

ทฤษฎีการละลายของสารประกอบออร์มัล-อัลเคน

4.1 สารประกอบออร์มัล-อัลเคน

สารประกอบอัลเคน เป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว และเป็นสารประกอบที่อิ่มตัว (saturated hydrocarbon)

4.1.1 แหล่งกำเนิดของสารประกอบอัลเคน ได้แก่

1. แก๊สธรรมชาติ (natural gas) มีเทน(methane) เป็นส่วนประกอบที่สำคัญและมีปริมาณมากที่สุด นอกจากนี้ยังมีอีเทน(ethane)และโพรเพน(propane)ปนอยู่เล็กน้อย และมีบิวเทน(butane) ไนโตรเจน และอื่นๆปนอยู่อีก

2. ปิโตรเลียม(petroleum) หรือน้ำมันดิบ(crude oil) เป็นของผสมที่ประกอบด้วยสารต่าง ๆ มากมาย ส่วนใหญ่เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีกิ่งโซ่ตรงและโซ่กิ่ง

4.1.2 สมบัติทางกายภาพของสารประกอบอัลเคน

ที่อุณหภูมิปกติสารประกอบอัลเคนที่มีคาร์บอนตั้งแต่ 1-4 อะตอมสถานะเป็นแก๊ส จำนวนคาร์บอน 5-17 อะตอมสถานะเป็นของเหลว และพวกที่มีคาร์บอนตั้งแต่ 18 อะตอมขึ้นไปสถานะเป็นของแข็ง อัลเคนเป็นสารประกอบที่ไม่มีขั้วละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วเหมือนกัน ไม่นำไฟฟ้า โมเลกุลที่มีโครงสร้างแบบสายยาวๆ มีจุดเดือด จุดหลอมเหลวสูงกว่าโมเลกุลที่เป็นกิ่งก้านสาขา ทั้งนี้เพราะพวกที่มีกิ่งก้านสาขามีความเกะกะ มีพื้นที่ผิวน้อยทำให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลต่ำ

จุดเดือด จุดหลอมเหลวและความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนอะตอมของคาร์บอนเพิ่มขึ้น จุดเดือดและจุดหลอมเหลวของสารประกอบอัลเคนแสดงในตารางที่ 4.1

จุดทรานซิชัน(transition point) ความร้อนของการหลอมเหลว (heat of fusion) และความร้อนของทรานซิชัน(heat of transition) ของสารประกอบอัลเคนที่มีโมเลกุลใหญ่แสดงในตารางที่ 4.2

จุดเดือดและจุดหลอมเหลวของสารประกอบอัลเคน ขึ้นอยู่กับแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคของสาร แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล ได้แก่ แรงแวนเดอวาลส์(Van Der Waals) แรงระหว่างขั้วและพันธะไฮโดรเจน โมเลกุลที่ไม่มีขั้วของสารประกอบอัลเคนจะมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลเพียงชนิดเดียว คือแรงแวนเดอวาลส์ ซึ่งมีค่าน้อยมากและขึ้นกับมวลโมเลกุล

ตารางที่ 4.1 แสดงจุดเดือด จุดหลอมเหลว และความถ่วงจำเพาะของสารประกอบอัลเคน

Name	Formula C_nH_{2n+2}	mp ($^{\circ}C$)	bp ($^{\circ}C$)	Sp.gr.
Gases				
Methane	CH_4	-182.6	-161.7	0.4240
Ethane	C_2H_6	-172.0	-88.6	0.5462
Propane	C_3H_8	-187.1	-42.2	0.5824
n-Butane	C_4H_{10}	-135.0	-0.5	0.5788
Liquids				
n-Pentane	C_5H_{12}	-129.7	36.1	0.6264
n-Hexane	C_6H_{14}	-94.0	68.7	0.6594
n-Heptane	C_7H_{16}	-90.5	98.4	0.6837
n-Octane	C_8H_{18}	-56.8	125.6	0.7028
n-Nonane	C_9H_{20}	-53.7	150.7	0.7179
n-Decane	$C_{10}H_{22}$	-29.7	174.0	0.7298
n-Undecane	$C_{11}H_{24}$	-25.6	195.8	0.7404
n-Dodecane	$C_{12}H_{26}$	-9.6	216.3	0.7493
n-Tridecane	$C_{13}H_{28}$	-6	230	0.7568
n-Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	5.5	251	0.7636
n-Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	10	268	0.7688
n-Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	18.1	280	0.7749
n-Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	22.0	303	0.7767

ตารางที่ 4.1 (ต่อ)

Name	Formula $C_n H_{2n+2}$	mp (°C)	bp (°C)	Sp.gr.
Solids				
n-Octadecane	$C_{18} H_{38}$	28.0	308	0.7767
n-Nonadecane	$C_{19} H_{40}$	32	330	0.7776
n-Eicosane	$C_{20} H_{42}$	36.4	343	0.7777
n-Heneicosane	$C_{21} H_{44}$	40.4		0.7782
n-Docosane	$C_{22} H_{46}$	44.4		0.7778
n-Tricosane	$C_{23} H_{48}$	47.4		0.7797
n-Tetracosane	$C_{24} H_{50}$	51.1		0.7786
n-Pentacosane	$C_{25} H_{52}$	53.3		
n-Triacontane	$C_{30} H_{62}$	66		
n-Pentatriacontane	$C_{35} H_{72}$	74.6		0.7814
n-Tetracontane	$C_{40} H_{82}$	81		
n-Pentacontane	$C_{50} H_{102}$	92		0.7940

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าคงที่ทางกายภาพของสารอัลเคนโมเลกุลใหญ่

C No.	Mol. wt.	Purity, % v. ^a	M.p., °C.	Transition point, °C.	Density at 70°	n_D^{20}	Heat of fusion, ΔH_f , cal./mole	Heat of transition ΔH_T , cal./mole
17	240.475	99.0	21.7	10.5	1.4170
18	254.502	99.9+	28.2	None	1.4191	14670	..
19	268.529	99.5	32.0	22.8	1.4211	10950	3300
20	282.556	99.9+	36.6	36.2	0.7550	1.4230	16700	
21	296.583	99.9+	40.2	32.5	.7583	1.4247	11400	3700
22	310.610	99.7	44.0	43.0	.7631	1.4260	11700	6740
23	324.637	99.6	47.5	40.5	.7641	1.4276	12900	5200
24	338.664	99.9	50.6	48.1	.7657	1.4286	13120	7480
25	352.691	99.8	53.5	47.0	.7693	1.4302	13800	6230
26	366.718	99.8	56.3	53.3	.7704	1.4310	14220	7700
27	380.745	99.0	58.8	47.1	.7732	1.4321	14440	6920
				53.0°				
28	394.772	99.0	61.2	58.0	.7750	1.4330	15450	8470
29	408.799	99.5	63.4	58.2	.7755	1.4340	15800	7100
30	422.826	99.0	65.4	62.0	1.4348
36	506.988	99.0	75.9	72.1	21230	9670
				73.8				

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2 การละลายของสารนอร์มัล-อัลเคนที่เป็นของแข็งในตัวทำละลายอินทรีย์

หลักในการพิจารณาการละลายของสาร คือ "สารที่เหมือนกันจะละลายได้ในสารที่เหมือนกัน" (Like dissolves like) กล่าวคือ

1. โมเลกุลมีขั้วจะละลายได้ในโมเลกุลที่มีขั้วด้วยกัน
2. โมเลกุลไม่มีขั้วจะละลายได้ในโมเลกุลที่ไม่มีขั้วด้วยกัน
3. โมเลกุลมีขั้วและไม่มีขั้วจะไม่ละลายซึ่งกันและกัน

สภาพมีขั้วของ โมเลกุลอาจพิจารณาได้จากค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) และโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ของโมเลกุล

เมื่อโมเลกุลที่มีขั้วอยู่ในสนาม ปลายโมเลกุลที่แสดงอำนาจไฟฟ้าบวกจะหันเข้าไปหาขั้วลบของสนามไฟฟ้า และปลายของโมเลกุลที่แสดงอำนาจไฟฟ้าลบจะหันเข้าหาขั้วบวกของสนามไฟฟ้า ทำให้โมเลกุลมีการปรับตัวในสนามไฟฟ้าโดยการหันโมเลกุลไปในทิศทางที่เหมาะสม ถ้าเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้วจะไม่มีการปรับทิศทางของโมเลกุลในสนามไฟฟ้า สมบัติของสารดังกล่าวเรียกว่า สมบัติเกี่ยวกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก สารที่โมเลกุลมีขั้วจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง

ส่วนโมเมนต์ขั้วคู่ คือผลคูณระหว่างขนาดของประจุกับระยะทางระหว่างประจุ (ความยาวพันธะ) เป็นปริมาณเวกเตอร์ โมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุลเป็นผลบวกโมเมนต์ขั้วคู่ของแต่ละพันธะในโมเลกุล ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและโมเมนต์ขั้วคู่ของสารอินทรีย์ต่างๆแสดงในตารางที่ 4.3 จากตารางสารที่โมเลกุลไม่มีขั้วจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ทั้งนี้เพราะการกระจายอิเล็กตรอนหรือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในส่วนต่างๆของโมเลกุลไม่เท่ากัน ทำให้เกิดความไม่สมดุลของประจุภายในโมเลกุล ปลายด้านหนึ่งของโมเลกุลจะมีประจุลบมากกว่าปลายอีกด้านหนึ่ง ก่อให้เกิดสภาพขั้วอย่างอ่อนๆได้ ลักษณะการเกิดขั้วไฟฟ้าแบบนี้จะเกิดเพียงชั่วขณะหนึ่งเท่านั้น ในขณะที่โมเลกุลเกิดขั้วอย่างอ่อน ถ้ามีโมเลกุลอื่นอยู่ข้างเคียงจะถูกเหนี่ยวนำให้กลายเป็นโมเลกุลมีขั้วอ่อนไปด้วย เรียกแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลนี้ว่า แรงวันเดอวาอส์ (Van Der Waals) การที่สารสามารถละลายในตัวทำละลายได้ แสดงว่าต้องมีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลเดิมก่อน แล้วโมเลกุลของสารและตัวทำละลายจึงรวมตัวกันสร้างแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลต่างชนิดกันขึ้น

การละลายของสารนอร์มัล-อัลเคน ขึ้นอยู่กับความยาวของโซ่อัลคิล (alkyl chain) และสภาพมีขั้ว (polarity) ของตัวทำละลาย ดังนั้นการละลายของสารไฮโดรคาร์บอนจะลดลงในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและโมเมนต์ขั้วคู่ของสารประกอบ

สารประกอบ	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก	โมเมนต์ขั้วคู่ (D)
Pentane	1.844	0
Hexane	1.89	0.08
Heptane	1.92	0
Octane	1.948	0
Nonane	1.972	0
Decane	1.991	0
Undecane	2.005	0
Dodecane	2.014	0
Tridecane	-	0
Paraffin wax	2.0-2.5	-
Carbondioxide	1.60 (50 atm, liq)	-
Methanol	32.70	1.70
Ethanol	24.55	1.69
Acetone	20.70	2.88
Diethyl ether	4.335	1.15
Benzene	2.275	0

4.3 สมการการละลายของสารประกอบออร์มีล-อัลเคนที่เป็นของแข็งในตัวทำละลายอินทรีย์ (16)

4.3.1 การละลายในอุดมคติ (Ideal solubility)

การละลายของสารประกอบออร์มีล-อัลเคน ที่เป็นของแข็งในสารละลาย เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระ (free energy) เมื่อสารละลายที่อุณหภูมิซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวและอุณหภูมิแทรนซิชันของสารอัลเคน

