การนำไฟฟ้าของสารละลาย
solution conductivity

คม 260 เคมีเชิงฟิสิกส์ Physical Chemistry

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

Sec 4-6 0900-1000 น.

นิยามของการนำไฟฟ้าของสารละลาย

ถ้ากำหนดให้ความต้านทานทางไฟฟ้า (resistance) R หน่วย Ω

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

สมัยก่อนมีหน่วยเป็น “mho” (ohm ถอยหลัง) แต่ปัจจุบันใช้หน่วย “Siemens” โดยที่ 1 S = 1 Ω^{-1} = 1 C V^{-1} S^{-1}

การนำไฟฟ้าแปรผกผันกับความยาว l และแปรผันตรงกับหน้าตัด A

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

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

2

ค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลาย

ค่าการนำไฟฟ้านั้นขึ้นอยู่กับจำนวนไอออนในสารละลาย หรือความเข้มข้นของสารละลาย c (mol dm^{-3}) ดังนั้นจึงมีการกำหนดค่า “แลมดา” หรือค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลาย (molar conductivity) Λ

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Λ มีหน่วย SI คือ S m^2 mol^{-1} และปกติแล้วจะมีค่า ~10 mS m^2 mol^{-1}

จากการทดลองพบว่า Λ เปลี่ยนแปลงไปขึ้นอยู่กับความเข้มข้น

Λ ไม่ได้แปรผกผันโดยตรงกับ c เสมอไป

3

การเปลี่ยนแปลงของ Λ ขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลาย

จากการทดลองพบว่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์อ่อนนั้นไม่ตรงไปตรงมาเสมอไป กล่าวคือการเพิ่มความเข้มข้น 2 เท่านั้น จะไม่ทำให้จำนวนไอออนเพิ่มขึ้นสองเท่าไปด้วย

เราสามารถแบ่งสารละลายตามคุณสมบัติการนำไฟฟ้าออกเป็น 2 ชนิด

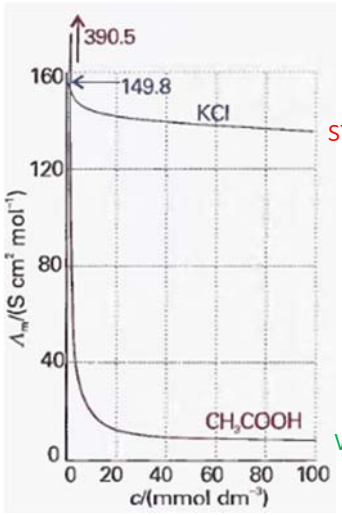
1) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวได้ดี (strong electrolyte)

Λ ขึ้นอยู่กับ c บ้าง และโดยทั่วไป Λ ลดลงเมื่อ c เพิ่มขึ้น

2) สารละลายอิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolyte)

Λ มีค่า“ปกติ”เมื่อ c ต่ำใกล้ศูนย์ แต่ลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อ c เพิ่มขึ้น

4



strong electrolyte

weak electrolyte

5

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวได้ดี (strong electrolyte)

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวได้ดี จะแตกตัวเป็นไอออนเกือบหมด ส่วนใหญ่แล้วเช่น กรดแก่ HCl หรือของแข็งไอออนิก KCl, NaCl

เนื่องจากสารพวกนี้แตกตัวดี ความเข้มข้นของไอออนแปรผันตรงกับความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวได้ดี

ในทศวรรษที่ 19 นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน Friedrich Kohlrausch ได้แสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มข้นต่ำ Λ จะมีความสัมพันธ์กับ c ดังสมการ

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

โดยที่ Λ_0 คือ ค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลายที่มีความเจือจางถึงขั้นสุด (limiting molar conductivity), ค่าคงที่ B ขึ้นอยู่กับปริมาณสัมพันธ์

6

กฎของการเคลื่อนที่อิสระของไอออน

Kohlrausch ยังได้แสดงให้เห็นว่า Λ_0 นั้นสามารถหาได้จากการทดลองโดยการรวมค่าโมลการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายถ้าให้ค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลายที่มีความเจือจางถึงขั้นสุดของไอออนบวกเป็น λ_+ และของไอออนลบเป็น λ_-

ดังนั้นกฎของการเคลื่อนที่อิสระของไอออนกล่าวไว้ว่า

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

โดยที่ ν_+ คือจำนวนไอออนบวก และ ν_- คือจำนวนไอออนลบ

เช่น $\nu_+ = \nu_- = 1$ สำหรับ NaCl, HCl

$\nu_+ = 1, \nu_- = 2$ สำหรับ $MgCl_2$

7

ตัวอย่างโจทย์ strong electrolyte

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

	λ/(mS m^2 mol^{-1})		λ/(mS m^2 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		

จงหา Λ_0 ของ $BaCl_2$ ในน้ำที่ 298 K

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

8

สารละลายอิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolyte)

สารละลายอิเล็กโทรไลต์อ่อน ไม่แตกตัวเต็มที่ ได้แก่กรดและเบสของ Brønsted

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)} \quad K_a = \frac{a_{H_3O^+} + a_{A^-}}{a_{HA}}$$

acid base

การนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับจำนวนไอออนในสารละลายและเราจะพูดถึงองศาของการแตกตัว α ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

$$[H_3O^+] = \alpha c \quad [A^-] = \alpha c \quad [HA] = (1-\alpha)c$$

9

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)} \quad K_a = \frac{a_{H_3O^+} + a_{A^-}}{a_{HA}}$$

$$[H_3O^+] = \alpha c \quad [A^-] = \alpha c \quad [HA] = (1-\alpha)c$$

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

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

$$\Lambda_m = \alpha\Lambda_0$$

Λ_m คือ ค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้จากการทดลอง

10

Ostwald's dilution law

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

$$\Lambda_m = \alpha\Lambda_0$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_0}$$

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha c}{K_a}$$

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

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

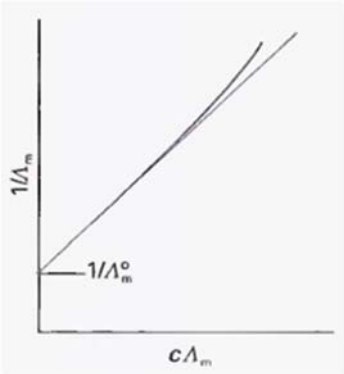
11

Finding the limiting molar conductance Λ_0

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

$$y = mx + c$$

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



slope y-intercept

12