



บทที่ 1

บทนำ

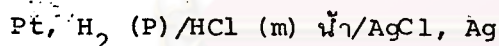
สารละลาย จะประกอบไปด้วยตัวถูกละลายและตัวทำละลาย (ซึ่งจะมีเพียงสองชนิดหรือมากกว่าสองชนิดผสมกันอยู่ก็ได้) จึงมีแรงกระทำเกิดขึ้นในสารละลายนั้น ซึ่งเป็นแรงกระทำระหว่างตัวถูกละลายกับตัวถูกละลาย, ตัวทำละลายกับตัวทำละลาย และตัวทำละลายกับตัวถูกละลาย ผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นเป็นได้ทั้ง กลุ่มของ อีออน คู่อีออน และอาจจะเป็นของผสมของบางอย่างหรือทุกอย่างเท่าที่กล่าวมา (มักจะเรียกรวม ๆ กันว่า เอนติตี้ ซึ่งมาจากคำว่า entity) ขึ้นอยู่กับว่าเป็นตัวทำละลายชนิดใดยิ่งถ้าสารละลายนั้นมีสารมากกว่าสองชนิดขึ้นไปหรือใช้ตัวทำละลายผสม แรงกระทำที่มีอยู่ในสารละลายนั้นจะยิ่งซับซ้อน การศึกษาทางเคมีของสารละลาย ผู้ที่ทำการศึกษามักจะให้ความสนใจกับรูปแบบของ เอนติตี้ที่มีอยู่ในสารละลาย เนื่องจากว่า ถ้ารู้รูปแบบของ เอนติตี้ที่อยู่ในสารละลายแล้วก็จะช่วยให้เข้าใจความเป็นไปที่เกิดขึ้นในสารละลายได้ แต่ว่า เอนติตี้ที่อยู่ในสารละลายนั้นไม่สามารถที่จะแยกออกมาเป็นอิสระได้ เนื่องจาก เอนติตี้นั้นไม่เสถียร วิธีที่จะศึกษา เอนติตี้ในสารละลายจึงต้องศึกษาทางอ้อม เช่น โดยการวัดค่าการละลาย, วัดความสามารถในการนำไฟฟ้า (Conductance), ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ), สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ เป็นต้น ได้มีผู้เสนอโมเดลที่แสดงรูปแบบปฏิสัมพันธ์ระหว่าง เอนติตี้ในสารละลายหลายรูปแบบ ซึ่งแต่ละรูปแบบนั้นได้นำอิทธิพลของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมาพิจารณาด้วย เช่น สมการของ Bjerrum ได้แสดงความสัมพันธ์ไว้ดังนี้

$$q = \left| Z_1 Z_2 \right| e^2 / 2 \epsilon kT$$

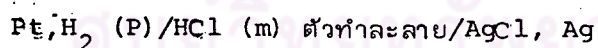
เมื่อ q เป็นระยะทางที่เมื่ออีออนซึ่งมีประจุต่างชนิดกัน เข้ามาใกล้กันถึงระยะ q แล้ว เกิดแรงประจุนั้น เป็นผลให้คุณสมบัติของอีออนเปลี่ยนไป ที่อุณหภูมิคงที่ q จะแปรผกผันกับ ϵ ถ้า ϵ ต่ำ q จะมีค่ามาก จะเกิดอีออนคู่มาก ดังนั้นถ้าใช้โมเดลนี้มาศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดหนึ่งในตัวทำละลายต่างๆ ที่มีค่า ϵ เท่ากันหรือใกล้เคียงกันก็จะได้รูปแบบของ เอนติตี้ที่คล้ายคลึงกัน แต่ถ้าต่าง กันก็อาจจะขึ้นกับสมบัติที่เฉพาะของแต่ละตัวทำ

ละลายนอกเหนือไปจากค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ซึ่งในการศึกษาเปรียบเทียบกับกล่าวข้างต้น จำเป็น
 ต้องใช้ตัวทำละลายที่เป็นของผล้ม เพื่อที่จะสามารถแปรค่าคงที่ไดอิเล็กตริกได้ตามต้องการ แต่
 ก็ก่อให้เกิดปัญหาตามมา คือ ในตัวทำละลายผล้มนั้น สมบัติอื่นของแต่ละตัวทำละลายยังคงมี
 อิทธิพลอยู่ เช่น ความสามารถในการห่อหุ้ม (Solvate) ผลิตรกัษที่ที่เกิดจากการห่อหุ้มโดย
 โมเลกุลของตัวทำละลายที่ต่างกัน เช่น ตัวทำละลายเป็นของผล้มระหว่างเอธานอลกับน้ำ อีออน
 บวกของอิเล็กโตรไลต์ในตัวทำละลายผล้มนั้น บางส่วนก็ถูกห่อหุ้มด้วยโมเลกุลของน้ำ บางก็ถูก
 ห่อหุ้มด้วยโมเลกุลของเอธานอล เป็นต้น ความแตกต่างที่เฉพาะนี้น่าจะทดสอบได้จากค่าการ
 เปลี่ยนแปลงทางเทอร์โมไดนามิกส์ เช่น ΔG และ วิธีที่สะดวกที่สุดที่จะได้ค่านี้มา ก็โดยการ
 วัดแรง เคลื่อนไฟฟ้าของ เซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีปฏิกิริยาในเซลล์เหมือนกับปฏิกิริยาที่ต้องการศึกษาแล้ว
 เปลี่ยนจากแรงเคลื่อนไฟฟ้า

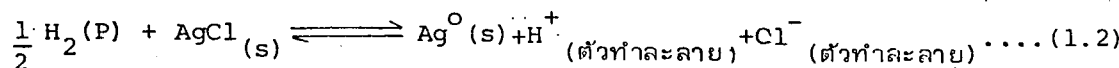
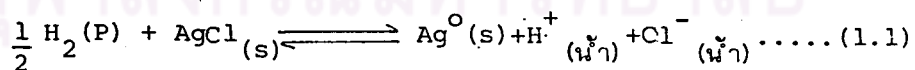
$\Delta G = -nFE$ หรือ $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ ซึ่ง ΔG เป็นค่าการเปลี่ยนแปลง
 พลังงานอิสระของปฏิกิริยาในเซลล์ E เป็นแรงเคลื่อนไฟฟ้า (e.m.f.) ของเซลล์เคมีไฟฟ้า
 ดังนั้นถ้าวัด E ของเซลล์ที่มีขั้วอิเล็กโตรดและอิเล็กโตรไลต์ที่เหมือนกัน แต่มีตัวทำละลายต่างกัน
 จะหาค่าการถ่ายเทการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของตัวถูกละลาย จากตัวทำละลายหนึ่งไปสู่อีกตัวทำ
 ละลายหนึ่ง (ΔG_t) ได้เช่น เซลล์ล่องเซลล์ คือ



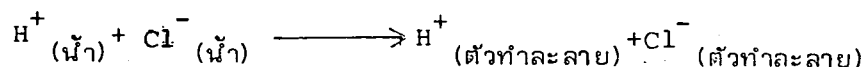
กับ



มีปฏิกิริยาในเซลล์ ดังนี้



เอา (1.1) - (1.2) จะได้ปฏิกิริยาการถ่ายเท เขียนได้ดังนี้



และถ้าตัวทำละลายที่ต่างกันนั้น ชนิดหนึ่ง เป็นตัวทำละลายเดี่ยวและอีกชนิดหนึ่ง เป็นตัวทำละลายผสม ที่เจาะจงให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกใกล้เคียงกับตัวทำละลายเดี่ยวนั้น ค่า ΔG_t° จะยืนยันว่า เอนทัลปี ในตัวทำละลายผสมทั้งสอง เหมือนกันหรือต่างกันอย่างไร เพื่อความสะดวกในการ เปรียบเทียบจึงนิยาม ที่จะศึกษาลักษณะมาตรฐานในแต่ละตัวทำละลาย เพราะฉะนั้นจะได้ ΔG_t° (พลังงานอิสระของการถ่ายเทที่สภาวะมาตรฐาน) ดังสมการต่อไปนี้

$$\Delta G_t^\circ = s_{G^\circ} - w_{G^\circ} = -nF(sE^\circ - wE^\circ) \dots\dots(1.3)$$

