

บทที่ 2

บทนำ

2.1 แผ่นเยื่อแลกเปลี่ยนไอออน

แผ่นเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนมีทั้งในธรรมชาติ และที่มนุษย์สังเคราะห์ขึ้น ในธรรมชาติจะพบในสิ่งมีชีวิต เช่น เซลล์เมมเบรน (cell membrane) เป็นต้น แผ่นเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนที่สังเคราะห์ขึ้น จะเป็นร่างแหโพลีเมอร์มีกลุ่มประจุบวกหรือลบ ติดอยู่ เพื่อที่จะเลือกให้มีการขนส่งไอออนบวกหรือไอออนลบผ่านแผ่น เยื่อนี้ไปได้

เพื่อให้เข้าใจถึงปรากฏการณ์ขนส่งในแผ่นเยื่อแลกเปลี่ยนไอออน [7] จะสมมติว่าของเหลวผสมสองชนิด ที่มีความแตกต่างกันถูกกันโดยผนังพรุน (porous wall) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนใหญ่มา ๆ เมื่อเทียบกับขนาดของอนุภาคต่าง ๆ ในของผสม ในกรณีนี้หน้าที่หลักของผนังพรุนคือ ป้องกันการผสมกันของของเหลวทั้งสองข้างโดยการพา (convection) แต่สามารถผสมกันโดยการแพร่ (diffusion) ได้ ดังนั้นแผ่นเยื่อนี้ จึงเป็นรอยต่อของของเหลว แต่ถ้าทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีขนาดเล็กลงการแพร่ของอนุภาคที่ใหญ่ ๆ ก็จะยากขึ้น แต่การแพร่ของอนุภาคเล็ก ๆ เกิดขึ้นได้ ดังนั้นแผ่นเยื่อในกรณีนี้ จะเป็นเสมือนตัวเลือกการขนส่ง ตามขนาดใหญ่เล็กของอนุภาค หากเราสมมติว่า ที่ผิวหน้าภายในรูพรุนมีประจุไฟฟ้าลบ ประจุไฟฟ้าลบที่จะดึงดูดไอออนบวกจากสารละลายหรือผลึกไอออนลบไม่ให้เข้าไปในรูพรุน ทำให้ประจุบวกค่อย ๆ แลกเปลี่ยนและผ่านรูพรุนไปได้ ถ้าเราสมมติว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน มีขนาดพอ ๆ กับขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของไอออน และอนุภาคที่ผิวของรูพรุนมีประจุลบอย่างเดี๋ยวก้อนหมด เราก็จะเรียกแผ่นเยื่อนี้ว่า "แผ่นเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนบวก" (cation exchange membrane) แผ่นเยื่อนี้จะนำไฟฟ้าโดยการเคลื่อนที่ของไอออนบวก ในทำนองเดียวกันหากมีแผ่นเยื่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนขนาดพอ ๆ กับเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค และอนุภาคที่ผิวของรูพรุนมีประจุบวกเราเรียกว่า "แผ่นเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนลบ"

(anion exchange membrane) ซึ่งนำไฟฟ้าโดยการเคลื่อนที่ของไอออนลบ

จากการที่ต้องการศึกษาปรากฏการณ์ขนส่งผ่านแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนจึงได้มีการสังเคราะห์แผ่นเยื่อดังกล่าวโดยวิธีการต่าง ๆ มากมาย และได้พัฒนามาจนถึงปัจจุบัน แผ่นแลกเปลี่ยนที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถแบ่งตามลักษณะโครงสร้างได้ 3 ชนิด [8] คือ

2.1.1 แบบคอลลอยดัล (colloidal) เป็นแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่ประกอบด้วยคอลลอยดัลของสารแลกเปลี่ยนไอออนอยู่ระหว่างแผ่นโพลีเมอร์เจือย สร้างขึ้นได้ง่ายแต่อายุการใช้งานสั้นเป็นแบบที่ใช้ในยุคแรก ๆ ของการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการและปรากฏการณ์ขนส่ง

2.1.2 แบบเอกพันธ์ (homogeneous) เป็นแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่มีองค์ประกอบเป็นสารแลกเปลี่ยนไอออนที่ต่อเนื่องกันตลอดทั้งโครงสร้าง มีลักษณะโปร่งแสงเปราะ แตกร้าวง่าย และใช้ในการวิจัยวิทยาศาสตร์เป็นส่วนใหญ่

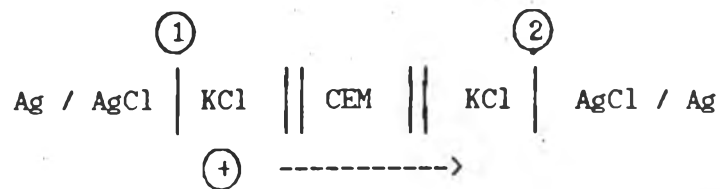
2.1.3 แบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous) เป็นแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่ประกอบด้วย ส่วนผสมคอลลอยดัลของสารแลกเปลี่ยนไอออนกับโพลีเมอร์เจือย เคลือบบนผ้าใบ เพื่อให้แข็งแรงขึ้น แต่ทำให้คุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนไม่ดีพอ และควบคุมลักษณะโครงสร้างของโพลีเมอร์ได้ยากขึ้น

ในการวิจัยครั้งนี้ใช้แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนชนิดเอกพันธ์ และเป็นชนิดยอมให้ไอออนบวกผ่านได้ คือแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกนั่นเอง

2.2 ขี้ไฟฟ้าเงิน-เงินคลอไรด์

ขี้ไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกันได้ และขนส่งอิเล็กตรอนเข้าออกจากวงจรภายนอก ขี้ไฟฟ้านี้แบ่งเป็น 3 แบบ [9,10] ได้แก่ แบบที่หนึ่งเป็นโลหะที่ผันกลับได้กับไอออนของมัน แบบที่สอง ประกอบด้วยโลหะที่เคลือบด้วยสารที่มีโลหะนั้นเป็นองค์ประกอบ และอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีไอออนลบชนิดเดียวกับของสารประกอบ แบบที่สามเป็นตัวนำโลหะที่สัมพันธ์อยู่กับแก๊สที่สอดคล้องกัน โดยในสารละลายจะมีไอออนของแก๊สนั้นอยู่ด้วย

ในการวิจัยนี้ใช้ขี้ไฟฟ้า เงิน-เงินคลอไรด์ซึ่งจัดอยู่ในแบบที่สอง เนื่องจากมีขนาดกระทัดรัด สามารถใช้งานได้ง่าย และสามารถผันกลับได้กับไอออนของคลอรีน ทำให้สะดวกในการคำนวณและการทดลอง ดังตัวอย่างแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวก ในสารละลายโพตัสเซียมคลอไรด์ โดยใช้ขี้ไฟฟ้า เงิน-เงินคลอไรด์ต่อไปนี้



ให้แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนมีค่าทรานสปอร์ต 넘เบอร์ (transport number) ของ K^+ ไอออนเป็น t_+ ค่าทรานสปอร์ต 넘เบอร์ของ Cl^- ไอออนเป็น t_- และประจุบวกเคลื่อนที่จากด้าน $\textcircled{1}$ ไปยังด้าน $\textcircled{2}$ ดังนั้นเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ (Faraday) จะมี K^+ ไอออนเคลื่อนที่ผ่านแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนจากด้าน $\textcircled{1}$ ไปยังด้าน $\textcircled{2}$ เท่ากับ t_+ โมล และในขณะเดียวกันจะมี Cl^- ไอออนเคลื่อนที่จากด้าน $\textcircled{2}$ มายังด้าน $\textcircled{1}$ เท่ากับ t_- โมล โดยที่ $t_+ + t_- = 1$

เมื่อพิจารณาเฉพาะในสารละลายด้าน ① จะเห็นว่ามี Cl^- ไอออนเพิ่มขึ้น t_- โมล โดยการขนส่งผ่านแผ่นเชื้อแลกเปลี่ยนไอออน แต่จะมี Cl^- ไอออนก็จะหายไป 1 โมล เนื่องจากการรวมตัวของ Cl^- ไอออนกับ Ag^+ ไอออนกลายเป็น $AgCl$ ดังนั้น Cl^- ไอออนจะหายไปจริง ๆ เท่ากับ $1 - t_-$ โมล ซึ่งเท่ากับ t_+ โมล และ K^+ ที่ผ่านจากด้าน ① ไปยังด้าน ② เป็นจำนวน t_+ โมลด้วย ดังนั้นจึงเปรียบเสมือนว่า KCl ด้าน ① หายไป t_+ โมล

ในทางตรงข้าม เมื่อพิจารณาเฉพาะในสารละลายด้าน ② จะเห็นว่ามี Cl^- ไอออนลดลง t_- โมล โดยการขนส่งผ่านแผ่นเชื้อแลกเปลี่ยนไอออน แต่จะมี Cl^- ไอออนเพิ่มขึ้น 1 โมล จากการแตกตัวของ $AgCl$ เป็น Ag^+ กับ Cl^- ไอออน ดังนั้น Cl^- ไอออนในด้าน ② นี้จะเพิ่มขึ้นเป็น $1 - t_-$ โมล เท่ากับ t_+ โมล และมี K^+ ไอออนเพิ่มขึ้น t_+ โมลด้วย ดังนั้นจึงเสมือนมี KCl เพิ่มขึ้นทางด้าน ② นี้ t_+ โมล

ดังนั้นจึงคล้ายกับว่า KCl จำนวน t_+ โมล เคลื่อนที่ผ่านแผ่นเชื้อแลกเปลี่ยนไอออนบวกนี้จากด้าน ① ไปยังด้าน ② เมื่อมีการผ่านกระแสไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ หรืออาจกล่าวได้ว่า ทรานเฟอร์เรนซ์ 넘เบอร์ (transference number) ของ KCl (t_{KCl}) เท่ากับทรานสปอร์ต 넘เบอร์ของไอออนบวก ซึ่งทำให้สามารถศึกษากระบวนการขนส่งโดยพิจารณาเฉพาะองค์ประกอบที่เป็นกลางได้

2.3 ทฤษฎีที่อธิบายศักยภาพของแผ่นเชื้อ

ทฤษฎีที่อธิบายศักยภาพของแผ่นเชื้อนั้น มีอยู่หลายทฤษฎีซึ่งสามารถแบ่งตามทฤษฎีพื้นฐานที่ใช้ได้เป็นกลุ่มใหญ่ ๆ ได้ 3 กลุ่ม [12] คือ

2.3.1 ทฤษฎีที่ใช้สมการเนอส์ต-แพลงค์ (Nernst-Planck flux equation) ซึ่งเป็นเอกอุณหพลศาสตร์แบบฉบับ (classical thermodynamics) ทฤษฎีกลุ่มนี้มีข้อจำกัดใช้อธิบายได้เฉพาะในระบบไอโซเทอร์มอล (isothermal system)

2.3.2 ทฤษฎีที่นำอุณหพลศาสตร์แบบผันกลับไม่ได้ (irreversible thermodynamics) มาประยุกต์ใช้ ทฤษฎีในกลุ่มนี้จะทำให้เข้าใจกระบวนการขนส่งได้ดี และอธิบายระบบที่เป็นแบบนอนไอโซเทอร์มอลได้

2.3.2 ทฤษฎีที่พิจารณาอัตราเร็วของกระบวนการ (theory of rate process) ทฤษฎีกลุ่มนี้มีพารามิเตอร์ของแผ่นเยื่อที่ไม่รู้ค่าอยู่มาก จึงเป็นข้อจำกัดในการประยุกต์ใช้

ดังนั้นในการศึกษาศักย์ไฟฟ้าของแผ่นเยื่อเชิงเทอร์มอล ซึ่งเป็นระบบแบบนอนไอโซเทอร์มอล เราจึงใช้ทฤษฎีในกลุ่มที่นำอุณหพลศาสตร์แบบผันกลับไม่ได้มาประยุกต์ใช้ คือทฤษฎีในกลุ่มที่สองนั่นเอง

2.4 ทฤษฎีอุณหพลศาสตร์แบบผันกลับไม่ได้ (irreversible thermodynamics)

อุณหพลศาสตร์แบบผันกลับไม่ได้ ขยายความมาจากอุณหพลศาสตร์แบบฉบับภายใต้เงื่อนไขความไม่สมดุล (nonequilibrium) และพิจารณาปริมาณต่าง ๆ ที่วัดได้ เช่น พลิกซ์ของมวล หรือของประจุ ในสมการเชิงตรรกปรากฏการณ์ (phenomenological equation) [7]

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (entropy) ทั้งหมด (dS) เกิดจากผลรวมการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อม (dS_e) และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบ (dS_s) ดังนี้

$$dS = dS_e + dS_s$$

ซึ่ง $dS_s = 0$ ในระบบที่ผันกลับได้

$dS_s > 0$ ในระบบที่ผันกลับไม่ได้

ถ้าให้ θ แทนการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรและหนึ่งหน่วยเวลา

T แทนอุณหภูมิ

$T\theta$ จะหมายถึง พลังงานที่สูญหายไปต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรต่อหนึ่งหน่วยเวลา (dissipated energy per unit volume per unit time) ซึ่งจะมีความสัมพันธ์ ดังนี้

$$T\theta = -\nabla \ln T (dq/dt) - \nabla \psi (dQ/dt) - T \sum_i \nabla (\mu_i/T) (dn_i/dt) \quad \text{---(2.4.1)}$$

ซึ่งสมการที่ (2.4.1) แสดงให้เห็นตัวอย่างกรณีเฉพาะที่มีการขนส่ง ความร้อน ประจุ และมวล พบว่า $T\theta$ ประกอบด้วยสามเทอม ซึ่งแต่ละเทอมเป็นผลคูณของสองเทอมย่อยคือ เทอมแรกได้แก่ $\nabla \ln T$, $\nabla \psi$, $T \nabla (\mu_i/T)$ เป็นแรงผลักดันให้เกิดกระบวนการขนส่ง ความร้อน ประจุ หรือมวล เทอมที่สองได้แก่ dq/dt , dQ/dt , dn_i/dt เป็นอัตราการไหลต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่หน้าตัดหรือฟลักซ์นั่นเอง ดังนี้

$$T\theta = (\text{แรง}) \times (\text{ฟลักซ์}) \quad \text{---(2.4.2)}$$

การอธิบายอุณหพลศาสตร์แบบผันกลับไม่ได้ ในเทอมของการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี หรือพลังงานที่สูญหาย (ซึ่งต่างจากอุณหพลศาสตร์แบบฉบับ) เท่าที่กล่าวมาจะมีปริมาณที่วัดได้จากกระบวนการเพียงเล็กน้อย และพลังงานที่สูญหายจะหาได้เมื่อทราบค่าของแรงและฟลักซ์แล้วเท่านั้น ดังนั้นจึงมีการตั้งสัจพจน์ 3 ข้อ ของอุณหพลศาสตร์แบบผันกลับไม่ได้ (the postulates of irreversible thermodynamics) ซึ่งทำให้มีปริมาณที่สามารถวัดได้มากขึ้น สัจพจน์ 3 ข้อของอุณหพลศาสตร์แบบผันกลับไม่ได้มีดังต่อไปนี้คือ

2.4.1 ถ้าเราแบ่งระบบที่ผันกลับไม่ได้ออกเป็นปริมาตรเล็ก ๆ แล้วฟังก์ชันสถานะของอุณหพลศาสตร์ (thermodynamics state function) ก็จะเหมือนในระบบที่เข้าสู่สมดุล

2.4.2 ฟลักซ์ (J_i) จะเป็นฟังก์ชันเอกพันธ์เชิงเส้น (homogeneous linear function) ของแรงต่าง ๆ (X_j)

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad \text{---(2.4.3)}$$

เมื่อ L_{ij} เป็นสัมประสิทธิ์เชิงตรรกปรากฎการณ์ ซึ่งสมมติฐานสองข้อแรกจะไม่เป็นจริงเมื่อความแตกต่างของระบบมีค่ามาก

2.4.3 ฟลักซ์ของแรงจากสมการ (2.4.2) จะไม่ขึ้นแก่กันและกัน เมื่อสัมประสิทธิ์เชิงตรรกปรากฎการณ์ L_{ij} ในสมการ (2.4.3) สอดคล้องตามความสัมพันธ์

$$L_{ij} = L_{ji} \quad \text{เมื่อ } i \neq j \quad \text{---(2.4.4)}$$

ซึ่งเรียกว่าความสัมพันธ์ส่วนกลับของอนซาเกอร์ (Onsager reciprocal relation)

2.5 ทฤษฎีศักย์ไฟฟ้าของแผ่นเยื่อเชิงเทอร์มอล

ในปี ค.ศ 1965 ทาซากะ [6] ได้เสนอทฤษฎีที่นำอุณหพลศาสตร์ในระบบที่ไม่สมดุล มาประยุกต์ใช้กับกระบวนการขนส่งในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ในกรณีที่ไม่มีแรงหนืด (viscous force) ไม่มีความแตกต่างของความดันและคิดว่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านเป็นศูนย์ ได้ค่าเอนโทรปีโปรดักชัน (entropy production ; θ) จากสมการ

$$- T \cdot \theta = J_{\mu} \cdot \text{grad } T + \sum_{i=1, \dots, n} J_i \cdot \text{grad } \tilde{\mu}_i \quad \text{---(2.5.1)}$$

$$\text{เมื่อ} \quad \tilde{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \psi \quad \text{---(2.5.2)}$$

- T = อุณหภูมิ
 J_{Σ} = ฟลักซ์รวมของเอนโทรปีทั้งหมด (total entropy flux)
 J_i = ฟลักซ์สัมบูรณ์ของมวล (absolute mass flux)
 $\tilde{\mu}_i$ = ศักย์ไฟฟ้าเคมี (electro chemical potential)
 μ_i = ศักย์เคมี (chemical potential)
 Z_i = ค่าวาเลนซ์ขององค์ประกอบที่ i (valence of component i)
 F = ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday constant)
 ψ = ศักย์ไฟฟ้า

ตัวสับสคริปต์ (subscript) +, -, 0 หมายถึง ไอออนบวก ไอออนลบ และ โมเลกุลของน้ำตามลำดับ สมการ (2.5.1) เป็นไปตามกฎการอนุรักษ์พลังงาน คือ ผลรวมของการเปลี่ยนแปลงพลังงานมีค่าเป็นศูนย์ สืบเนื่องจาก เทอมของพลังงานที่สูญหาย ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรต่อหนึ่งหน่วยเวลา (dissipated energy per unit volume per unit time) มีเครื่องหมายเป็นลบ มีค่าเท่ากับผลบวกของผลคูณระหว่างแรงและ ฟลักซ์ โดยในกรณีนี้ $\text{grad } T$ เป็นแรงเนื่องจากอุณหภูมิ และ J_{Σ} เป็นฟลักซ์รวมของ เอนโทรปี ส่วน $\text{grad } \tilde{\mu}_i$ เป็นแรงเนื่องจากศักย์ไฟฟ้าเคมี J_i เป็นฟลักซ์ของมวล เทอมที่สองทางด้านขวาของสมการ (2.5.1) เป็นการรวมค่าของแรงคูณกับฟลักซ์ของ ไอออนบวก ไอออนลบ และ โมเลกุลของน้ำตามลำดับ ส่วนสมการ (2.5.2) แสดงให้เห็น ว่า ศักย์ไฟฟ้าเคมี เป็นผลรวมของ ศักย์เคมี และพลังงานไฟฟ้า

เงื่อนไขเริ่มต้นของทฤษฎีแตกต่างจากทฤษฎีก่อนหน้านี้ตรงที่แรง $\text{grad } \tilde{\mu}_i$ ของ เขาเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิขณะที่ทฤษฎีก่อน ๆ คิดว่า $\text{grad } \tilde{\mu}_i$ ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ เช่น ฮิลส์ ซิงส์ ($\text{grad } \tilde{\mu}_i$)_T เป็นเกรเดียนต์ของ $\tilde{\mu}_i$ ที่อุณหภูมิคงที่มาเป็นแรง [3] ส่วนของ ทฤษฎีฟลักซ์และแรงในสมการ (2.5.1) ไม่ได้เป็นอิสระต่อกันทั้งหมด

เนื่องจากการศึกษาศักย์ไฟฟ้าของแผ่นเยื่อเชิงเทอร์มอล เราสนใจพลักซ์ และแรงดันสมการ (2.5.1) ซึ่งมีพลักซ์ J_e และ J_i เราสามารถเขียนพลักซ์ให้อยู่ในรูปของผลรวมของแรงคูณกับสัมประสิทธิ์เชิงตรรกปรากฏการณ์ (phenomenological coefficient) เรียกสมการที่ได้จากปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ว่า สมการเชิงตรรกปรากฏการณ์ (phenomenological equation) เขียนได้ดังนี้

$$- J_e = L_{ee} \Delta T + \sum_j L_{ej} \tilde{\Delta\mu}_j \quad \text{---(2.5.3)}$$

$$- J_i = L_{ie} \Delta T + \sum_j L_{ij} \tilde{\Delta\mu}_j \quad \text{---(2.5.4)}$$

$$\tilde{\Delta\mu}_j = \Delta\mu_j + Z_j F \Delta\psi \quad \text{---(2.5.5)}$$

L_{ed} คือ สัมประสิทธิ์เชิงตรรกปรากฏการณ์ (phenomenological coefficient) ค่านี้ไม่เป็นค่าคงที่สัมบูรณ์ (absolute constant) สำหรับระบบที่เป็นแผ่นเยื่อกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (membrane electrolyte systems) แต่ในทางปฏิบัติถือว่าคงที่ หน่วยของสัมประสิทธิ์เชิงตรรกปรากฏการณ์แต่ละตัวข้างต้นไม่ได้เป็นหน่วยเดียวกัน ขึ้นกับว่าเป็นสัมประสิทธิ์ของแรงชนิดใดซึ่งมีผลไปทำให้เกิดพลักซ์ชนิดใด

Δ แสดงถึงความแตกต่างน้อย ๆ ระหว่างปริมาณทางกายภาพของสารละลายทั้งสองข้างของแผ่นเยื่อแลกเปลี่ยนไอออน

เมื่อเราพิจารณาศักย์ไฟฟ้าของแผ่นเยื่อเชิงเทอร์มอล โดยไม่มีกระแสไฟฟ้าจากภายนอกไหลผ่าน จึงสามารถใช้เงื่อนไขกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านมีค่าเป็นศูนย์ ซึ่งกระแสไฟฟ้าเขียนได้ในรูปของอัตราการผลิตเปลี่ยนแปลงของประจุเทียบกับเวลา ดังสมการ

$$I = \sum_j Z_j F J_j = 0 \quad \text{---(2.5.6)}$$

แทนค่าสมการ (2.5.5) ลงในสมการ (2.5.4) แล้วแทนค่าสมการที่ได้ลงในสมการ (2.5.6)

$$I = \sum_i Z_i F (-L_{i,s} \Delta T - \sum_j L_{ij} \Delta \mu_j) \quad \text{---(2.5.7)}$$

$$0 = - \sum_i Z_i F L_{i,s} \Delta T - \sum_i \sum_j Z_i F L_{ij} \Delta \mu_j \quad \text{---(2.5.8)}$$

$$0 = - \sum_i Z_i F L_{i,s} \Delta T - \sum_i \sum_j Z_i F L_{ij} (\Delta \mu_j + Z_j F \Delta \psi) \quad \text{---(2.5.9)}$$

$$0 = - \sum_i Z_i F L_{i,s} \Delta T - \sum_i \sum_j Z_i F L_{ij} \Delta \mu_j - \sum_i \sum_j Z_i Z_j F^2 L_{ij} \Delta \psi \quad \text{---(2.5.10)}$$

$$- \sum_i \sum_j Z_i Z_j F^2 L_{ij} \Delta \psi = \sum_i Z_i F L_{i,s} \Delta T + \sum_i \sum_j Z_i F L_{ij} \Delta \mu_j \quad \text{---(2.5.11)}$$

จะได้

$$-\Delta \psi = \frac{\sum_i Z_i F L_{i,s} \Delta T + \sum_i \sum_j Z_i F L_{ij} \Delta \mu_j}{\sum_i \sum_j Z_i Z_j F^2 L_{ij}} \quad \text{---(2.5.12)}$$

$$-\Delta \psi = \frac{\sum_i Z_i F L_{i,s} \Delta T}{\sum_i \sum_j Z_i Z_j F^2 L_{ij}} + \frac{\sum_i \sum_j Z_i F L_{ij} \Delta \mu_j}{\sum_i \sum_j Z_i Z_j F^2 L_{ij}} \quad \text{---(2.5.13)}$$

$$-\Delta \psi = \eta \Delta T + \sum_i \tau_i \Delta \mu_i \quad \text{---(2.5.14)}$$

$$\text{เมื่อ } \eta = \frac{\sum_i Z_i L_{i,s}}{\sum_i \sum_j Z_i Z_j L_{ij} F} \quad \text{---(2.5.15)}$$

$$\tau_i = \frac{\sum_j Z_j L_{ij}}{\sum_j Z_j Z_j L_{ij} F} \quad \text{---(2.5.16)}$$

สัมประสิทธิ์ η เรียกว่า สัมประสิทธิ์เพียวเทอร์โมอิเล็กทริกไปเทนเชียล (pure thermoelectric potential coefficient) และ τ_i เรียกว่า "ค่าทรานสปอร์ตัมเบอร์ลดรูปของไอออนชนิดที่ i" (reduced transport number of species i)

ถ้าใช้ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกเกอร์ $L_{ij} = L_{ji}$ มาประมาณ เราจะได้

$$\tau_i = (J_i/I)_{\Delta T=0, \Delta \mu_j=0} \quad \text{---(2.5.17)}$$

$\Delta\psi (1) = \psi$	แผ่นเยื่อแลกเปลี่ยนไอออน	$\Delta\psi (2) = \psi + \Delta\psi$
$\Delta T (1) = T$		$\Delta T (2) = T + \Delta T$
$\Delta\mu (1) = \mu_i$		$\Delta\mu (2) = \mu_i + \Delta\mu_i$
$m_i (1)$		$m_i (2)$

รูปที่ 2.5.1 แผนภาพแสดงระบบของแผ่นเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนที่อยู่ระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์

เมื่อระบบเป็นอย่างที่แสดงดังรูปที่ 2.5.1 [11] ค่าความต่างศักย์เคมีสามารถเขียนได้ 2 เทอม คือเทอมที่ขึ้นกับอุณหภูมิ และเทอมที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ดังสมการ

$$\Delta\mu_i = (\Delta\mu_i)_T - S_i(T)\Delta T \quad \text{---(2.5.18)}$$

โดยที่ [12]

$$S_i(T) = S_i^\circ - R \ln a_i(T) - RT(\partial \ln a_i / \partial T)_T \quad \text{---(2.5.19)}$$

เมื่อ S_i คือ เอนโทรปีส่วนย่อย (partial molar entropy)

S_i° คือ เอนโทรปีส่วนย่อยมาตรฐาน (standard partial molar entropy)

a_i คือ แอคติวิตี (activity)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

แทนค่าสมการ (2.5.18) ลงในสมการ (2.5.14) เราจะได้

$$-\Delta\psi = \eta \Delta T + \sum_i \tau_i \{ (\Delta\mu_i)_{\mathcal{T}} - S_i(T)\Delta T \} \quad \text{---(2.5.20)}$$

$$-\Delta\psi = \eta \Delta T + \sum_i \tau_i (\Delta\mu_i)_{\mathcal{T}} - \sum_i \tau_i S_i(T)\Delta T \quad \text{---(2.5.21)}$$

$$-\Delta\psi = \{ \eta - \sum_i \tau_i S_i(T) \} \Delta T + \sum_i \tau_i (\Delta\mu_i)_{\mathcal{T}} \quad \text{---(2.5.22)}$$

$$-\Delta\psi = \{ \eta - \sum_i \tau_i S_i(T) \} \Delta T + \sum_i \tau_i RT \ln \frac{a_i[m_i(2), T]}{a_i[m_i(1), T]} \quad \text{---(2.5.23)}$$

ซึ่งสมการ (2.5.23) นี้เหมือนสมการ

$$\begin{aligned} -\Delta\psi = & \frac{(2t_+ - 1) RT \ln [a_+(2)]}{F [a_+(1)]} + \frac{(2t_+ - 1) R \Delta T \ln a_+(2)}{F} \\ & + \frac{\tau_0 RT \ln a_0(2)}{a_0(1)} + \tau_0 R \Delta T \ln a_0(2) \\ & + [t_+ (\eta - (S_+^\circ/F + \tau_0 S_0^\circ)) + t_+ (\eta + (S_-^\circ/F - \tau_0 S_0^\circ))] \Delta T \end{aligned} \quad \text{--- (2.5.24)}$$

$$t_i = (ZFJ_i/I)_{\Delta T=0, \Delta\mu=0} \quad \text{--- (2.5.25)}$$

$$\tau_i = (J_i/I)_{\Delta T=0, \Delta\mu=0} \quad \text{--- (2.5.26)}$$

เราเรียกค่า t_+ ว่า ทรานสปอร์นัมเบอร์ ถ้าเป็นกรณีที่แผนเชื่อมแลกเปลี่ยนไอออนเป็นแบบอุดมคติ คือยอมให้เฉพาะไอออนบวกหรือลบอย่างใดอย่างหนึ่งผ่านไปได้นั้น ค่า t_+ จะมีค่าเป็นหนึ่ง

m_+ คือค่าโมลาลิตี (molality) คือความเข้มข้นหน่วยโมลต่อกิโลกรัมของตัวทำละลาย ซึ่งถ้าค่าโมลาลิตีเท่ากับเทอมหลังของสมการ (2.5.23) จะมีค่าเป็นศูนย์ เพราะลอการิทึมของหนึ่ง [13] มีค่าเป็นศูนย์จะได้ค่า $-\Delta\psi/\Delta T$ ดังสมการ

$$-\Delta\psi/\Delta T = \eta - \sum_i \tau_i \{ S_i^\circ - R \ln a_i(T) - RT (\partial \ln a_i / \partial T)_T \} \quad \text{---(2.5.27)}$$

ซึ่งได้ค่าประมาณดังนี้

$$-\Delta\psi/\Delta T \approx \eta - \sum_i \tau_i \{ S_i^\circ - R \ln a_i(T) \} \quad \text{---(2.5.28)}$$

ค่าทรานสปอร์ตเอนโทรปี (transport entropies ; \bar{S}_i) หรือที่เรียกว่าเอนโทรปีของการขนส่ง (the entropy of transport) ซึ่งกำหนดโดย เดอ กรูท (De Groot) และมาซัวร์ (Mazur) อาจกำหนดในเทอมของสัมประสิทธิ์เชิงตรรกปรากฏการณ์

$$L_{12} = \sum_j L_{1j} \bar{S}_j \quad \text{---(2.5.29)}$$

แทนค่าสมการ (2.5.29) ลงในสมการ (2.5.15)

$$\eta = \frac{\sum_j \tau_j Z_j L_{1j} \bar{S}_j}{\sum_i \tau_i Z_i Z_j L_{ij} F} = \sum_i \tau_i \bar{S}_i \quad \text{---(2.5.30)}$$

รวมสมการที่ (2.5.28) กับ สมการ (2.5.30)

$$-\Delta\psi/\Delta T \approx \sum_i \tau_i \bar{S}_i - \sum_i \tau_i \{ S_i^\circ - R \ln a_i(T) \} \quad \text{---(2.5.31)}$$

$$-\Delta\psi/\Delta T \approx \sum_i \tau_i \{ \bar{S}_i - S_i^\circ + R \ln a_i(T) \} \quad \text{---(2.5.32)}$$

ถ้าค่าทรานสพอร์ตสัมเบอร์ของแคตไอออน (counterion) มีค่าเป็นหนึ่ง และ ไม่มีความแตกต่างของความเข้มข้นคร่อมแผ่นเยื่อแลกเปลี่ยนไอออน จากสมการ (2.5.28) หรือ (2.5.32) เราจะได้ว่า [14]

$$-\Delta\psi/\Delta T = (R/ZF) \ln a_+(T) + \alpha_+ \quad \text{---(2.5.33)}$$

สำหรับแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนชนิดยอมให้ไอออนบวกผ่าน

$$+\Delta\psi/\Delta T = (R/ZF) \ln a_-(T) + \alpha_- \quad \text{---(2.5.34)}$$

สำหรับแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนชนิดยอมให้ไอออนลบผ่าน

$$\text{เมื่อ} \quad \alpha_i = \eta - (S_i^\circ/Z_i F) - \tau_0 S_0 \quad \text{---(2.5.35)}$$

$$\alpha_i = (1/Z_i F) (\bar{S}_i - S_i^\circ) + \tau_0 (\bar{S}_0 - S_0) \quad \text{---(2.5.36)}$$

จากสมการ (2.5.33) และ (2.5.34) ความชันของกราฟที่เขียนระหว่าง $+\Delta\psi/\Delta T$ เทียบกับค่าลอการิทึมของค่าแอกติวิตีของแคตไอออน มีค่า R/ZF

แต่ถ้าในกรณีที่ค่าทรานสพอร์ตสัมเบอร์ของแคตไอออน ไม่เป็นหนึ่ง จากสมการ (2.5.24) และจากความสัมพันธ์เอนโทรปีส่วนย่อยเป็นอนุพันธ์ย่อย (partial derivative) ของศักย์เคมีมาตรฐาน μ_i เทียบกับอุณหภูมิ

$$S_i^{\circ} = \partial \mu_i^{\circ} / \partial T \quad \text{---(2.5.37)}$$

ที่ $\Delta T = 0$ แล้วสมการ (2.5.23) จะกลายเป็นสมการในระบบไอโซเทอร์มอล ในสารละลายที่เจือจางมาก ๆ และค่าแอกติวิตีของน้ำใกล้เคียงกับ 1 จะได้

$$\begin{aligned} -\Delta\psi = & (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}(2) + (2t_+ - 1) \frac{R\Delta T}{F} \ln a_{\pm}(2) \\ & + (t_+ \alpha_+ + t_- \alpha_-) \Delta T \end{aligned} \quad \text{---(2.5.38)}$$

ถ้าไม่มีความแตกต่างของแอกติวิตี คร่อมแผ่นเชื้อแลกเปลี่ยนไอออน จะได้

$$-\Delta\psi/\Delta T = 2.303 (2t_+ - 1) (R/ZF) \log a_{\pm}(2) + t_+ \alpha_+ + t_- \alpha_- \quad \text{---(2.5.39)}$$

ดังนั้นถ้าเขียนกราฟของ $(2t_+ - 1)^{-1} \Delta\psi/\Delta T$ เทียบกับ $\log a_{\pm}(2)$ จะ
ได้ความชันเป็น $2.303 (R/ZF)$ [14]