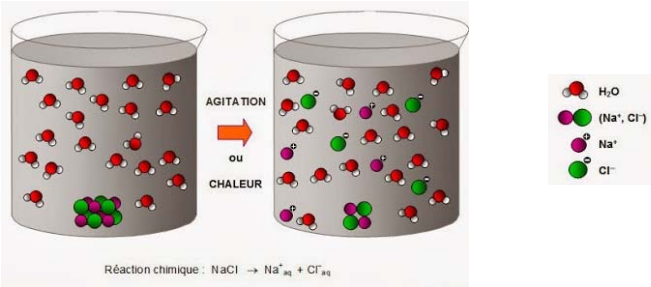
บทที่ 7

การวิเคราะห์โดยการแยก

ผศ. ดร. ศิริรัตน์ ไพศาลสุทธิชล

1. การแยกสารผสมที่เป็นของแข็ง

Solubility: like dissolute like



http://mundodabioquimica.blogspot.com/2013/09/interacoes-nao-covalentes-parte2.html

2. การแยกสารผสมที่เป็นของเหลว

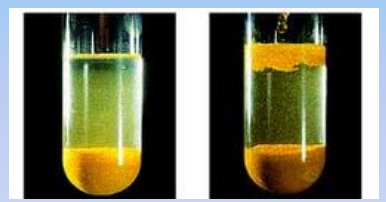
Evaporation, precipitation, extraction
distillation, reflux

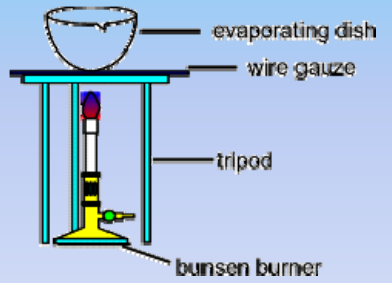
http://kaylyndawkins.blogspot.com/2010/01/like-dissolves-like.html