ซึ่งในที่นี้จะคิดการถ่ายเทพลังงานอิสระของอิเล็กโตรไลต์จากน้ำไปสู่ตัวทำละลายอื่น เสมอ จากสมการ (1.3) ΔG_t° ขึ้นกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) ซึ่งค่า E° นี้เป็นค่าที่วัด จากเซลล์ที่สารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ความเข้มข้นเจือจางยิ่ง (ที่ infinite dilution) เพราะฉะนั้นภายใต้สภาวะมาตรฐานจะมีแรงกระทำระหว่างไอออนกับตัวทำละลายเท่านั้น ส่วน แรงกระทำชนิดอื่นจะไม่มี (1) หรือจะกล่าวได้ว่า ΔG_t° นี้ เป็นความแตกต่างของพลังงานที่ห่อหุ้ม (solvation energy) ของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่ต่างกัน

สำหรับการแปลความหมายของค่า ΔG_t° ที่หามาได้นั้น ยังไม่มีทฤษฎีที่สามารถอธิบาย ได้อย่างแน่ชัด Feakins (2) ได้พยายามที่จะใช้ทฤษฎีมาอธิบาย โดยการเริ่มจากสมการของ Born ซึ่งคิดว่าไอออนเป็นลูกกลม ๆ ที่แข็ง (rigid sphere) มีรัศมี r และ ตัวทำละลายคิด ในแง่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก พลังงานอิสระทางอิเล็กโตรสแตติก (electrostatic free energy) ของไอออน G° จะเท่ากับ งานที่ทำในการบรรจุประจุให้ลูกกลม ๆ ในตัวทำละลายนี้ สูตรที่ใช้ในการคำนวณสำหรับไอออนที่รับอิเล็กตรอนได้ 1 ตัว (univalent ions) เป็นไปดัง แสดงข้างล่างนี้

$$G^\circ = Ne^2/2r\epsilon \dots\dots(1.4)$$

$$\Delta G_t^\circ = \frac{Ne^2}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \left[\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right] \dots\dots(1.5)$$

r_- และ r_+ เป็นรัศมีของไอออนลบและไอออนบวก ตามลำดับ

ϵ_s และ ϵ_w เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลายและน้ำ ตามลำดับ

การทดลองว่าสมการ (1.5) เป็นจริงหรือไม่ กระทำได้ 2 ทาง คือ

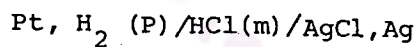
1. ให้ r_- และ r_+ คงที่ แต่เปลี่ยนค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลายผลสมค่า ΔG_t° จะเป็นสัดส่วนกลับกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลายผลสม ดังนั้น จะได้

$$\Delta G_t^\circ = a + b \epsilon_s^{-1} \dots\dots (1.6)$$

2. ให้ตัวทำละลายคงที่ แต่เปลี่ยนรัศมีของไอออน ΔG_t° จะเป็นสัดส่วนกลับกับรัศมี ดังนี้ คือ

$$\Delta G_t^\circ = c + dr^{-1} \dots\dots (1.7)$$

สำหรับการทดลองสมการ (1.6) Feakins และ French (1) ได้ศึกษา ΔG_t° ของกรดไฮโดรคลอริกจากน้ำไปสู่วัสดุตัวทำละลายต่าง ๆ ซึ่งตัวทำละลายผลสมที่ศึกษามีดังนี้ คือ น้ำ ผลสมกับไดออกเซน แอลกอฮอล์ คีโตน (ketone) โกลคอล (glycols) กลีเซอรอล (glycerol) และสารละลายของน้ำตาล โดยการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ดังต่อไปนี้



Feakins และ French พบว่าความสัมพันธ์ของ ΔG_t° กับ ϵ_s^{-1} ไม่ได้เป็นไปตามสมการ (1.6) สำหรับการทดลองสมการ (1.7) นั้น Feakins และ Watson (2,3) ได้ศึกษาระบบของกรดอะโลเจนใน 10% เมธานอล น้ำหนักโดยน้ำหนัก ($\epsilon = 74.18$) และ 43.12% น้ำหนักโดยน้ำหนักเมธานอล ($\epsilon = 59.40$) เขาพบว่าเมื่อให้ r_+ คงที่แล้วเขียนกราฟระหว่าง ΔG_t° กับ r_-^{-1} จะได้เส้นตรงเฉพาะกรณี 10% เมธานอลเท่านั้น และความชันของเส้นกราฟก็ไม่สอดคล้องกับที่ทำนายโดยสมการของ Born นักวิจัยคณะนี้คำนวณหา $\Delta G_t^\circ(\text{H}^+)$ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการถ่ายเทของโปรตอนจากน้ำไปยังตัวทำละลายผลสม ทั้งสอง โดยอาศัยสมการ

$$\Delta G_t^\circ = \Delta G_t^\circ(\text{H}^+) + kr_-^{-1} \quad \dots\dots (1.8)$$

พบว่า เครื่องหมายของค่าที่ได้จากการเขียนกราฟเป็นลบทั้งหมด ซึ่งหมายความว่า โปรตอนมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระในเมธานอล-น้ำน้อยกว่าในน้ำ หรือตัวทำละลายผสม มีเบสิกขีตมากกว่าน้ำ

เมื่อ Feakins และ Watson ใช้อัลคาไลคลอไรด์แทนกรดฮาโลเจน โดยใช้ตัวทำละลายเหมือนกัน ปรากฏว่า กราฟระหว่าง ΔG_t° กับ r_+^{-1} ไม่เป็นไปตามที่ทำนายโดยสมการ (1.7) ทั้งในแง่การเป็นเส้นตรงและในแง่ของเครื่องหมาย ส่วนค่า $\Delta G_t^\circ(\text{Cl}^-)$ หาโดยสมการ (1.9) ดังนี้

$$\Delta G_t^\circ = \Delta G_t^\circ(\text{Cl}^-) - mr_+^{-1} \quad \dots\dots (1.9)$$

พบว่า มีค่าเป็นบวกในตัวทำละลายทั้งสองและขนาดของค่าที่ได้ (ค่าลู่ทริ) จะมากกว่าค่าของ $\Delta G_t^\circ(\text{H}^+)$ ทั้ง ๆ ที่รัศมีของไอออนลบมีขนาดใหญ่กว่าไอออนบวก ถ้าวางเอาค่า $\Delta G_t^\circ(\text{H}^+)$ ที่ได้จากสมการ (1.8) ลบออกจากค่า $\Delta G_t^\circ(\text{HCl})$ จะได้ $G_t^\circ(\text{Cl}^-)$ ซึ่งลองเปรียบเทียบกับค่า $\Delta G_t^\circ(\text{Cl}^-)$ ที่ได้จากสมการ (1.9) จะพบว่าแตกต่างกัน ดังนั้น จึงสรุปได้ว่าสมการ Born ใช้ไม่ได้ และให้เหตุผลว่าพลังงานอิสระของไอออนน้ำจะเกิดจากผลของแรงกระทำสองชนิดระหว่างไอออนกับตัวทำละลาย คือ

1. ไอออนเมื่ออยู่ในตัวทำละลายจะมีผลทำให้ระบบของตัวทำละลายแตกต่างจากตัวทำละลายที่ไม่มีไอออนอยู่ โมเลกุลของตัวทำละลายจะต้องมีการจัดเรียงตัวใหม่เพื่อล้อมรอบไอออน ซึ่งกระบวนการนี้อาจจะทำให้พันธะไฮโดรเจนแตก แฉงแรงขึ้นหรืออ่อนลง และได้คาดหวังว่ามีพลังงานอิสระของการถ่ายเทที่เกิดจากส่วนทางเคมีนี้แทน โดย $(\Delta G_{t, \text{ch}}^\circ)$
2. มีแรงกระทำระหว่างประจุบไอออนกับประจุทั้งหมดบนโมเลกุลของตัวทำละลาย ซึ่งสามารถคำนวณได้จากพลังงานทางอีเล็กโตรสแตติก ระหว่างไอออนกับโมเลกุลของตัวทำละลาย พลังงานอิสระของการถ่ายเทในส่วนนี้สามารถเขียนเป็นสัญลักษณ์ $\Delta G_{t, \text{el}}^\circ$ ดังนั้น ΔG_t° ที่ได้จึงเป็นดังนี้