การเปลี่ยนแปลง partial free-energy เป็นไปดังสมการ

$$\begin{aligned} (\partial G/\partial n_B)_{T,P,T} - (\partial G/\partial n_B)_{P,T}^{\circ} &= \mu_{B,\text{solution}} - \mu_{B,\text{solid}} \\ &= \Delta H_m (1-T/T_m) + \Delta H_t (1-T/T_t) + RT \ln X \end{aligned} \quad 1$$

เมื่อ

- H_m = ความร้อนของการหลอมเหลว (heat of fusion)
- H_t = ความร้อนของแทรนซิชัน (heat of transition)
- T_m = อุณหภูมิหลอมเหลวของสาร (melting temperature)
- T_t = อุณหภูมิแทรนซิชัน (transition temperature)
- X = สัดส่วนโมล (mole fraction) ของอัลเคนในสารละลาย

ในสภาวะสมดุลสมการที่ 1 เป็นศูนย์

$$\ln X_{B,\text{ideal}} = (-\Delta H_m/R)(1/T - 1/T_m) - (\Delta H_t/R)(1/T - 1/T_t) \quad 2$$

สมการ 2 เขียนอยู่ในรูปสัดส่วนปริมาตร (volume fraction) ดังสมการ

$$\ln \phi_{B,\text{ideal}} = (-\Delta H_m/R)(1/T - 1/T_m) - (\Delta H_t/R)(1/T - 1/T_t) + \ln(\phi_B + (1-\phi_B)(\bar{V}_B/\bar{V}_s)) \quad 3$$

เทอม 1

เทอม 2

เทอม 3

เมื่อ \bar{V}_B = ปริมาตรโมลาร์ (molar volume) ของสาร

\bar{V}_* = ปริมาตรโมลาร์ (molar volume) ของตัวทำละลาย

ปริมาตรโมลาร์ของตัวทำละลายอัลเคนแสดงในตารางที่ 4.4

ค่าสัดส่วนปริมาตร (volume fraction) ของสารในสารละลายที่ได้จากสมการ 3 มีค่าถูกต้องเมื่อสารนอร์มัล-อัลเคน มีช่วงความยาวใกล้เคียงกับตัวทำละลายที่เป็นนอร์มัล-อัลเคน (similar length)

เทอม 1 เรียก the contributions of free energy of fusion term

เทอม 2 เรียก the contributions of free energy of transition term

เทอม 3 เรียก the contributorial entropy of mixing term

4.3.2 ผลของ molar volumes ที่มีต่อการละลาย

ในปี 1985 ฮายสเก็น (Huyskens) และฮัวเลต-ไพร์สัน (Hualait-Pirson) ได้พิจารณาหาสมการที่เหมาะสมในกรณีที่สารและตัวทำละลายเป็นพวกนอร์มัล-อัลเคนที่มีความยาวต่างกัน ทำให้มีค่า molar volume ต่างกัน เขาได้เสนอสมการการละลายโดยการเปลี่ยนแปลงเทอมที่ 3 ดังสมการ

$$\ln \phi_B = (-\Delta H_m/R)(1/T-1/T_m) - (\Delta H_c/R)(1/T-1/T_c) + 0.5 \ln(\phi_B + (1-\phi_B)(\bar{V}_B/\bar{V}_*)) + 0.5(1-\phi_B)((\bar{V}_B/\bar{V}_*)-1) \quad 4$$

ค่าการละลายในสมการ 4 มีการเบี่ยงเบนในกรณีที่ตัวทำละลายเป็นพวกนอร์มัลอัลเคนตัวเล็ก (short alkanes) ตัวอย่างเช่น เพนเทน (pentane) เฮกเซน (hexane) ทั้งนี้เพราะค่าการละลายที่ได้จากสมการ 4 ไม่ได้คำนึงถึง cohesion forces cohesion forces ของตัวทำละลายโมเลกุลเล็กมีผลต่อการละลายมาก

4.3.3 ผลของ cohesion forces ที่มีต่อการละลาย

สมการการละลายที่ใช้กันมากในการทำนายการละลายที่มี cohesion forces ได้แก่ สมการของฮิลด์บรินด์ (Hildebrand) และสคาตชาร์ด (Scatchard) เขากล่าวว่า พลังงานของสารผสมมีส่วนสัมพันธ์กับความแตกต่างระหว่างพารามิเตอร์การละลายของสารทั้งสอง เมื่อพิจารณาเทอมดังกล่าวรวมกับเทอมที่ 1, 2 และ 3 จะได้สมการแสดงการละลายของสาร B ดังนี้

ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาตรโมลาร์ของตัวทำละลายที่ 25 °ซ.

solvent	V_s, cm^3 mol^{-1}	solvent	V_s, cm^3 mol^{-1}
pentane	116.1	methyl acetate	79.8
hexane	131.6	ethyl acetate	98.5
heptane	147.5	ethyl propionate	115.5
octane	163.5	butyl acetate	132.5
decane	195.9	hexyl acetate	165.8
dodecane	228.6	acetone	74.0
pentadecane	277.7	methyl ethyl ketone	90.2
benzene	89.4	diethyl ketone	106.4
toluene	106.9	methyl isobutyl ketone	125.8
ethylbenzene	123.1	ethanol	58.7
<i>p</i> -xylene	123.9	1-propanol	75.1
mesitylene	139.6	2-propanol	76.9
methylene chloride	64.5	1-butanol	92.0
chloroform	80.7	2-butanol	92.4
carbon tetrachloride	97.1	1-pentanol	108.6
<i>o</i> -dichlorobenzene	113.1	1-hexanol	125.2
methyl formate	62.1	1-decanol	191.6

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$\ln \phi_B = (-\Delta H_m/R)(1/T-1/T_m) - (\Delta H_c/R)(1/T-1/T_c) + 0.51 \ln(\phi_B + (1-\phi_B)$$

$$(\bar{V}_B/\bar{V}_E)) + 0.5(1-\phi_B)((\bar{V}_B/\bar{V}_E)-1) - ((1-\phi_B)^2/RT) \times \bar{V}_B(d_B-d_E)^2 \quad 5$$

โดย d_B = พารามิเตอร์การละลายของสาร

d_E = พารามิเตอร์การละลายของตัวทำละลาย

ต่อมาได้มีการปรับปรุงแก้ไขพารามิเตอร์การละลายของสารและตัวทำละลายใหม่ (d'_B, d'_E) ค่าการละลายที่คำนวณจากพารามิเตอร์การละลายที่แก้ไขใหม่มีความถูกต้องและแม่นยำกว่า

4.3.4 ผลของพันธะไฮโดรเจนในตัวทำละลายที่มีต่อการละลาย

การละลายของสารเออร์มีล-อัลเคนในตัวทำละลายที่มีพันธะไฮโดรเจน มีค่าต่ำมาก ในปี 1985 ฮายสเก็น(Huyskens)และฮัวเลต-ไพซัน(Haulait-Pirson) ได้เสนอแบบจำลองใหม่ สำหรับสารพวก autoassociated liquids เช่น แอลกอฮอล์(alcohols)และน้ำ สมการการละลาย ที่เขาเสนอโดยที่ยังไม่ได้พิจารณาถึง cohesion forces มีดังนี้

$$\ln \phi_B = (-\Delta H_m/R)(1/T-1/T_m) - (\Delta H_c/R)(1/T-1/T_c) + 0.51 \ln(\phi_B + (1-\phi_B)$$

$$(\bar{V}_B/\bar{V}_E) + 0.5(1-\phi_B)((\bar{V}_B/\bar{V}_E)-1) - (1-\phi_B)\bar{V}_B/\bar{V}_E \quad 6$$