http://chemdemos.uoregon.edu/demos/Like-Dissolves-Like

3. การแยกสารผสมที่เป็นของแข็งกับของเหลว

Evaporation, extraction





http://myxc.weebly.com/21/post/2013/03/solubility.html

http://sciencepark.etacude.com/projects/separations/separation2.php

การแยกสารผสมที่เป็นของแข็ง

SiO_2 + เกลือ + เหล็ก

↓

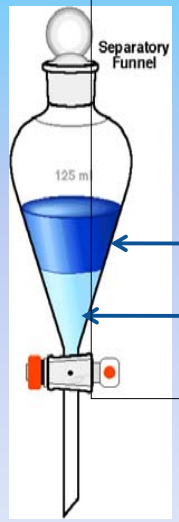
SiO_2+ เกลือ

↓ solubility

SiO_2 → SiO_2

evaporation

1.การแยกโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย



$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}}$$

ตัวทำละลายชนิดที่ 1

ตัวทำละลายชนิดที่ 2

} ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}}$$

K_d : ค่าคงที่ของสัมประสิทธิ์การกระจาย

K_d ↓ $[A]_{org} < [A]_{aq}$

K_d ↑ $[A]_{org} > [A]_{aq}$

2. การแยกโดยการตกตะกอน

$K_{sp} = [+][-]$

K_{sp} ↑ ตกตะกอนได้เร็วกว่า

K_{sp} ↓ ตกตะกอนได้ช้ากว่า

CuI & CuS

Table 7.1 Solubility products of some slightly soluble ionic compounds at 25°C

Compound	K_{sp}	Compound	K_{sp}
Aluminum hydroxide [$Al(OH)_3$]	1.8×10^{-33}	Lead(II) chromate ($PbCrO_4$)	2.0×10^{-14}
Barium carbonate ($BaCO_3$)	8.1×10^{-9}	Lead(II) fluoride (PbF_2)	4.1×10^{-8}
Barium fluoride (BaF_2)	1.7×10^{-6}	Lead(II) iodide (PbI_2)	1.4×10^{-8}
Barium sulfate ($BaSO_4$)	1.1×10^{-10}	Lead(II) sulfide (PbS)	3.4×10^{-28}
Bismuth sulfide (Bi_2S_3)	1.6×10^{-72}	Magnesium carbonate ($MgCO_3$)	4.0×10^{-5}
Cadmium sulfide (CdS)	8.0×10^{-28}	Magnesium hydroxide [$Mg(OH)_2$]	1.2×10^{-11}
Calcium carbonate ($CaCO_3$)	8.7×10^{-9}	Manganese(II) sulfide (MnS)	3.0×10^{-14}
Calcium fluoride (CaF_2)	4.0×10^{-11}	Mercury(I) chloride (Hg_2Cl_2)	3.5×10^{-18}
Calcium hydroxide [$Ca(OH)_2$]	8.0×10^{-6}	Mercury(II) sulfide (HgS)	4.0×10^{-54}
Calcium phosphate [$Ca_3(PO_4)_2$]	1.2×10^{-26}	Nickel(II) sulfide (NiS)	1.4×10^{-24}
Chromium(III) hydroxide [$Cr(OH)_3$]	3.0×10^{-29}	Silver bromide (AgBr)	7.7×10^{-13}
Cobalt(II) sulfide (CoS)	4.0×10^{-21}	Silver carbonate (Ag_2CO_3)	8.1×10^{-12}
Copper(I) bromide (CuBr)	4.2×10^{-8}	Silver chloride (AgCl)	1.6×10^{-10}
Copper(I) iodide (CuI)	5.1×10^{-12}	Silver iodide (AgI)	8.3×10^{-17}
Copper(II) hydroxide [$Cu(OH)_2$]	2.2×10^{-20}	Silver sulfate (Ag_2SO_4)	1.4×10^{-5}
Copper(II) sulfide (CuS)	6.0×10^{-37}	Silver sulfide (Ag_2S)	6.0×10^{-51}
Iron(II) hydroxide [$Fe(OH)_2$]	1.6×10^{-14}	Strontium carbonate ($SrCO_3$)	1.6×10^{-9}
Iron(III) hydroxide [$Fe(OH)_3$]	1.1×10^{-36}	Strontium sulfate ($SrSO_4$)	3.8×10^{-7}
Iron(II) sulfide (FeS)	6.0×10^{-19}	Tin(II) sulfide (SnS)	1.0×10^{-26}
Lead(II) carbonate ($PbCO_3$)	3.3×10^{-14}	Zinc hydroxide [$Zn(OH)_2$]	1.8×10^{-14}
Lead(II) chloride ($PbCl_2$)	2.4×10^{-4}	Zinc sulfide (ZnS)	3.0×10^{-23}

ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับการละลายของตะกอน

การละลายของตะกอนขึ้นอยู่กับค่าผลคูณของการละลาย (solubility product constant; K_{sp})

สามารถหาค่า K_{sp} ได้โดย "เอาความเข้มข้นของไอออนแต่ละตัวที่จุดสมดุลของปฏิกิริยามาคูณกัน"

$$M_xA_y \longrightarrow xM^{y+} + yA^{x-}$$

$$K_{sp} = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

K_{sp} บอกถึงความสามารถในการละลายของสารในตัวทำละลาย(น้ำ) ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ ถ้า K_{sp} มีค่ามากแสดงว่า ละลายได้ดี

สภาพอิ่มตัวของการละลาย

พิจารณาจาก K_{sp} ของ AgCl = 1.6×10^{-10}

ถ้า Q เป็น*ผลคูณของความเข้มข้น* (Ion product) = $[Ag^+][Cl^-]$

สมมติ $Q < K_{sp}$ อยู่ในสภาวะไม่อิ่มตัว ไม่ตกตะกอน

$Q = K_{sp}$ อยู่ในสภาวะอิ่มตัวพอดี ไม่ตกตะกอน

$Q > K_{sp}$ เกินสภาวะอิ่มตัว Cation และ Anion บางส่วนรวมกันเกิดตะกอน

สภาพละลายได้ (Solubility; S)

- สภาพการละลาย (Solubility, g/L) : น้ำหนักของตัวถูกละลายในสารละลายอิ่มตัว 1 ลิตร
- สภาพการละลายเป็นโมลาร์ (Molar solubility, mol/L) : จำนวนโมล ของตัวถูกละลายในสารละลายอิ่มตัว 1 ลิตร

- การละลายของ $CaSO_4$ เท่ากับ 1.76 g/L หมายถึง ในสารละลายอิ่มตัว 1 L $CaSO_4$ จะละลายได้ ..... g
- การละลายของ Ag_2SO_4 เท่ากับ 1.25×10^{-2} mol/L หมายถึง ในสารละลายอิ่มตัว 1 L $AgSO_4$ จะละลายได้ .....mol/L

สภาพละลายได้ของสารมีความสัมพันธ์กับค่า K_{sp} ดังนี้

ให้ S เป็นค่าสภาพละลายได้ของ MA มีหน่วยเป็น mol/dm^3

$$MA\ (s) \longrightarrow M^+ + A^-$$
$$s \qquad s$$

$$K_{sp} = [M^+]\,[A^-]$$
$$= (S)\,(S) = S^2$$

$$S = \sqrt{K_{sp}}$$

Table 7.2 Relationship between Ksp and Molar Solubility (s)

compound	Ksp	cation	anion	Relation between Ksp and s
AgCl	$[Ag^+][Cl^-]$	s	s	$Ksp = s^2$; $s = (Ksp)^{1/2}$
$BaSO_4$	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	s	s	$Ksp = s^2$; $s = (Ksp)^{1/2}$
Ag_2CO_3	$[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$	2s	s	$Ksp = 4s^3$; $s = (Ksp/4)^{1/3}$
PbF_2	$[Pb^{2+}][F^-]^2$	s	2s	$Ksp = 4s^3$; $s = (Ksp/4)^{1/3}$
$Al(OH)_3$	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	s	3s	$Ksp = 27s^4$; $s = (Ksp/27)^{1/4}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	3s	2s	$Ksp = 108s^5$; $s = (Ksp/108)^{1/5}$

ตัวอย่าง การละลายของ $CaSO_4$ เท่ากับ 0.67 g/L จงหาค่า K_{sp}

$$CaSO_4\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}\ (aq)$$

$$[CaSO_4] = \frac{0.67\ g}{1\ L} \times \frac{1\ mol}{136.2\ g} = 4.9 \times 10^{-3}\ mol/L$$

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3}\ M$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = (4.9 \times 10^{-3})^2$$

$$= \text{.....}$$

ตัวอย่าง การละลายของ Ag_2SO_4 เท่ากับ 1.5×10^{-2} mol/L จงหาค่า K_{sp}

$$AgSO_4\ (s) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + SO_4^{2-}\ (aq)$$

สัดส่วนโดยโมล 1 2 1

$$[Ag^+] = (2s) = 2 \times 1.5 \times 10^{-2}\ M = 3.0 \times 10^{-2}\ M$$

$$[SO_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-2}\ M$$

$$K_{sp} = [Ag^+]^2\,[SO_4^{2-}] = (2s)^2(s)$$

$$= \text{.....}$$

$$= \text{.....}$$

ตัวอย่าง ค่า K_{sp} ของ $Cu(OH)_2 = 2.2x10^{-20}$ จงหาการละลายของ $Cu(OH)_2$ในหน่วย กรัมต่อลิตร

$$Cu(OH)_2\ (s) \rightleftharpoons Cu^{2+}\ (aq) + 2OH^-\ (aq)$$

เริ่มต้น (M):	0.0	0.0
เปลี่ยน (M):	s	s
สมดุล (M):	s	2s

$$K_{sp} = [Cu^{2+}][OH^-]$$

$$2.2x10^{-20} = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{2.20x10^{-20}}{4}} = \text{.....} \ M$$

∴ ค่าการละลายของ $Cu(OH)_2$ = ...

= .....g/L

การใช้ค่าการละลายทำนายการตกตะกอน

ผสม 0.0040 moldm^{-3} $BaCl_2$ ปริมาตร 200 cm^3 กับ 0.0080 moldm^{-3} K_2SO_4 ปริมาตร 600 cm^3 จะเกิดตะกอนหรือไม่

$$BaCl_2(aq) + K_2SO_4(aq) \text{ --- > } BaSO_4(s) + 2KCl(aq)$$

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

K_{sp} ของ $BaSO_4 = 1.1x10^{-10}$

จำนวนโมลของ Ba^{2+} ในสารละลาย200 cm^3 $= \frac{0.0040\ mol}{1L} \times 0.2L$

$= 8.0x10^{-4}$ mol

เมื่อผสมได้ปริมาตรรวมเป็น 800 cm^3 หรือ 0.8 dm^3 ดังนั้น

$$[Ba^{2+}] = \frac{8 \times 10^{-4}\ mol}{0.8L} \times 1L\ /\ sol^n L = 1 \times 10^{-3}\ M$$