$$\Delta G_t^\circ = \Delta G_{t,e1}^\circ + \Delta G_{t,ch}^\circ$$

สำหรับขั้นตอนของการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากน้ำไปสู่ตัวทำละลายผลมกันมีผู้เล่นว่า เกิดขึ้นเป็น 4 ขั้นตอน (4,5) ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 น้ำที่ห่อหุ้มอิเล็กตรอนจะหลุดออก ทำให้อิเล็กตรอนกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระแล้วเคลื่อนเข้าสู่ตัวทำละลายผลม

ขั้นตอนที่ 2 น้ำที่ห่อหุ้มอิเล็กตรอนในข้อ 1 จะผลมกวมกลืนไปกับโมเลกุลอื่น ๆ ของน้ำ

ขั้นตอนที่ 3 เมื่ออิเล็กตรอนเข้าสู่ขั้นของตัวทำละลายผลม พันธะในตัวทำละลายผลมจะแตกออก เพื่อจัดเรียงตัวของโครงสร้างใหม่ เตรียมพร้อมที่จะห่อหุ้มอิเล็กตรอนต่อไป

ขั้นตอนที่ 4 อิเล็กตรอนถูกตัวทำละลายผลมที่จัดเรียงตัวดีแล้วเข้ามาห่อหุ้ม

งานที่รายงานในวิทยานิพนธ์นี้เป็นการศึกษา ΔG_t° ของไฮโดรเจนเฮไลด์ (HX) เมื่อ $X^- = Cl^-, Br^-$ ในน้ำ ($E = 78.54$) , ตัวทำละลายผลมระหว่างน้ำกับเอธานอล โดยใช้ 10% เอธานอลน้ำหนักโดยน้ำหนัก ($E = 72.8$) (6) และตัวทำละลายผลมน้ำกับไดออกเซน โดยใช้ 6.583% ไดออกเซนน้ำหนักโดยน้ำหนัก ($E = 72.8$) (7) โดยวิธีวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ $Pt, H_2(P)/HX(m)/AgX, Ag$ และเปลี่ยนความเข้มข้นของ HX จาก 10^{-3} - 0.05 โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร ส่วนความสำเร็จของการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าขึ้นอยู่กับ (8)

1. ประสิทธิภาพของเครื่องมือที่ใช้และของผู้ใช้เครื่องมือ
2. การออกแบบเซลล์และการเลือกอิเล็กโตรดได้เหมาะสมกับงาน ในที่นี้อิเล็กโตรดที่ให้ผลของปฏิกิริยาของเซลล์เป็น HX ได้แก่ ไฮโดรเจนอิเล็กโตรดคู่กับซิลเวอร์, ซิลเวอร์คลอไรด์ ($Ag, AgCl$) และซิลเวอร์, ซิลเวอร์โบรไมด์ ($Ag, AgBr$) อิเล็กโตรด
3. การให้ความสำคัญแก่การสัมผัสระหว่างของแข็ง (เกลือที่ละลายยาก) กับของแข็ง (โลหะ) ในการเตรียมอิเล็กโตรดที่ใช้ในงานนี้จึงต้องศึกษาจนเข้าใจทฤษฎีเกี่ยวกับเรื่องดังกล่าว เพื่อจะได้ตีความมาเลือกวิธีเตรียมอิเล็กโตรดที่เหมาะสมและศึกษาจนได้อิเล็กโตรดที่มีคุณภาพดี คือ ผันกลับได้ (reversible) และให้ค่า E ที่ค่อนข้างคงที่ (reproducible) นอกจากนี้ก็ต้องเตรียมคาโธดอิเล็กโตรดเพื่อวัดแรงเคลื่อนไฮโดรเจนอิเล็กโตรดด้วย

4. ความบริสุทธิ์ของตัวทำลายและความเข้มข้นของสารละลายซึ่งต้องให้ความสำคัญ
กับความเชื่อได้ทั้งสองกรณี



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย