore (\Delta T_f)_o = i \Delta T_f \quad \dots\dots\dots(9.87)$$

ในทำนองเดียวกัน เราจะได้สมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้านอื่น ๆ ในรูปสมการ ดังนี้

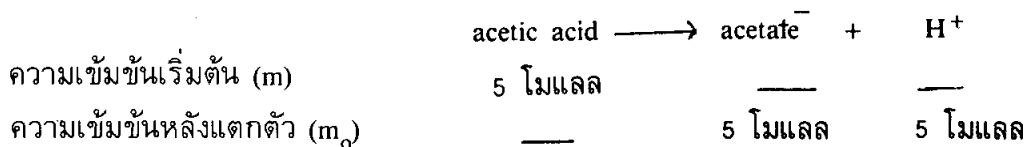
$$(\Delta P)_o = i (\Delta P) \quad \text{ในกรณีของการลดความดัน} \quad \dots\dots\dots(9.88)$$

$$(\Delta T_b)_o = i (\Delta T_b) \quad \text{ในกรณีของการเพิ่มจุดเดือด} \quad \dots\dots\dots(9.89)$$

$$(\pi)_o = i (\pi) \quad \text{ในกรณีของความดันออสโมติก} \quad \dots\dots\dots(9.90)$$

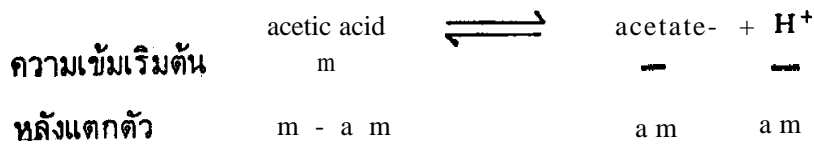
สมการที่กล่าวมานี้จะใช้ได้กับสารละลายเจือจางเท่านั้น

เมื่อพิจารณาการแตกตัว (dissociation) ค่า i จะอยู่ระหว่าง 1 (ไม่มีการแตกตัวของตัวถูกละลาย) ถึง n ซึ่งหมายถึงจำนวนอนุภาคที่เกิดจากการแตกตัวของตัวถูกละลาย เช่น ถ้าเติม 5.00 โมลของกรดอะซิติกลงใน 1000 กรัมของน้ำ เมื่อกรดอะซิติกเกิดการแตกตัวสมบูรณ์



กรดอะซิติกก่อนแตกตัวจะมีความเข้มข้น (m) เท่ากับ 5 โมลล โดยหลังจากที่กรดอะซิติกแตกตัวหมด สารละลายจะประกอบด้วยอะซิเตตไอออนและไฮโดรเจนไอออน ซึ่งมีความเข้มข้นรวม (m_0) เท่ากับ 10 โมลล ซึ่ง $i = n - 2$

ถ้าหากกรดอะซิติกแตกตัวไม่หมดที่สมดุล สารละลายจะประกอบด้วยกรดอะซิติกที่เหลืออยู่, อะซิเตตไอออนและไฮโดรเจนไอออน ถ้ากรดอะซิติกมีองศาของการแตกตัว (degree of dissociation) เท่ากับ α เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



\therefore ความเข้มข้นรวมหลังจากแตกตัว = $(m - \alpha m) + \alpha m + \alpha m$ (9.91)

ถ้าหาก 1 โมลของตัวถูกละลายแตกตัวให้ n อนุภาคแล้ว ความเข้มข้นรวมของสารละลายจะเปลี่ยนมาเป็น

ความเข้มข้นรวมของสารละลาย (m_0) = $(m - \alpha m) + n \alpha m$ (9.92)

$m_0 = m (n \alpha + 1 - \alpha)$

$m_0/m = n \alpha + 1 - \alpha$

เนื่องจาก $i = m_0/m$ (9.93)

$i = 1 + n \alpha - \alpha$

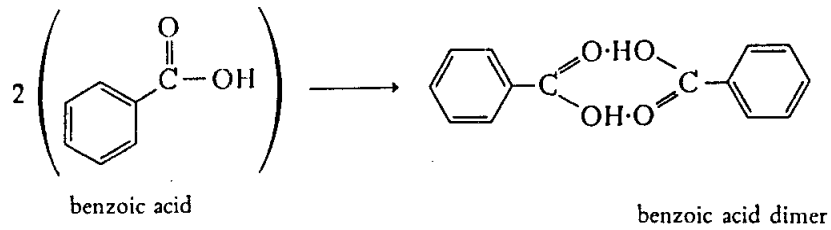
$\therefore \alpha = (i - 1)/(n - 1)$ (9.94)

เมื่อ α คือ องศาของการแตกตัวของตัวถูกละลาย

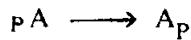
i คือ แวนท์-ฮอฟฟ์แฟกเตอร์

n คือ จำนวนอนุภาคที่ได้จากการแตกตัวของตัวถูกละลาย

สำหรับกรณีที่เกิดการรวมตัว (association) จะทำให้จำนวนอนุภาคของตัวถูกละลายลดลงและมีผลต่อสมบัติคอลลิเกทีฟคือ น้อยกว่าตัวถูกละลายที่ไม่รวมตัว (no association) ดังนั้น i จะมีค่าน้อยกว่าหนึ่ง โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 1 (no association) กับ $1/P$ เมื่อ P คือจำนวนโมเลกุลที่ใช้ในการรวมตัวเป็นโมเลกุลเชิงซ้อน (complex molecule) อย่างสมบูรณ์ เช่น เติม 5 โมลของกรดเบนโซอิกลงใน 1000 กรัม ของตัวทำละลาย ถ้าเกิดการรวมตัวอย่างสมบูรณ์ของกรดเบนโซอิก ดังปฏิกิริยา



จากการรวมตัว จะได้ค่า i เท่ากับ $1/P$ ในกรณีนี้ i เท่ากับ $1/2$ เมื่อ $p = 2$
 ในการรวมตัวของตัวถูกละลายนั้น เราสามารถเขียนเป็นสมการทั่ว ๆ ไปได้ คือ



ถ้าหากมีตัวถูกละลายบางส่วนไม่รวมตัวเป็นโมเลกุลเชิงซ้อนแล้ว ที่สมดุลจะประกอบด้วย
 โมเลกุลของตัวถูกละลายบวกกับโมเลกุลเชิงซ้อน (อาจอยู่ในรูป $(A)_{p-1}$, $(A)_{p-2}$ เป็นต้น) จะได้ค่า
 i มากกว่า $1/P$ แต่มีค่าน้อยกว่าหนึ่ง

จากสมการของการแตกตัว (สมการ (9.92) ถึง (9.94)) ถ้านำมาประยุกต์ใช้กับการรวม
 ตัว เราจะต้องแทนค่า α ด้วย α' ซึ่งหมายถึงองศาของการรวมตัว (degree of association)
 และแทนค่า n ด้วย $1/P$ เมื่อแทนค่าจะได้สมการใหม่คือ

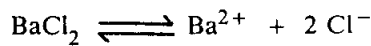
$$m_o = m(1 - \alpha' + \alpha'/P) \quad \dots\dots\dots(9.95)$$

$$m_o / m = 1 - \alpha' + \alpha'/P$$

$$\therefore i = 1 - \alpha' + \alpha'/P \quad \dots\dots\dots(9.96)$$

$$\text{หรือ} \quad \alpha' = (i - 1) / ((1/P) - 1) \quad \dots\dots\dots(9.97)$$

ตัวอย่างที่ 9.5 ถ้า BaCl_2 แตกตัวในสารละลายน้ำดังปฏิกิริยา



กำหนดให้สารละลายของ BaCl_2 (น้ำเป็นตัวทำละลาย) มีความเข้มข้นเท่ากับ 1.50
 โมลล เมื่อ BaCl_2 แตกตัวจะพบว่าสารละลายดังกล่าวจะแข็งตัวที่ -6.70°C จงหาสัดส่วนของการแตก
 ตัวของ BaCl_2

วิธีทำ จากโจทย์ สารละลายของ BaCl_2 มีความเข้มข้นเริ่มต้น (m) เท่ากับ 1.50 โมลล เมื่อ BaCl_2
 แตกตัว จะทำให้จำนวนอนุภาคในสารละลายเพิ่มขึ้นและความเข้มข้นจะเปลี่ยนไป ซึ่งคำนวณได้ดังนี้

จากสูตร $(\Delta T_f)_o = i \Delta T_f$

$$= i (-K_f m)$$

เนื่องจาก $i = m_o/m$

$$\begin{aligned} \therefore (\Delta T)_o &= -K_f m_o \\ \text{หรือ } m_o &= (\Delta T)_o / K_f \\ \text{แทนค่า} &= -(-6.70 - 0) \text{ K} / 1.86 \text{ kg.K/mol} \\ &= 3.60 \text{ mol/kg} \\ \therefore m_o &= 3.60 \text{ molal} \end{aligned}$$

จากนั้นคำนวณค่า i โดยใช้สูตร

$$\begin{aligned} i &= m_o / m \\ &= 3.60 \text{ molal} / 1.50 \text{ molal} \\ \therefore i &= \mathbf{2.40} \end{aligned}$$

สำหรับองค์ของการแตกตัวหรือสัดส่วนของการแตกตัวของ BaCl_2 คำนวณได้จากสูตร

$$\begin{aligned} \alpha &= (i - 1) / n - 1 \\ \text{แทนค่า} &= (2.40 - 1) / (3 - 1) \\ \therefore \alpha &= 0.70 \end{aligned}$$

จากการคำนวณสรุปได้ว่า BaCl_2 จะแตกตัว 70 เปอร์เซ็นต์ไปเป็นอนุภาคไอออน

แบบฝึกหัดบทที่ 9

- 9.1 จงคำนวณหาน้ำหนักเป็นกรัมของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ละลายในน้ำ 1000 กรัม ถ้าความดันไอของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่เหนือน้ำมีค่าเท่ากับ 1 บรรยากาศ กำหนดให้ค่าคงที่ของเฮนรีเท่ากับ 1.2×10^6 มม.ปรอทสำหรับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
- 9.2 สารชนิดหนึ่งหนัก 50 กรัม เมื่อนำมาละลายในน้ำ 1000 กรัม จะได้สารละลายที่มีความดันไอ 17.50 มม.ของปรอทที่อุณหภูมิ 27°ซ ที่อุณหภูมิเดียวกันนี้ น้ำจะมีความดันไอเท่ากับ 17.95 มม.ของปรอท จงคำนวณน้ำหนักโมเลกุลของสารที่เติมลงในน้ำครั้งแรก
- 9.3 จงคำนวณการละลายของออกซิเจนในน้ำที่ 25°ซ เมื่อความดันย่อยของออกซิเจนเหนือสารละลายเท่ากับ 1 บรรยากาศ กำหนดให้สารละลาย 1 ลิตรมีน้ำอยู่เท่ากับ 1000 กรัม และค่าคงที่ของเฮนรีที่ 25°ซ เท่ากับ 3.30×10^7 มม.ปรอท
- 9.4 เมื่อผสม 0.75 โมลของเบนซีนกับ 0.65 โมลของทอลลูอินให้เป็นสารละลายอุดมคติที่อุณหภูมิ 25°ซ จงคำนวณปริมาณทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับการผสมกันของสารทั้งสองนี้
- 9.5 จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงของ G, S, H และ V ในการผสม 1 โมลของก๊าซไนโตรเจน, ออกซิเจน และไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 25°ซ และความดัน 1 บรรยากาศ สมมติให้ก๊าซเหล่านี้ประพฤติตัวเป็นก๊าซอุดมคติ
- 9.6 จงคำนวณความดันไอของสารละลายชนิดหนึ่ง ซึ่งมีความเข้มข้น 2.00 โมลล ในสารละลายนี้ประกอบด้วยตัวถูกละลายที่ไม่ระเหยละลายอยู่ในน้ำที่อุณหภูมิ 50°ซ กำหนดให้ความดันไอของน้ำที่ 50°ซ มีค่าเท่ากับ 92.5 ทอร์รี่ และให้ถือว่าสารละลายนี้เป็นสารละลายอุดมคติ
- 9.7 ในสารละลายชนิดหนึ่งซึ่งประกอบด้วย 1 โมล NaCl ละลายอยู่ในน้ำจำนวน 5.00 โมล และมีความดันไอ 4.51 ทอร์รี่ ที่อุณหภูมิ 15°ซ ในขณะที่ความดันไอของน้ำบริสุทธิ์ที่ 15°ซ มีค่าเท่ากับ 12.79 ทอร์รี่
- ก. จงคำนวณแอกติวิตีของน้ำในสารละลาย
ข. ความแตกต่างของศักย์เคมีของน้ำในสารละลายและน้ำบริสุทธิ์
- 9.8 เมื่อเติม 19.0 กรัมของอัลคาลอยด์ (alkaloid) ที่ไม่รู้โครงสร้างลงใน 100 มล.ของน้ำ จะพบว่าจุดเดือดของสารละลายเปลี่ยนไป 0.060°ซ และจุดเยือกแข็งเปลี่ยนไป 0.2188°ซ จงคำนวณ
ก. น้ำหนักโมเลกุลของอัลคาลอยด์ (alkaloid)
ข. ความดันออสโมติกของสารละลายนี้ที่ 25°ซ
- 9.9 อัลบูมิน (albumins) เป็นโปรตีนชนิดหนึ่งในเลือด ถ้ามี 3.5 กรัม ของอัลบูมินอยู่ใน 100 มล.

ของน้ำที่ 25 °C จะให้ ความดันออสโมติกเท่ากับ 0.014 บรรยากาศ จงหาน้ำหนักโมเลกุลของโปรตีนชนิดนี้

- 9.10 สารละลายของเนพทาลีน ($C_{10}H_8$) ซึ่งประกอบด้วยเนพทาลีน 0.52 กรัม ละลายในคลอโรฟอร์ม 26.75 กรัม พบว่าจุดเดือดของสารละลายสูงกว่าของคลอโรฟอร์มบริสุทธิ์ 0.49 °C จงคำนวณค่าคงที่ของการเพิ่มจุดเดือดของคลอโรฟอร์ม
- 9.11 จงคำนวณจำนวนกรัมที่จะต้องเติมเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น $C_2H_6O_2$ ลงในน้ำ 1000 กรัม เพื่อให้จุดเยือกแข็งเป็น -8 °C
- 9.12 สารละลายอุดมคติประกอบด้วย 2 โมลของเบนซีน และ 3 โมลของทอลูอีน ซึ่งได้ความดันไอรวมเท่ากับ 280 ทอร์รี่ที่อุณหภูมิ 60 °C ถ้าเติมเบนซีนลงในสารละลายนี้อีก 1 โมล สารละลายอันใหม่จะมีความดันไอรวมเท่ากับ 300 ทอร์รี่ที่ 60 °C จงคำนวณความดันไอของเบนซีนและทอลูอีนที่บริสุทธิ์
- 9.13 ถ้าเติมสารชนิดหนึ่งจำนวน 3 กรัมลงใน 100 กรัมของ CCl_4 จะทำให้จุดเดือดของ CCl_4 เพิ่มขึ้น 0.60 °C จงคำนวณจุดเยือกแข็งที่ลด ความดันไอที่ลดและความดันออสโมติกที่ 25 °C และน้ำหนักโมเลกุลของสารนั้น กำหนดให้ $K_b = 5.03$ และ $K_f = 31.8$ และความหนาแน่นของ $CCl_4 = 1.59$ กรัม/ลบ.ซม.
- 9.14 สารละลายของ $CaCl_2$ และซูโครสต่างก็มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.01 โมลาล ที่อุณหภูมิ 298.15 K สารละลายทั้งสองจะมีความดันออสโมติกเท่ากับ 0.605 บรรยากาศและ 0.224 บรรยากาศตามลำดับ จงคำนวณแวนท์-ฮอฟฟ์แฟกเตอร์ และองศาของการแตกตัวของ $CaCl_2$