เทอมสุดท้ายได้จากผลของ hydrophobic effect ของการ associate ของแอลกอฮอล์ในการละลายของสารเออร์มีล-อัลเคน ค่าการละลายที่คำนวณได้จากสมการ 6 มีการเบี่ยงเบนไปจากความจริงประมาณร้อยละ 30 ทั้งนี้เพราะไม่ได้พิจารณาถึงผลของ cohesion forces

ดังนั้นสมการสมบูรณ์ที่แสดงการละลายของสารเออร์มีล-อัลเคน ที่เป็นของแข็งใน แอลกอฮอล์ ต้องพิจารณาถึง cohesion forces และผลของ hydrophobic effect ดังสมการ

$$\ln \phi_B = (-\Delta H_m/R)(1/T-1/T_m) - (\Delta H_c/R)(1/T-1/T_c) + 0.51 \ln(\phi_B + (1-\phi_B)\bar{V}_B/\bar{V}_E)$$

$$+ 0.5(1-\phi_B)((\bar{V}_B/\bar{V}_E)-1) + b_E(1-\phi_B)\bar{V}_E/\bar{V}_E - ((1-\phi_B)^2/RT) \times \bar{V}_B(d'_B-d'_E)^2 \quad 7$$

เมื่อ $b_{\bullet} = \text{construction factor}$ ของตัวทำละลาย

b_{\bullet} มีค่าใกล้ -1 สำหรับตัวทำละลายที่มีพันธะไฮโดรเจน 1 พันธะ เช่น

แอลกอฮอล์

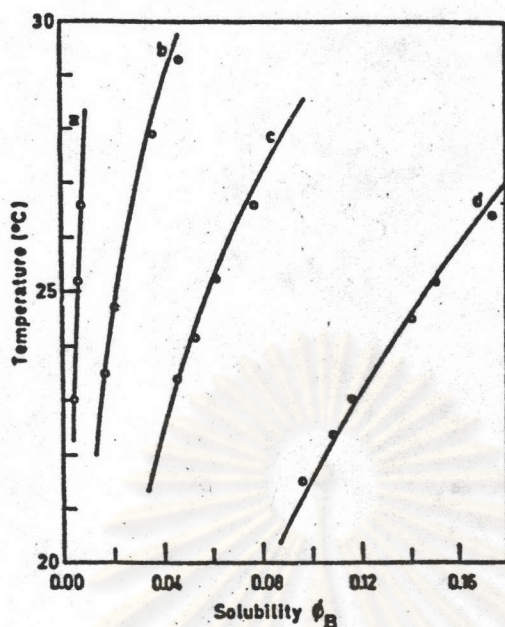
b_{\bullet} มีค่าใกล้ -2 สำหรับตัวทำละลายที่มีพันธะไฮโดรเจน 2 พันธะ เช่น น้ำ

b_{\bullet} มีค่าใกล้ 0 สำหรับตัวทำละลายที่ไม่มีพันธะไฮโดรเจน

4.3.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการละลาย

การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิมิผลต่อสมการการละลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเทอมของ fusion term และ transition term ส่วนเทอมของ entropy มีผลน้อยมากและเทอมของ cohesion forces เป็นสัดส่วนผกผันกับอุณหภูมิ อุณหภูมิที่พิจารณาในสมการ 7 มีช่วงจำกัดไม่เกินอุณหภูมิห้อง ค่าการละลายที่ได้จากการทดลองอุณหภูมิในช่วง 20-30°C. กับค่าการละลายที่ได้จากการคำนวณในสมการ 7 แสดงในรูปที่ 4.1

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4-1 แสดงการละลายของสารนอร์มัล-อัลเคนที่เป็นของแข็งในตัวทำละลายอินทรีย์ต่างๆ

- a. การละลายของ tricosane ใน acetone
 - b. การละลายของ octacosane ใน methylene chloride
 - c. การละลายของ octacosane ใน benzene
 - d. การละลายของ octacosane ใน carbon tetrachloride
- o การละลายที่ได้จากการทดลอง
- การละลายที่ได้จากการคำนวณโดยสมการ (7)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย