

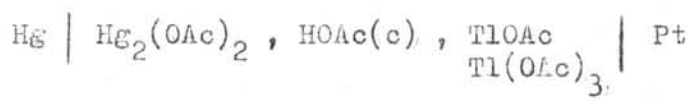
บทที่ 1



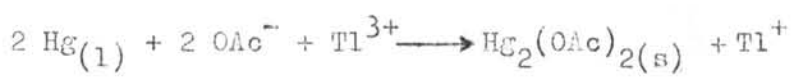
บทหน้า

ในระยะแรกๆ ของการวิจัยเรื่องเคมีไฟฟ้าที่ภาควิชาเคมีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กลุ่มผู้วิจัยกลุ่มหนึ่งใช้กรดน้ำส้ม (acetic acid) เป็นตัวละลาย เช่น การศึกษาเรื่อง ศักย์รีดอกซ์ (redox potential) ของแทลเลียม(III)/แทลเลียม(I) ในกรดน้ำส้มเข้มข้น (glacial acetic acid) ของ นางสาวศิริรัตน์ หอัมพวันวงศ์ (1) และการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างไอออนของระบบแทลเลียม-แทลลิกในกรดน้ำส้มเข้มข้น ของ นายเทพจำนงค์ แสงสุนทร (2) เป็นต้น

ในงานของ นางสาวศิริรัตน์ ผู้ทดลองได้นำเอาค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้มาหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้า Tl(III)/ Tl(I) ที่ความเข้มข้นต่างๆ กันของกรดน้ำส้มโดยใช้สมการของเนิร์นสต์ (Nernst equation) เช่น ในเซลล์เคมีไฟฟ้า



ซึ่งมีปฏิกิริยาของเซลล์ดังนี้



และสมการของเนิร์นสต์เขียนได้ดังนี้

$$E = E^\circ - 0.0295 \log \frac{C_{\text{Tl}^+} f_{\text{Tl}^+}}{C_{\text{Tl}^{3+}} f_{\text{Tl}^{3+}}} \cdot \frac{1}{KC(1-\alpha)f_{\text{OAc}^-}}$$

จากสมการนี้ จะเห็นว่าจำเป็นต้องทราบค่า  $f_{\pm}$  (mean ionic activity coefficient) (3) ซึ่งหาจากสมการของ เดอบาย-ฮักเกิล (Debye-Huckel equation) คือ

$$\log f_{\pm} = - \frac{A |Z_1 Z_2| I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}}$$

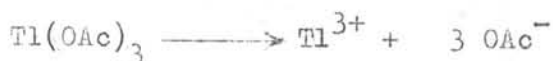
ค่าของ A, B และ a ในสมการนี้จะขึ้นกับค่าคงที่ไอโอไนเซชัน (E) ของตัวทำละลาย แต่ว่าค่าคงที่ไอโอไนเซชันของกรคน้ำส้มที่มีความเข้มข้นต่างๆ กันนี้ผู้วิจัยไม่ได้วัดเองต้องอาศัยจากงานที่มีผู้ทำมาแล้ว (4) ซึ่งมีอยู่เพียงรายละเอียดก็เป็นค่าคำนวณทางอ้อม เพราะการวัดค่าคงที่ไอโอไนเซชันของกรคน้ำส้มที่มีความเข้มข้นต่างๆ โดยตรงมีความยุ่งยากทั้งทางทฤษฎีและปฏิบัติ ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าค่า  $f_{\pm}$  นี้จะยังมีความคลาดเคลื่อนตามค่าเหล่านี้ไปด้วย จึงสมการจะมีการวัดค่าคงที่ไอโอไนเซชันของกรคน้ำส้มที่มีความเข้มข้นต่างๆ จะได้น่ามาคำนวณเพื่อให้ได้ค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้า  $\Lambda_{\infty} / \Lambda_{\infty} (I)$  ละเรียกว่า เกิม

ในงานวิจัยของนายเทพจันทร์ ผู้วิจัยได้ศึกษาแนวโน้มในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complexes) และการเกิดไอออนคู่ (ion-pair) ของระบบกรดอะซิติกและแคลเซียมอะซิเตตในกรคน้ำส้มเข้มข้นที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้การทดลองสองวิธีคือการวัดคุณสมบัติการนำไฟฟ้า (conductivity) และการวัดคุณสมบัติการละลาย (solubility)

ค่าการนำไฟฟ้าสมมูล (equivalent conductance) ของแคลเซียมอะซิเตตและกรดอะซิติกในตัวทำละลายกรคน้ำส้มที่ปราศจากน้ำ (anhydrous acetic acid) สูงกว่าในตัวทำละลายกรคน้ำส้มเข้มข้น ผู้วิจัยอธิบายว่าปริมาณน้ำที่มีอยู่เพียงเล็กน้อยในกรคน้ำส้มเข้มข้นจะมีผลต่อการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์และปริมาณน้ำที่ปนอยู่นั้นคงทำให้ค่าคงที่ไอโอไนเซชันของระบบสูงขึ้น ถึงแม้จะมีการวัดค่าคงที่ไอโอไนเซชันในกรคน้ำส้มที่มีความเข้มข้นต่างๆ กันแล้วก็จะช่วยพิสูจน์ว่าค่าอิมมิตีวิตี้ของหรือไม้อย่างไร

สำหรับค่าการนำไฟฟ้าสมมูลของสารละลายเจือจางอย่างยิ่ง (equivalent conductance at infinite dilution,  $\Lambda^{\circ}$ ) ของแคลเซียมอะซิเตตในกรคน้ำส้มเข้มข้นหาได้โดยการเขียนกราฟระหว่างการนำไฟฟ้าสมมูลกับความแรงของไอออน (ionic strength) จากการหาค่า  $\Lambda^{\circ}$  นี้ อาจจะมีการคลาดเคลื่อนไปจากค่าที่ควรจะเป็นไปก็ได้ เพราะว่าในการคำนวณผู้วิจัยไม่ได้คำนึงถึงว่าตัวทำละลายคือกรคน้ำส้มเข้มข้นจะมีการแตกตัวของโมเลกุลเป็นไอออนหรือแคลเซียมอะซิเตตจะไม่มีผลทำให้การนำไฟฟ้าของกรคน้ำส้มเข้มข้นผิดไปจากเกิมหรือไมและโครงสร้างของกรคน้ำส้มที่มีความเข้มข้นต่างๆกันจะเป็นอย่างไร

ในการแตกตัวของสารละลายของ  $Tl^{3+}$ , K, ของระบบ

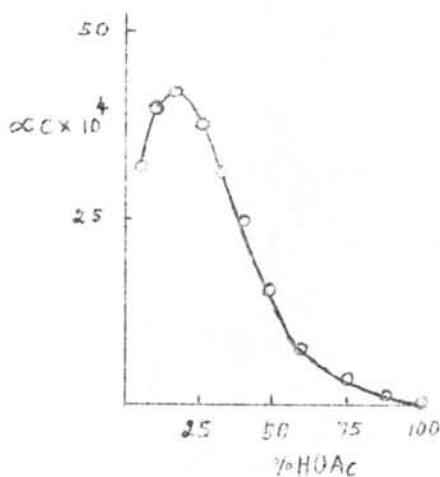


ผู้วิจัยหาได้จากสูตร

$$K = \frac{27(\infty C)^4}{C(1-\infty)} \cdot f_{\pm}^4$$

ค่า  $f_{\pm}$  ผู้วิจัยคำนวณหาจากสูตรของ กันเทลเบิร์ก (Guntelberg) <sup>(5)</sup> ซึ่งเป็นค่าประมาณก่อนแล้วจึงมาใช้สูตรของ เลอขาย-อ็กเกส <sup>(3)</sup> โดยเอาค่า  $a$  ที่คำนวณได้มาแทนในสูตรด้วย โดยวิธีการประมาณค่าตามขบวนการ (successive approximation) จนได้ค่า K เท่ากับ  $3.698 \times 10^{-11}$  ค่า  $a$  เท่ากับ  $10.88 \times 10^{-10}$  เมตร

ข้อที่น่าสังเกตก็คือ เมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $\infty C$  กับความเข้มข้นของกรดน้ำส้ม จะได้กราฟลักษณะดังนี้



จะเห็นว่าจุดยอดของกราฟเกิดขึ้นที่ความเข้มข้นของกรดประมาณ 16 เปอร์เซ็นต์ซึ่งในงานวิจัยของ นายเทศจำนงค์ยังไม่มีผลการอธิบายปรากฏการณ์อันนี้แต่ผู้วิจัยได้ตั้งข้อสังเกตไว้ในวิทยานิพนธ์

ปรากฏว่าทั้งงานของ นางสาวศิริรัตน์ และ ของนายเทศจำนงค์ ยังไม่ได้นำเอา

โครงสร้างและคุณสมบัติของกรณน้ำส้มมาพิจารณา ทั้งนี้เพราะผู้วิจัยทั้งสองได้ทดลองไว้ในการ  
 รายงานแล้วว่าในงานนั้นๆ ได้ถือว่ากรณน้ำส้มเป็นตัวทำลายและไม่มีส่วนในปฏิกิริยาใดๆของ  
 เกลือ เช่น การทำให้เกิดไอออนคู่ของเกลือแคลเซียมและแมกนีเซียมซึ่งตามข้อเท็จจริงแล้ว  
 ได้มีผู้ศึกษาโครงสร้างของกรณน้ำส้มและพบว่ามีการ เกิดพันธะไฮโดรเจนในลักษณะของ โมโน-  
 เมอร์ (monomer) ไดเมอร์ (dimer) ไตรเมอร์ (trimer) ฯลฯ ซึ่งน่าจะมีผลต่อคุณสมบัติ  
 ต่างๆ ของระบบที่ศึกษาม้างไม่มากนักหรือในทางกลับกันเกลือแคลเซียมและเกลือ  
 แมกนีเซียมอาจจะมีผลทำให้โครงสร้างและคุณสมบัติของกรณน้ำส้มเปลี่ยนไป ซึ่งการเปลี่ยนแปลง  
 นี้จะมีผลต่อระบบที่ศึกษามากหรือน้อยแค่ไหนก็ยังไม่มีการวิจัย

กล่าวโดยสรุปจะเห็นได้ว่าการวิจัยที่ได้ทำมาแล้วส่วนใหญ่ จะมุ่งศึกษาพฤติกรรม  
 ของตัวถูกละลายมากกว่าตัวทำละลาย ถ้าหากได้ศึกษาทั้งสองอย่างแล้วก็น่าจะทำให้ความรู้  
 เกี่ยวกับระบบที่ศึกษาสมบูรณ์มากขึ้น ฉะนั้นเพื่อให้งานวิจัยที่ใช้กรณน้ำส้มเป็นตัวทำลาย  
 มีความสมบูรณ์มากขึ้นจึงควรจะต้องมีการศึกษากรณน้ำส้มให้ละเอียดและกว้างขวางด้วย

ด้วยเหตุผลดังกล่าวงานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาคุณสมบัติทาง โมเลกุลและทาง ไฟฟ้า  
 ของกรณน้ำส้มเมื่อมีความเข้มข้นต่างๆกัน ในการนี้จำเป็นต้องเริ่มจากการทำให้กรณน้ำส้ม  
 บริสุทธิ์ปราศจากสิ่งเจือปน เช่น น้ำ กรดฟอร์มิก เป็นต้น และเนื่องจากคุณสมบัติที่ศึกษา  
 ขึ้นอยู่กับสารละลายมีกรรค่าไรและมีน้ำเท่าไร จึงต้องหาวิธีการควบคุมการเตรียม  
 สารละลายของกรณน้ำส้มให้มีความเข้มข้นแน่นอนและสม่ำเสมอตลอดเวลา สำหรับกรณ  
 น้ำส้มการควบคุมไม่ใช่ของง่ายเพราะกรณน้ำส้มเป็นสารที่มีความดันไอสูงจึงระเหยได้ง่าย  
 แม้แต่ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อนำเอาการวัดความหนาแน่นมาใช้เป็นวิธีควบคุมปริมาณของกรณใน  
 การเตรียมแต่ละครั้งก็ประสบปัญหาในเรื่องการ เปลี่ยนปริมาตร เมื่อเติมน้ำลงไปใกรรคเพราะ  
 เกิดเป็นสารละลายประเภทของผสมจริง (real mixture) ฉะนั้นการทดลองในช่วงการ  
 เตรียมสารละลายของกรณน้ำส้มจึงประกอบด้วย การทำให้บริสุทธิ์ การวัดความหนาแน่น  
 การวัดปริมาตรที่เปลี่ยนเมื่อกรณผสมกับน้ำและการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของกรณน้ำส้ม  
 โดยใช้สารละลายมาตรฐานของ โซเดียมไฮดรอกไซด์

นอกจากนี้ยังได้นำเอาการศึกษาดัชนีหักเหของกรณน้ำส้มผสมน้ำมาใช้เพื่อควบคุม

เปอร์เซ็นต์ขององค์ประกอบและพิจารณาว่ากรคน้ำผสมผสมน้ำที่มีความเข้มข้นต่างกันแต่ความหนาแน่นเท่ากันจะมีค่าดัชนีหักเหเท่ากันหรือไม่ซึ่งนำไปสู่การอภิปรายถึงโครงสร้างภายในของกรคน้ำผสมผสมน้ำนอกจากนี้ยังสามารถนำข้อมูลไปคำนวณค่าอื่น ๆ ได้อีก

เมื่อเตรียมสารละลายของกรคน้ำผสมได้แล้วก็นำมาศึกษาคุณสมบัติที่สำคัญๆ แก่การที่จะทำให้เกิดความเข้าใจเกี่ยวกับกรคน้ำผสมมากขึ้น ได้แก่

- คุณสมบัติการนำไฟฟ้าที่ความเข้มข้นต่างๆของกรคน้ำผสม จะให้เห็นแนวโน้มของการนำไฟฟ้าของกรคน้ำผสมเมื่อมีน้ำผสมอยู่ด้วยเปอร์เซ็นต์ต่างๆกัน

- ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ซึ่งเป็นค่าที่มีปัญหาเกิดขึ้นกับงานวิจัยที่ผ่านมาเป็นอย่างมากซึ่งจะกล่าวถึงการที่ความเข้มข้นต่างๆ ของกรคน้ำผสมผสมน้ำตั้งแต่ 0-100 เปอร์เซ็นต์

จริงอยู่การศึกษาคุณสมบัติต่างๆ ของกรคน้ำผสมที่กล่าวข้างต้นนี้มีส่วนอยู่มากในการช่วยให้มีความรู้เกี่ยวกับกรคน้ำผสมหรือสาร เคมีอื่นๆ ที่มีลักษณะโครงสร้างคล้ายกันมากขึ้นและยังสามารถจะนำไปแก้ปัญหาคือให้ค่าขอบบางอย่างในงานวิจัยที่ผ่านมาแล้วได้ แต่ก็ยังจำเป็นต้องนำเอาคุณสมบัติอื่นๆมาพิจารณาประกอบด้วยเพื่อทำให้เกิดความเข้าใจในปัญหาคงกล่าวอย่างชัดเจนยิ่งขึ้นแก่คุณสมบัติเหล่านั้นมีผู้ทำการศึกษาไว้มากแล้ว ในการวิจัยครั้งนี้จึงจะไม่นำมาศึกษามากแต่จะขอกกล่าวถึงพอเป็นสังเขปดังนี้

เดวิส ( Davis ) และ โจนส์ ( Jones ) (6) ได้ศึกษาความหนืด ( viscosity ) ของกรคน้ำผสมผสมน้ำที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่ 25 และ 15 องศาเซลเซียส เมื่อนำผลการทดลองมาเขียนกราฟระหว่างความหนืดกับความเข้มข้นของกรคน้ำผสม กราฟที่ได้จะไม่เป็นเส้นตรง โดยจะมีจุดโค้งสูงสุด(ความหนืดสูงสุด) อยู่ที่ความเข้มข้นของกรคน้ำผสมประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์ โดยปริมาตรทั้งสองอุณหภูมิ

ไลต์แมน ( Leitman ) และ ยูโอดิน ( Uichodin ) (7) ได้ศึกษาการรวมตัวของโมเลกุล ( molecular association ) ในกรคน้ำผสมผสมน้ำ โดยใช้รามาน สเปกโตรสโกปี ( raman spectroscopy ) พบว่าการรวมตัว ( associate ) เกิดตรงตำแหน่งหมู่คาร์โบ-



