

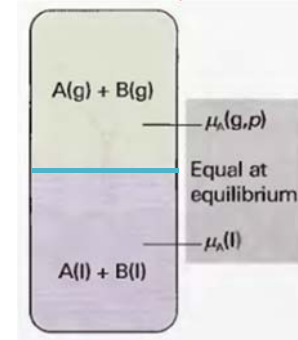
สารละลายในอุดมคติ Ideal solution

คม 260 เคมีเชิงฟิสิกส์ Physical Chemistry

อ.ดร.นเร ผิวนิม Naray Pewnim Mon, Thu Sec 1-3 0800-0900 น.

Sec 4-6 0900-1000 น.

สารละลายในอุดมคติ Ideal Solution



เมื่อพูดถึงสารบริสุทธิ์ใช้สัญลักษณ์ *

ศักย์เคมี A, μ_A^*

$$\mu_A^* = \mu_A^0 + RT \ln p_A^*$$

ถ้ามีสารละลายอื่นในระบบ ศักย์เคมีและความดันไอจะเปลี่ยนไป

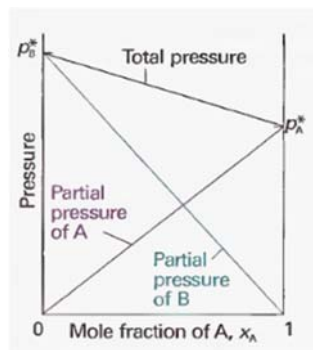
$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln p_A$$

เมื่อนำสมการทั้งสองมารวมกันเพื่อกำจัดศักย์เคมีมาตรฐาน μ_A^0

$$\mu_A = \mu_A^* - RT \ln p_A^* + RT \ln p_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

2

Raoult's Law – Ideal solution (สารละลายในอุดมคติ)



นักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศสได้ทำการทดลองกับสารละลายที่คล้ายกันแล้วพบว่า “สัดส่วนของของความดันไอของแต่ละองค์ประกอบในสารละลายต่อ ความดันไอของสารบริสุทธิ์ จะมีค่าประมาณสัดส่วนโมลของสารนั้นๆ”

$$p_A = x_A p_A^*$$

สารละลายที่เป็นไปตามกราฟเช่นนี้ หรือมีลักษณะตาม Raoult's law เราเรียกว่า สารละลายในอุดมคติ

3

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

$$p_A = x_A p_A^* \text{ (Raoult's Law)}$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{x_A p_A^*}{p_A^*}$$

$$\therefore \mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

สัดส่วนโมล x_A มีค่าระหว่าง 0-1 ทำให้ $RT \ln x_A$ มีค่าเป็นลบเสมอ

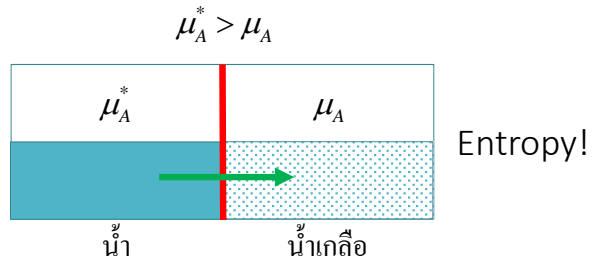
∴ ศักย์เคมีของสารละลายจะมีค่าน้อยกว่าศักย์เคมีของสารบริสุทธิ์เสมอ

$$\mu_A < \mu_A^*$$

4

Osmotic pressure

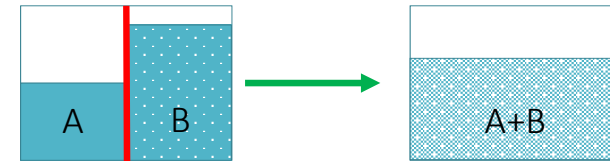
การไหลของน้ำจากศักย์เคมีมากไปหาน้อยเสมอ ที่ P, T ใดๆ



ระบบสมดุลได้เมื่อศักย์เคมีเท่ากัน เนื่องจาก P ภายในเปลี่ยนแปลงจนสูงกว่าภายนอก ซึ่งในที่สุดศักย์เคมีจะสูงขึ้นจนเท่ากับภายนอก

5

Entropy of mixing ΔG



$$G = nx_A \mu_A^* + nx_B \mu_B^* \quad G = nx_A \mu_A^{mix} + nx_B \mu_B^{mix}$$

$$= n[x_A \mu_A^* + RT \ln x_A + x_B \mu_B^* + RT \ln x_B]$$

$$\therefore \Delta G_{mix} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

6

Ideal solution

$$G = V \partial_p - S \partial T$$

$$\Delta S_{mix} = - \left[\frac{\partial(\Delta G_{mix})}{\partial T} \right]_P = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta H_{mix} = \Delta G_{mix} + T \Delta S_{mix} = 0 \quad \text{Enthalpy}$$

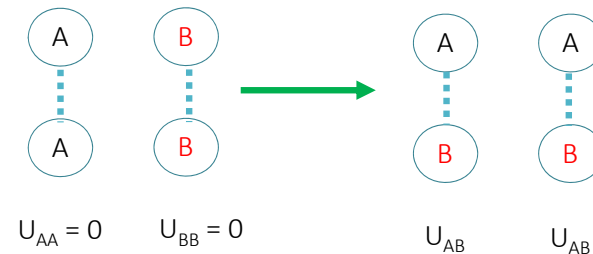
$$\Delta V_{mix} = \left[\frac{\partial(\Delta G_{mix})}{\partial P} \right]_T = 0 \quad \text{Volume}$$

ในสารละลายอุดมคตินั้น โมเลกุลสารต่างๆ ไม่ทำปฏิกิริยากัน

Enthalpy และ ปริมาตรไม่เปลี่ยนแปลง

7

Non-ideal solutions สารละลายจริง



$$\Delta U = 2U_{AB} - (U_{AA} + U_{BB})$$

8

Non-ideal solutions $\Delta U > 0$

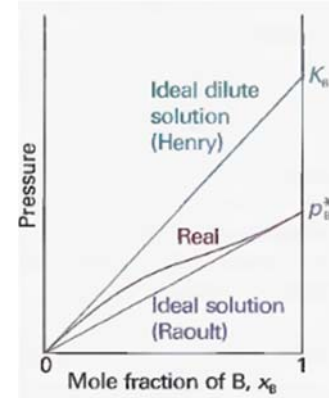
$$\Delta H_{mix} \approx \Delta U_{mix} \text{ (small change in P, V)}$$

$$\Delta G_{mix} = \frac{1}{4} \Delta U + nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) > \Delta G_{mix}$$

ในสารละลายจริงนั้น โมเลกุลสารต่างๆทำปฏิกิริยากัน
Enthalpy และ ปริมาตร เปลี่ยนแปลง

9

Henry's Law - Non-ideal solution (สารละลายจริง)



อย่างไรก็ตามนักวิทยาศาสตร์ชาวอังกฤษ ได้ศึกษาเพิ่มเติมแล้วพบว่า เมื่อ สารละลายมีความเข้มข้นต่ำมาก ถึงแม้ว่า ความดันไอแปรผันกับสัดส่วนโมล ค่าคงที่ของการแปรผันนี้จะไม่เกี่ยวข้องกับ ความดันไอของสารบริสุทธิ์

Henry's law กล่าวไว้ว่า

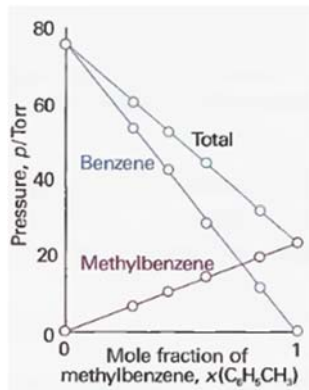
$$p_B = x_B K_B$$

x_B คือสัดส่วนโมลของตัวถูกละลาย

K_B คือค่าคงที่ที่ได้จากการลากเส้นความดันตัดกับแกน y ที่ $x_B = 0$

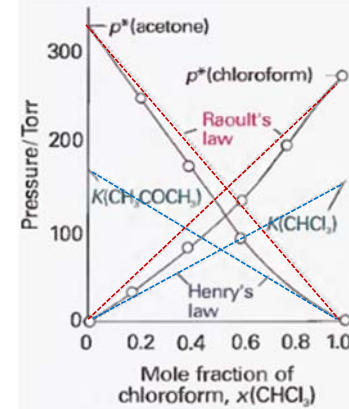
10

สารละลาย.....ตามกฎของ.....



11

สารละลาย.....ตามกฎของ.....



เพื่อความสะดวกในการคำนวณ โดยทั่วไปแล้ว เราใช้โมลล (m_B) แทน สัดส่วนโมล (x_B) ในการคำนวณ

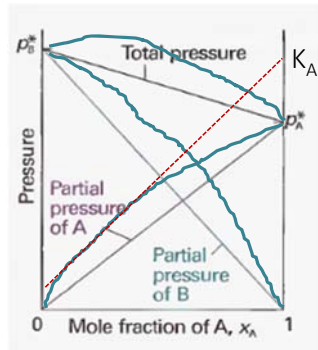
$$p_B = x_B K_B$$

$$p_B = m_B K_B$$

$$\text{molality} = \frac{\text{moles of solute}}{\text{kg of solvent}}$$

12

การเบี่ยงเบนทางบวก, ผสมกันไม่ดี, โมเลกุล “ไม่ชอบ” กัน



$$p_A = x_A p_A^*$$

$$p_B = x_B p_B^*$$

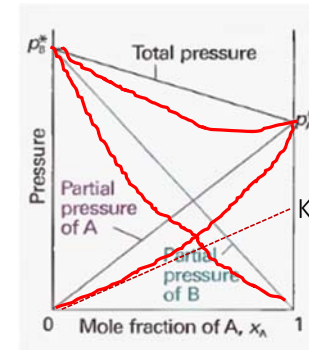
$$p_{total} = p_A + p_B$$

$$p_{total}(\text{non-ideal}) > p_{total}(\text{ideal})$$

$$K_A > p_A^*$$

13

การเบี่ยงเบนทางลบ, ผสมกันดี, โมเลกุล “ชอบ” กัน



$$p_A = x_A p_A^*$$

$$p_B = x_B p_B^*$$

$$p_{total} = p_A + p_B$$

$$p_{total}(\text{non-ideal}) < p_{total}(\text{ideal})$$

$$K_A < p_A^*$$

14

ตัวอย่างโจทย์ สารละลาย

สารละลายจริงเป็นส่วนผสมระหว่างสาร A, B ที่เจือจาง (Dilute, non-ideal) ที่ 50 °C และกำหนดให้

$$p_A^* = 0.67 \text{ bar}, p_B^* = 1.2 \text{ bar}$$

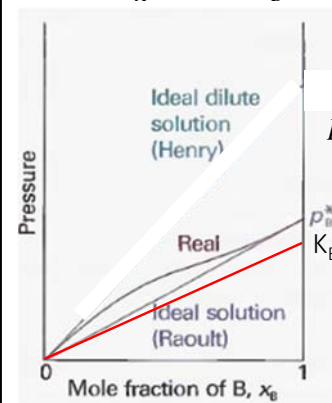
$$x_A = 0.9, x_B = 0.1, p_{total} = 0.7 \text{ bar}$$

- 1) สารใดระเหยได้ดีกว่ากัน?
- 2) สารใดเป็นตัวทำละลาย? ตัวถูกละลาย?

15

$$p_A^* = 0.67 \text{ bar}, p_B^* = 1.2 \text{ bar}, K_B = 0.973 \text{ bar}$$

$$x_A = 0.95, x_B = 0.05, p_{total} = ? \text{ bar}$$



Raoult Henry

$$p_{total} = p_A + p_B$$

$$= x_A p_A^* + x_B K_B$$

$$= (0.95 \times 0.67) + (0.05 \times 0.973)$$

$$= 0.685$$

16

สมบัติคอลลิเกทีฟ (Colligative properties)

1. ความดันไอที่ลดลง (vapor pressure lowering)
สารละลายมีความดันไอที่ต่ำกว่าสารบริสุทธิ์
2. การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด (boiling point elevation)
การเพิ่มตัวถูกละลายไปในสารละลายจะทำให้จุดเดือดสูงขึ้น
3. การลดลงของจุดเยือกแข็ง (freezing point depression)
การเพิ่มตัวถูกละลายไปในสารละลายจะทำให้จุดเยือกแข็งลดลง
4. ความดันออสโมติก (osmotic pressure)
การเกิดแรงดันออสโมติกขึ้นเมื่อผสมสารละลายต่างชนิด

17

สมบัติคอลลิเกทีฟ (Colligative properties)

สมบัติทั้งสี่เกิดขึ้นเนื่องจาก $\mu_A < \mu_A^*$
 ศักย์เคมีของสารละลาย มีค่าน้อยกว่า ศักย์เคมีของสารบริสุทธิ์
 เมื่อกำหนดให้ A เป็นตัวทำละลาย (solvent) และ
 B เป็นตัวถูกละลาย (solute) และ
 จำนวนโมล A มากกว่า B $n_A \gg n_B$
 # ตัวถูกละลายไม่มีผลกระทบต่อศักย์เคมีของตัวทำละลาย
 และไม่ระเหยง่ายด้วย

18

1. ความดันไอที่ลดลง (vapor pressure lowering)

$$\begin{aligned}\Delta p_A &= p_A - p_A^* \\ &= p_A^*(x_A - 1) \\ &= p_A^*(1 - x_B - 1) \\ &= -x_B p_A^* < 0\end{aligned}$$

19

2. การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด (boiling point elevation)

$$\begin{aligned}\Delta T_b &= K_b m_B \\ \mu_A(l, T, P) &= \mu_A(g, T, P) \\ \mu_A^*(l, T, P) + RT \ln x_A &= \mu_A^*(g, T, P) \\ \ln x_A &= \frac{1}{RT} [\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)] \\ &= \frac{\Delta G_{vap}}{RT}\end{aligned}$$

20

$$\ln x_A = \ln(1 - x_B) = -x_B$$

$M = \text{มวลของ A}$

$$-x_B = \frac{-n_B}{n_A + n_B} = \frac{-n_B}{n_A} \times \frac{M}{M} \sim -m_B M_A$$

$$\frac{n_B}{M} = m_B (\text{molal})$$

$$\frac{M}{n_A} = M_A (\text{molecular weight})$$

21

$$-m_B M_A = \frac{\Delta G_{\text{vap}}}{RT}$$

$$m_B = \frac{-\Delta G_{\text{vap}}}{M_A RT}$$

$$\left(\frac{\partial m_B}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{M_A R} \left(\frac{\partial (\Delta G_{\text{vap}} / T)}{\partial T} \right)_P$$

22

$$\frac{\partial (\Delta G_{\text{vap}} / T)}{\partial T} = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{T}$$

$$\frac{\partial m_B}{\partial T} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{M_A RT^2}$$

$$\partial T = \frac{M_A RT^2}{\Delta H_{\text{vap}}} \partial m_B$$

$$\partial T = \frac{M_A RT_b^{*2}}{\Delta H_{\text{vap}}} m_B$$

$$\Delta T_b = K_b m_B$$

$$m_B \approx 0 + m_B \approx m_B$$

$$T \approx T_b^*$$

23

3. การลดลงของจุดเยือกแข็ง (freezing point depression)

$(\text{liquid} \rightarrow \text{gas})$	ΔG_{vap}	การระเหย
$(\text{solid} \rightarrow \text{liquid})$	ΔG_{fus}	การละลาย
$(\text{liquid} \rightarrow \text{solid})$	$-\Delta G_{\text{fus}}$	การแข็งตัว

การลดลงของจุดเยือกแข็ง ตรงกันข้ามกับ การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด

$$\Delta G_{\text{vap}} \rightarrow -\Delta G_{\text{fus}}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} \rightarrow -\Delta H_{\text{fus}}$$

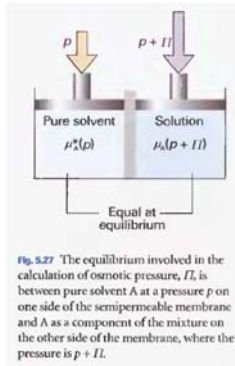
$$T_b \rightarrow T_f$$

$$K_b \rightarrow K_f$$

$$\therefore \Delta T_f = -K_f m_B$$

24

4. ความดันออสโมติก (osmotic pressure)



van't Hoff equation

$$\Pi = [B]RT$$

$$[B] = \frac{n_B}{V}$$

molar concentration

25

ตัวอย่างโจทย์ สารละลาย

ละลายของแข็งปริศนา 10 g ในน้ำ 1,000 g ที่อุณหภูมิ 27 °C
แรงดันไอ 25.195 Torr (แรงดันไอน้ำบริสุทธิ์ = 25.200 Torr)

1) จงหามวลโมเลกุลของของแข็ง

(หาได้จากการลดลงของความดันไอ)

$$\Delta P_{H_2O} = -x_B P_{H_2O}^*$$

26

$$x_B = \frac{p_B}{p_{H_2O}^*} = \frac{0.005}{25.200} = 1.98 \times 10^{-4} \text{ torr}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{10g}{M.W.}}{\left(\frac{1000g}{18g/mol}\right) + \left(\frac{10g}{M.W.}\right)} = 1.98 \times 10^{-4}$$

$$\therefore M.W. = 909g/mol$$

27

2) จงหาแรงดันออสโมติกของสารละลาย $\rho = 0.995 g/cm^3$

$$\Pi = [B]RT$$

$$= (0.08314 \text{ bar} \cdot L / K \cdot \text{mol}) \times (300K) \times [B]$$

$$[B] = \frac{n_B}{V} = \frac{\frac{10g}{909g/mol}}{\frac{1000g}{0.995g/mL}} = 1.09 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$$

$$\Pi = 0.27 \text{ bar}$$

$$\frac{1.09 \times 10^{-5} \text{ mol}}{\text{mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1L} = 1.09 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

28