ในทำนองเดียวกัน

$$[SO_4^{2-}] \text{ ในสารละลาย 800 cm}^3 = \frac{0.0080mol}{1L} \times \frac{0.6L}{0.8L} = 6 \times 10^{-3}\ M$$

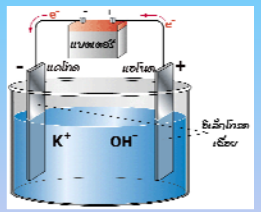
$$Q = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$= (1.0x10^{-3})(6.0x10^{-3})$$

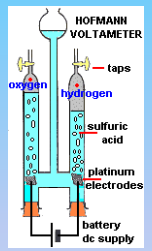
$$= 6.0x10^{-6}$$

$Q > K_{sp}$ ดังนั้นเกินสภาวะอิ่มตัวของสารละลาย จะเกิดตะกอนของ $BaSO_4$

3. การแยกโดยวิธีอิเล็กโตรไลซีส

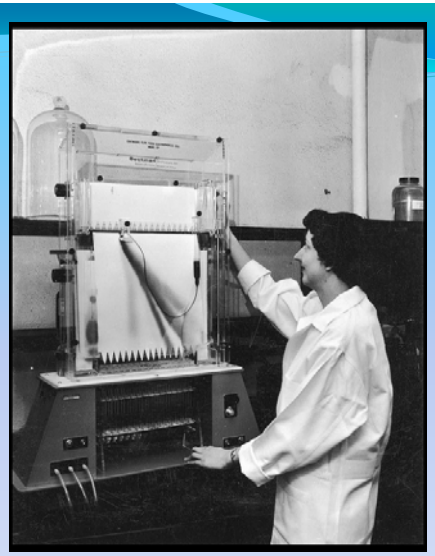


http://www.gotoknow.org/file/payanuch/electrolysis.gif



http://www.docbrown.info/page01/ExIndChem/ExtraElectrochem.htm

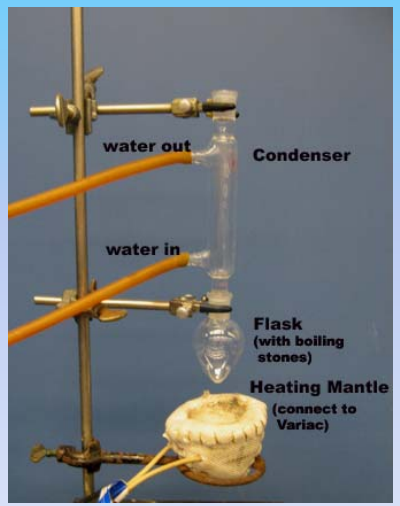
www.learner.org/.../physicalsci/session4/

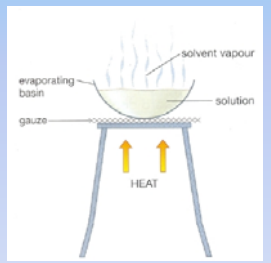


Researcher Evelyn Weber Separates Biological Compounds

http://www.flickr.com/photos/isuspecialcollections/7537734212/in/photostream/

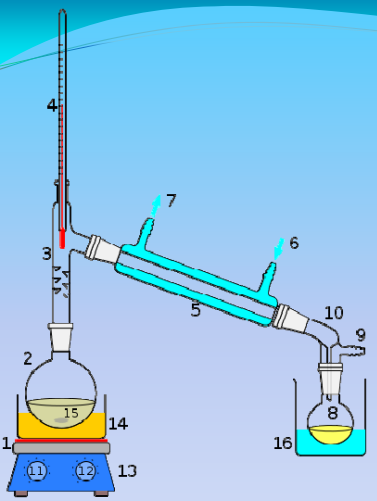
4. การแยกโดยการทำให้เป็นไอ





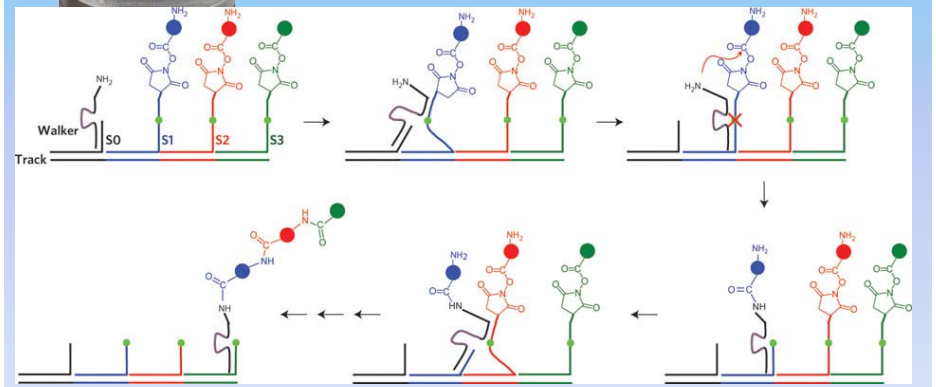
http://www.ssc.education.ed.ac.uk/bsl/pictures/evaporation.jpg

http://www.wellesley.edu/Chemistry/chem211lab/Orgo_Lab_Manual/Appendix/Techniques/Reflux/reflux%20apparatus.jpg



http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/3820/=392px-Simple_distillation_apparatus.svg.png

Diazotransfer-Synthesising Azides from amines



http://curlyarrow.blogspot.com/

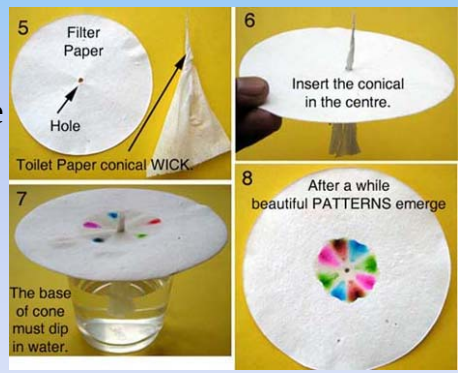
http://www.nature.com/nnano/journal/v5/n11/fig_tab/nnano.2010.211_F1.html

5. การแยกโดยวิธีโครมาโทกราฟี

Mobile phase : ก๊าซ ของเหลว

Stationary phase : ของแข็ง ของเหลว

Solubility: like dissolute like



http://www.arvindguptatoys.com/toys/Chromatography.html

การแยกโดยวิธีโครมาโทกราฟี

ตามชนิดของเฟสเคลื่อนที่

1. LC (liquid chromatography)
2. GC (gas chromatography)

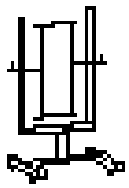
ตามชนิดของตัวยึด

1. plane

PP, TLC

2. column

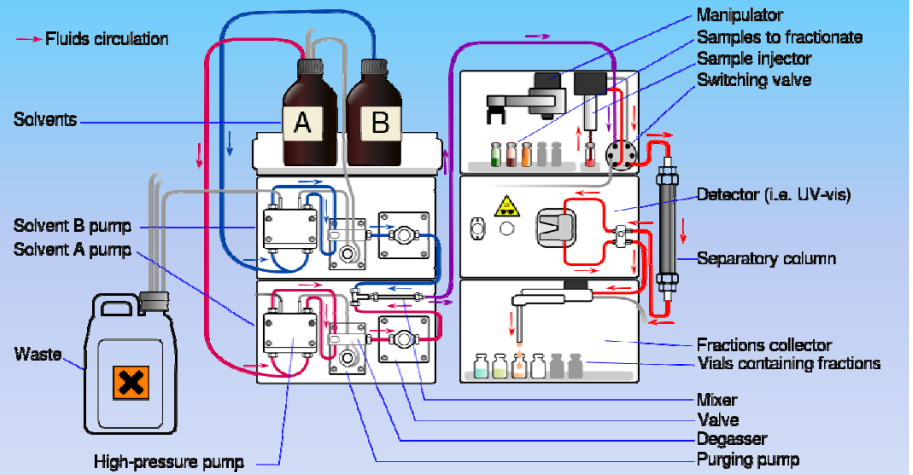
GC, HPLC, IC



A Researcher Separates Natural Products From Plant Material

http://www.flickr.com/photos/isuspecialcollections/7537734212/in/photostream/

Preparative HPLC apparatus



http://en.wikipedia.org/wiki/Chromatography

Automated fraction collector and sampler for chromatographic techniques

http://www.waters.com/waters/en_US/Waters-Fraction-Manager---Analytical-/nav.htm?cid=134782878

http://en.wikipedia.org/wiki/Chromatography

จบการบรรยาย