

ตอนที่สอง เคมีไฟฟ้า

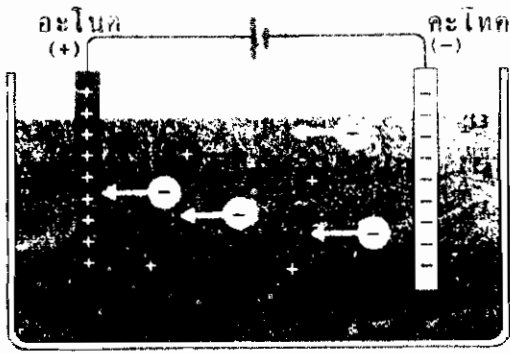
บทที่ 4

การนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์

(The Conductance of Electrolyte)

วิชาเคมีไฟฟ้า (electrochemistry) เป็นแขนงหนึ่งของวิชาเคมีฟิสิกส์ที่จะศึกษาปรากฏการณ์ทางเคมีซึ่งเกี่ยวข้องกับไฟฟ้า ในลักษณะของการเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้า เช่น เซลล์กัลวานิก (galvanic cell) หรือเซลล์โวลตาอิก (voltaic cell) ซึ่งจะกล่าวถึงในบทที่ 6 อีกลักษณะหนึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานเคมี ซึ่งกระบวนการเช่นนี้เรียกว่า อิเล็กโทรลิซิส (electrolysis) จะเกิดขึ้นเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในสารละลาย แล้วทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ในลักษณะเช่นนี้จำเป็นต้องศึกษาคูณสมบัติทางไฟฟ้าของสารละลายด้วย สารละลายที่นำไฟฟ้าได้นี้เรียกว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดในบทนี้และบทที่ 5 เครื่องมือที่ใช้ในขบวนการอิเล็กโทรลิซิส เรียก เซลล์ไฟฟ้า (electrolytic cell)

โดยทั่วไปสารที่เป็นของแข็งและของเหลวซึ่งสามารถนำไฟฟ้าได้นั้น อาจจำแนกได้เป็น 2 ประเภท คือประเภทแรกนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอน ซึ่งเรียกว่าตัวนำอิเล็กตรอนหรือตัวนำโลหะ (electronic conductors หรือ metallic conductors) เมื่อใส่ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางหนึ่ง โดยที่ไอออนบวกจะอยู่ที่เดิม การไหลของอิเล็กตรอนจะไม่ทำให้น้ำสารเปลี่ยนแปลง เพราะว่าอิเล็กตรอนจะพาประจุลบไป ทิศทางของกระแสอิเล็กตรอนจึงตรงกันข้ามกับกระแสบวก (positive current) หรือที่เรียกกันทั่วไปว่า กระแสไฟฟ้า ตัวนำประเภทที่สองเป็นประเภทที่นำไฟฟ้าด้วยอิเล็กโทรไลต์ เรียกว่า ตัวนำอิเล็กโทรไลต์ (electrolytic conductors หรือ electrolytes) ซึ่งแตกต่างจากประเภทแรกตรงที่กระแสถูกนำไปโดยไอออน ไม่ใช่โดยอิเล็กตรอน การที่จะให้กระแสไฟฟ้าผ่านเข้าไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จะต้องมีโลหะหรือแท่งคาร์บอน 2 อันจุ่มอยู่ในสารละลาย เรียกว่า อิเล็กโทรด (electrodes) และต่อเข้ากับแหล่งไฟฟ้าจากภายนอก อิเล็กโทรดที่ต่อกับขั้วบวก เรียก อะโนด อิเล็กโทรดที่ต่อกับขั้วลบ เรียก แคโทด ดูรูป 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงการไหลของอิเล็กตรอน

ถ้าผ่านกระแสไฟฟ้าตรงเข้าไป ไอออนที่มีประจุบวกจะเคลื่อนที่เข้าหาคะโทด เรียกว่า แคตไอออน (cation) หรือไอออนบวก ไอออนที่มีประจุลบจะเคลื่อนที่เข้าหาอะโนด เรียกว่า แอนไอออน (anion) หรือไอออนลบ เมื่อไอออนบวกเคลื่อนที่ถึงคะโทด ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้น โดยที่คะโทดมีอิเล็กตรอนเหลือเพื่อ ไอออนบวกจะรับอิเล็กตรอนจากคะโทด ดังนั้นที่คะโทดจึงเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่รับอิเล็กตรอน เช่นเดียวกันที่อะโนด จะมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากไอออนลบให้แก่อะโนด เพราะฉะนั้นที่อะโนดจึงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือปฏิกิริยาที่ให้อิเล็กตรอน นั่นคือในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสอง และสารละลายจะนำไฟฟ้าไปเรื่อย ๆ ตรวจจับที่เกิดปฏิกิริยาเคมีอยู่ จะเห็นได้ว่าการนำไฟฟ้าจะมีอิเล็กตรอนไหลผ่านเส้นลวดที่ต่ออยู่ภายนอก แต่ภายในสารละลาย การนำไฟฟ้าจะอาศัยการเคลื่อนที่ของไอออนบวกและไอออนลบ

เพื่อให้สับสนในการระบุว่า ขั้วใดเป็นอะโนด ขั้วใดเป็นคะโทด จะต้องพิจารณาจากชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วนั้นเท่านั้น เนื่องจากการระบุขั้วบวกขั้วลบอาจแตกต่างกันไปในเซลล์ที่ต่างกัน เช่นในเซลล์ไฟฟ้า อะโนดเป็นขั้วบวก คะโทดเป็นขั้วลบ แต่ในเซลล์ลวานิก อะโนดเป็นขั้วลบและคะโทดเป็นขั้วบวก เป็นต้น เพราะฉะนั้นให้ถือว่าอะโนดหมายถึงขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน คะโทดหมายถึงขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน

4.1) กฎของโอห์มและหน่วยของไฟฟ้า (Ohm's law and electrical units)

ปริมาณไฟฟ้าที่ไหลไปต่อวินาทีซึ่งก็คือกระแสไฟฟ้า สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับความต้านทานของตัวนำ จากกฎของโอห์ม

$$I = \frac{E}{R} \quad \dots \dots \dots (4.1)$$

เมื่อ I คือกระแสไฟฟ้า R เป็นความต้านทาน และ E เป็นศักย์ไฟฟ้า

ปริมาณไฟฟ้าอาจจะวัดอยู่ในหน่วยของ cgs. เป็น electromagnetic units (emu) ซึ่งอาศัยกฎของแรงดึงดูดแรงผลักรวมของแม่เหล็ก หรือเป็น electrostatic units (esu) ซึ่งคิดจากกฎของคูลอมบ์เป็นแรงระหว่างประจุไฟฟ้าหรืออาจจะเป็นหน่วยสัมบูรณ์ (absolute units) ที่คิดจากหน่วย emu ต่อมามีการกำหนดใหม่เรียกว่า อินเตอร์เนชันแนล (international)

ในระบบสัมบูรณ์กระแสไฟฟ้ามีหน่วยเป็นแอมแปร์ (ampere) ศักย์ไฟฟ้ามีหน่วยเป็นโวลต์ และความต้านทานมีหน่วยเป็นโอห์ม (ohm) หน่วยอินเตอร์เนชันแนล แอมแปร์ คิดจากกระแสที่ผ่านลงไปในการละลายเงินในเดครต แล้วแยกโลหะเงินออกมาได้ 0.001118 กรัมต่อวินาที หน่วยอินเตอร์เนชันแนลโอห์มคิดจากความต้านทานที่ 0°C ของปรอทที่อยู่ในคอลัมน์ (column) ยาว 106.300 ซม. บรรจุปรอทหนัก 14.4521 กรัม จาก 2 หน่วยนี้หาหน่วยอินเตอร์เนชันแนลโวลต์ตามกฎของโอห์ม

หน่วยของปริมาณไฟฟ้าวัดเป็นคูลอมบ์ (coulomb) 1 คูลอมบ์ เป็นปริมาณของไฟฟ้าที่ผ่านโดยกระแสไฟฟ้า 1 แอมแปร์ในเวลา 1 วินาที เพราะฉะนั้นปริมาณไฟฟ้า Q คูลอมบ์ จะเท่ากับกระแสไฟฟ้า I แอมแปร์ที่ผ่านไปเป็นเวลา t วินาที

$$Q = It \quad \dots\dots\dots (4.2)$$

หน่วยของปริมาณไฟฟ้าที่ใช้กันบ่อย ๆ อีกอันคือ ฟาราเดย์ (faraday, F) โดยที่ 1 F เท่ากับ 96,490 คูลอมบ์

พลังงานไฟฟ้า (W) หมายถึงกระแสไฟฟ้า I ที่ผ่านความต้านทานในเวลา t วินาที มีศักย์ไฟฟ้า E เพราะฉะนั้น

$$W = EIt = EQ \quad \dots\dots\dots (4.3)$$

มีหน่วยเป็นจูล (Joules) เมื่อ

$$\begin{aligned} 1 \text{ จูล} &= 1 \times 10^7 \text{ เอิร์ก (ergs)} \\ &= 0.2390 \text{ แคลอรี (cal)} \end{aligned}$$

หน่วยอีกอย่างหนึ่งคือ วัตต์ (watt) เป็นหน่วยของกำลังไฟฟ้า คิดจากพลังงานต่อวินาที เพราะฉะนั้นจากสมการ (4.3) ถ้า P คือกำลังไฟฟ้า จะได้

$$P = EI = E \frac{Q}{t} \quad \dots\dots\dots (4.4)$$

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบหน่วยของไฟฟ้าในระบบต่าง ๆ

Absolute	International	emu	esu
1 โวลต์	0.999670 โวลต์	1×10^8	1/300
1 แอมแปร์	1.000165 แอมแปร์	1×10^{-1}	2.9978×10^9
1 โอห์ม	0.999505 โอห์ม	1×10^9	$1/9 \times 10^{-11}$
1 คูลอมบ์	1.000165 คูลอมบ์	1×10^{-1}	2.9978×10^9
1 วัตต์	0.999835 วัตต์	1×10^7	0.9993×10^7
1 จูล	0.999835 จูล	1×10^7	0.9993×10^7

4.2) กฎของฟาราเดย์เกี่ยวกับอิเล็กโทรลิซิส (Faraday's laws of electrolysis)

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดที่ขั้วไฟฟ้า เมื่อมีกระแสไฟฟ้าผ่านเข้าไปเรียกว่า อิเล็กโทรลิซิส ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดอาจเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันทั่ว ๆ ไป ไม่จำเป็นต้องเป็นการแยกไอออนเสมอไปเช่น อาจจะเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฟอร์รัสไอออน (ferrous ions) ไปเป็นเฟอร์ริกไอออน (ferric ions) ในการศึกษาปรากฏการณ์ของอิเล็กโทรลิซิส ไมเคิล ฟาราเดย์ (Michael Faraday) พบความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับปริมาณสารที่เปลี่ยนแปลงที่ขั้วไฟฟ้า และสรุปเป็นกฎได้ 2 ข้อ คือ

กฎข้อที่ 1 ปริมาณสาร (m) ที่เกิดที่อิเล็กโทรดจะเป็นปริมาณโดยตรงกับปริมาณไฟฟ้า (Q) ที่ผ่านเข้าไปในสารละลาย

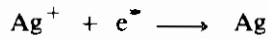
นั่นคือ $m \propto Q$

จากกฎข้อที่ 1 ของฟาราเดย์ ปริมาณไฟฟ้า 1 คูลอมบ์ พบว่าแยกโลหะเงินได้ 0.00111797 กรัม และถ้าจะให้แยกได้ 1 กรัม สมมุทธ์ คือ 107.870 กรัม ต้องใช้ปริมาณไฟฟ้าเท่ากับ $\frac{107.870}{0.00111797} = 96,487$ คูลอมบ์

เขาได้ทดลองกับสารชนิดอื่น ๆ อีก ว่าถ้าใช้ปริมาณไฟฟ้าจำนวนเท่ากันนี้ จะแยกสารอื่น ๆ ออกมาปริมาณเท่าใด ปรากฏว่า ถ้าทดลองกับสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต จะแยกโลหะทองแดงได้ 0.0003293 กรัม ถ้าใช้ปริมาณไฟฟ้า 1 คูลอมบ์ และถ้าจะแยกให้ได้ 1 กรัมสมมุทธ์ คือ $\frac{63.54}{2}$ กรัม จะต้องใช้ปริมาณไฟฟ้าเท่ากับ $\frac{63.54}{2 \times 0.0003293} = 96,500$ คูลอมบ์ จากผลการทดลองนี้สรุปได้เป็นกฎข้อที่ 2

กฎข้อที่ 2 ถ้าผ่านปริมาณไฟฟ้าจำนวนเท่า ๆ กัน ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างชนิด ปริมาณสารที่เกิดแต่ละชนิดที่อิเล็กโทรด จะเป็นปริมาณโดยตรงกับน้ำหนักสมมูลของสารนั้น นั่นคือถ้าผ่านปริมาณไฟฟ้า 96500 คูลอมป์ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดใดก็ตามจะแยกสารออกมาที่อิเล็กโทรด 1 กรัมสมมูลเสมอ

พิจารณาปฏิกิริยารีดักชันข้างล่างนี้ ซึ่งเกิดที่แคโทด



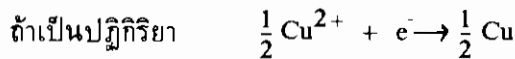
จะเห็นได้ว่า Ag^+ อีออน 1 โมล รับอิเล็กตรอน 1 โมลเปลี่ยนไปเป็นโลหะเงิน 1 โมล ปริมาณไฟฟ้าจากอิเล็กตรอน 1 โมลคิดได้จาก

$$\begin{aligned} \text{อิเล็กตรอน 1 อนุภาคมีประจุ} & \quad 1.602 \times 10^{-19} \text{ คูลอมป์} \\ \text{ถ้าอิเล็กตรอน 1 โมลมีประจุ} & \quad 6.02 \times 10^{23} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ คูลอมป์} \\ & = 96,487 \text{ คูลอมป์} \end{aligned}$$

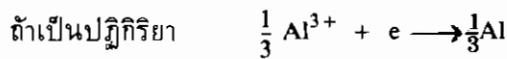
ถ้าให้ปริมาณไฟฟ้าที่แยกเงิน 1 โมลซึ่งเท่ากับ 1 กรัมสมมูลด้วยนี้ มีค่าเท่ากับ 1 ฟาราเดย์ (F) เพราะฉะนั้น 1 F ก็เป็นปริมาณไฟฟ้าจากอิเล็กตรอน 1 โมล

$$F = N_0 e \quad \dots\dots\dots (4.5)$$

เมื่อ N_0 เป็นเลขอวกาโตร และ e เป็นประจุของอิเล็กตรอน



กรณีนี้ อิเล็กตรอน 1 โมลแยกโลหะทองแดงได้ $\frac{1}{2}$ โมลซึ่งเท่ากับ 1 กรัมสมมูล



กรณีนี้อิเล็กตรอน 1 โมล แยกโลหะอลูมิเนียมได้ $\frac{1}{3}$ โมล ซึ่งเท่ากับ 1 กรัมสมมูลเช่นกัน นั่นคือปริมาณไฟฟ้า 1 F จะแยกสารได้ 1 กรัมสมมูล หรือ $\frac{1}{|Z|}$ โมลเสมอ เมื่อ Z เป็นค่าประจุของอีออน

ถ้าผ่านกระแสไฟฟ้า I เข้าไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในเวลา t วินาที แยกสารออกมาได้ m กรัม สมมติว่าสารนี้มีมวลโมเลกุล M และเมื่อเป็นอีออนมีประจุเท่ากับ Z แสดงว่ากรัมสมมูลเท่ากับ $\frac{m|Z|}{M}$

เพราะฉะนั้น $\frac{m|Z|}{M} = \frac{It}{F} \quad \dots\dots\dots (4.6)$

เมื่อ $F = 96,500$ คูลอมป์

ตัวอย่างที่ 4.1 ถ้าผ่านกระแสไฟฟ้า 0.20 แอมแปร์ เข้าไปในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต เป็นเวลา 30 นาที จงคำนวณว่าจะได้โลหะเงินมาเกาะที่แคโทดกี่กรัม

วิธีทำ จากสมการ (4.6) $\frac{m|Z|}{M} = \frac{It}{F}$

แทนค่า $\frac{m}{107.87} = \frac{0.20 \times 30 \times 60}{96500}$

$m = 0.4024$ กรัม

นั่นคือจะมีโลหะเงินมาเกาะที่แคโทด = 0.4024 กรัม

ตัวอย่างที่ 4.2 ถ้าผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในสารละลายกรดซัลฟูริกเจือจางเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้ก๊าซออกซิเจนและไฮโดรเจนออกมา 336 มิลลิลิตร จงคำนวณหากระแสไฟฟ้า

วิธีทำ ถ้าผ่านกระแสไฟฟ้า 1 F หรือ 96500 คูลอมป์ เข้าไปในสารละลายกรดซัลฟูริกเจือจาง จะได้ก๊าซ O_2 และ H_2 อย่างละ 1 กรัมสมมูล คือได้ O_2 8 กรัม H_2 1 กรัม นั่นคือ O_2 $\frac{1}{4}$ โมล H_2 $\frac{1}{2}$ โมล รวม $\frac{3}{4}$ โมล

ปริมาตรก๊าซ 1 โมลที่ S.T.P. เท่ากับ 22.4 ลิตร

ถ้าปริมาตรก๊าซ $\frac{3}{4}$ โมลที่ S.T.P. เท่ากับ $22.4 \times \frac{3}{4}$ ลิตร
= 16.8 ลิตร

เพราะฉะนั้นจะแยกก๊าซ $O_2 + H_2$ 16.8 ลิตรต้องใช้ปริมาณไฟฟ้า 96,500 คูลอมป์

ถ้าก๊าซ $O_2 + H_2$ 0.336 ลิตร ต้องใช้ปริมาณไฟฟ้า $\frac{96,500 \times 0.336}{16.8}$

เวลา 1 ชม. = 3600 วินาที

เพราะฉะนั้นกระแสไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไป = $\frac{96,500 \times 0.336}{16.8 \times 3600}$ แอมแปร์

= 0.536 แอมแปร์

4.3) สภาพนำโมลาร์ (Molar conductivity)

ปกติแล้วความต้านทานของสาร (R) จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความหนา (d) และเป็นสัดส่วนผกผันกับพื้นที่หน้าตัด (A) เพราะฉะนั้น

$$R = \rho \frac{d}{A} \dots \dots \dots (4.7)$$

เมื่อ ρ = ความต้านทานจำเพาะ (specific resistance or resistivity) ซึ่งมีหน่วยเป็น ohm-cm ในระบบ cgs และ ohm-m ในระบบ SI

กรณีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ นิยมวัดส่วนกลับของความต้านทานซึ่งเรียกว่า การนำ (conductance, L) มีหน่วยเป็น Ω^{-1}

$$L = \frac{1}{R} \quad \dots\dots\dots (4.8)$$

ถ้าให้ κ เป็นสภาพนำจำเพาะ (Specific conductivity or conductivity)

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad \dots\dots\dots (4.9)$$

มีหน่วยเป็น $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ในระบบ cgs และ $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ในระบบ SI

จากสมการ (4.8) แทนค่า R จะได้

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{\rho} \left(\frac{A}{l} \right) \\ &= \kappa \left(\frac{A}{l} \right) \quad \dots\dots\dots (4.10) \end{aligned}$$

ค่า $\frac{l}{A}$ นั้น ปกติจะมีค่าคงที่ในเซลล์แต่ละชนิด ใช้สัญลักษณ์ k เรียกว่า ค่าคงที่ของเซลล์ (cell constant)

เพราะฉะนั้นจากสมการ (4.7) และ (4.10) แทนค่า $\frac{l}{A} = k$

$$R = k\rho \quad \dots\dots\dots (4.11)$$

$$\kappa = kL \quad \dots\dots\dots (4.12)$$

พิจารณาสมการ (4.10) จะเห็นได้ว่าค่า κ จะเป็นค่าการนำ (L) ในกรณีที่มีพื้นที่หน้าตัด (A) และความยาว l เป็น 1 แต่เนื่องจากค่า κ และค่า L ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จะขึ้นกับความเข้มข้นด้วย การเปรียบเทียบอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ จึงไม่สัมพันธ์กัน จึงได้กำหนดปริมาณใหม่ขึ้นมาคือสภาพนำโมลาร์ หรือสภาพนำต่อโมล (Molar conductivity, Λ) ซึ่งเป็นค่าสภาพนำ (conductivity) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ใดๆ ที่มีความเข้มข้น $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ พิจารณาในเซลล์ที่อิเล็กโทรดทั้งสองอยู่ห่างกัน 1 เมตร (m) ถ้าความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ $c \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ปริมาตรของสารละลายที่บรรจุ 1 mole เท่ากับ $1/c \text{ m}^3$ ดังนั้นพื้นที่หน้าตัดเท่ากับ $\frac{1}{c} \text{ m}^2$ (เพราะว่า $l = 1 \text{ m}$) จากสมการ (4.10) แทนค่า $L = \Lambda$ เมื่อ $l = 1$ และ $A = \frac{1}{c}$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \left(\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \right) \quad \dots\dots\dots (4.13)$$

ก่อนหน้านี้นี้เคยใช้สภาพนำสมมูลย์หรือสภาพนำต่อสมมูลย์ (equivalent conductivity)

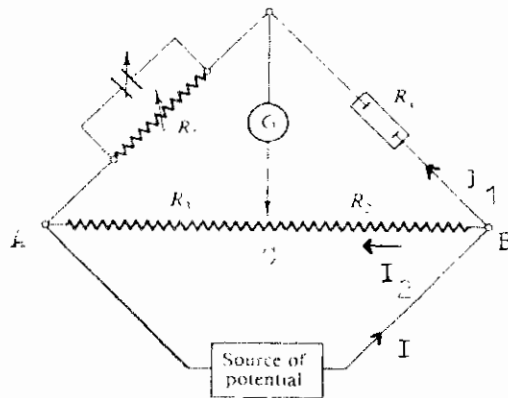
$$\Lambda = \frac{1000\kappa}{c} \left(\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1} \right) \quad \dots\dots\dots (4.14)$$

กรณีนี้ c เป็นความเข้มข้นในหน่วย $\text{equiv} \cdot \text{dm}^{-3}$ และคิดในเซลล์ที่อิเล็กโทรดห่างกัน 1 cm.

ปัจจุบันการกำหนดหน่วยของ κ และ Λ ยังนิยมเป็น $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ และ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ตามลำดับ ดังนั้นการเปลี่ยน Λ จากหน่วย $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ไปเป็น $\Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$ จะต้องหารด้วย 10^4

4.4) การวัดสภาพนำ (Measurement of conductivity)

การจะหาค่า Λ จะใช้วิธีวัดจากค่า κ ให้ได้เสียก่อน ซึ่งโดยทั่ว ๆ ไปมักจะวัดค่าความต้านทานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยเครื่องมือ Wheatstone bridge ดังรูป 4.2



รูปที่ 4.2 แผนภาพ Wheatstone bridge

R_x เป็นค่าความต้านทานของเซลล์ที่ต้องการจะวัด R_1 เป็นค่าความต้านทานมาตรฐานที่ทราบค่าและเปลี่ยนแปลงได้ เราสามารถปรับค่า R_1 จนเข็มกลวงแอมมิเตอร์ ชี้ที่ศูนย์ แสดงว่าความต่างศักย์ระหว่าง R_3 และ R_1 ไม่มี และ R_2 กับ R_x ก็ไม่มีความต่างศักย์เช่นกัน R_2 และ R_3 นั้นวัดได้จากระยะที่สเกลจะชี้บอก (ระยะ AC และ BC)

เมื่อกระแสไฟฟ้า I ไหลไปถึงจุด B จะแยกเป็น I_1 และ I_2 ตามรูป ในสภาพที่ bridge สมดุล จะได้

$$R_x I_1 = R_2 I_2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

และ $R_1 I_1 = R_3 I_2 \quad \dots\dots\dots (2)$

(1) ทารด้วย (2)

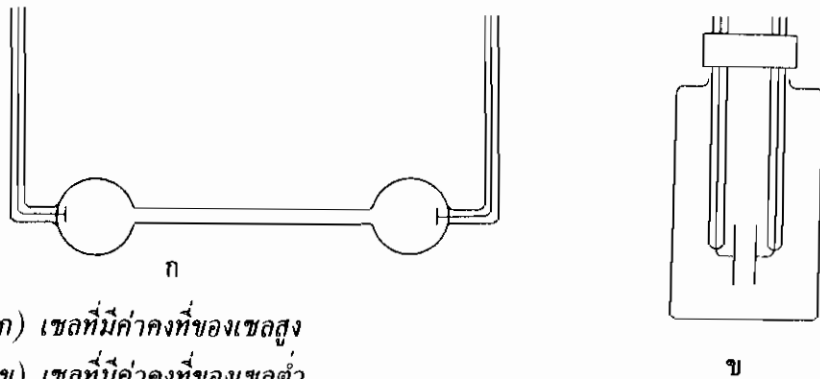
$$\frac{R_x}{R_1} = \frac{R_2}{R_3}$$

$$R_x = R_1 \left(\frac{R_2}{R_3} \right)$$

เพราะฉะนั้นสามารถวัดค่า R_x ได้ กรณีที่กล่าวถึงนี้เป็นกรณีที่ใช้กระแสตรงในการทดลองมักเกิดโพลาไรเซชัน (Polarization) ทำให้ความเข้มข้นที่อิเล็กโทรดเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหานี้ อาจจะใช้กระแสสลับที่มีความถี่ประมาณ 500-2000 รอบต่อวินาที ปฏิกริยาที่อิเล็กโทรดทั้งสอง จะผลัดเปลี่ยนกันเป็นแคโทดและอะโนดตลอดเวลา อาจจะใช้ vibrating tuning fork หรือ vacuum tube oscillator ก็ได้ แต่เนื่องจากกระแสอยู่ในช่วงความถี่ที่หูคนเราจะรับฟังได้ จึงมักใช้ earphones แทนก็่วานอ-มิเตอร์ ถ้าเสียงดังต่ำสุดเมื่อใดแสดงว่า bridge สมดุลแล้ว หลักการคิดก็เหมือนในกระแสตรงทุกประการ

เมื่อได้ค่า R_x แล้ว นำไปหาค่า L จาก $L = \frac{1}{R}$ และจากนี้ หาค่า x ได้จาก $x = kL$ ค่า k คือค่าคงที่ของเซลล์ (คือ $\frac{E}{A}$) หาได้จากการทดลอง โดยใช้สารละลายมาตรฐานที่ทราบค่า x แล้วนำมาวัดหาค่า R ที่ความเข้มข้นต่างๆ แล้วคำนวณหาค่า k ได้ ส่วนมากนิยมใช้สารละลายโปตัสเซียมคลอไรด์ เมื่อได้ k แล้วนำไปแทนค่า หา x ของสารละลายที่ต้องการได้ จากนี้หา Λ ได้เมื่อ $\Lambda = \frac{x}{c}$ โดยที่ทราบความเข้มข้นของสารละลาย

ในการเลือกใช้เซลล์สำหรับวัดการนำไฟฟ้านี้ กรณีที่สภาพนำสูงๆ (high conductivity) ควรเลือกใช้เซลล์ที่มีค่า k (ค่าคงที่ของเซลล์) สูงๆ ตามรูป 4.3 ก และถ้าสารละลายที่มีสภาพนำต่ำ (low conductivity) ควรเลือกใช้เซลล์ที่มีค่า k ต่ำๆ ตามรูป



รูปที่ 4.3 ก) เซลล์ที่มีค่าคงที่ของเซลล์สูง
ข) เซลล์ที่มีค่าคงที่ของเซลล์ต่ำ

ตัวอย่างที่ 4.1 สารละลาย KCl เข้มข้น 0.1 gm. equiv/1000 ml. วัดความต้านทานด้วยเซลล์หนึ่งได้ 3468.9 Ω ค่าสภาพนำจำเพาะเท่ากับ 0.012856 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ และเซลล์นี้นำไปวัดความต้านทานของสารละลายชนิดอื่นเข้มข้น 0.1 N มีค่า 4573.4 Ω ทั้งหมดนี้ทำการทดลองที่ 25°C จงคำนวณหาสภาพนำสมมูลย์ และสภาพนำโมลาร์ของสารละลายชนิดหลัง

วิธีทำ สารละลาย KCl $R = 3468.9 \Omega$, $\kappa = 0.012856 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ เพราะฉะนั้น หา k ได้จาก

$$\begin{aligned} k &= \kappa R = 0.012856 \times 3468.9 \text{ cm}^{-1} \\ &= 44.597 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

สำหรับสารละลายชนิดหลัง หาค่า κ ได้จาก

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{k}{R} = \frac{44.597 \text{ cm}^{-1}}{4573.4 \Omega} \\ &= 0.009751 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

หาสภาพนำสมมูลย์ได้จาก

$$\begin{aligned} \Lambda &= 1000 \frac{\kappa}{c} \\ &= \frac{1000 \times 0.009751}{0.1} \\ &= 97.51 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{equiv}^{-1} \end{aligned}$$

เปลี่ยนเป็นสภาพนำโมลาร์โดยหารด้วย 10^4 เพราะฉะนั้นสภาพนำโมลาร์ $97.51 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$

4.5) การเปลี่ยนแปลงของสภาพนำโมลาร์กับความเข้มข้น (Variation of molar conductivity with concentration)

เนื่องจากสภาพนำโมลาร์ และสภาพนำจำเพาะของสารละลายจะเปลี่ยนแปลงไปตามความเข้มข้น ในกรณีของอิเล็กโทรไลต์แก่ (strong electrolytes) ถ้าความเข้มข้นสูง ๆ สภาพนำจำเพาะจะเพิ่มตามด้วย แต่กรณีของอิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolytes) ถ้าความเข้มข้นเพิ่มขึ้นในช่วงความเข้มข้นต่ำ ค่าสภาพนำจำเพาะจะเพิ่มตามอย่างรวดเร็ว และอัตราการเพิ่มจะลดลงในช่วงความเข้มข้นสูง ๆ การที่ทั้ง 2 กรณี สภาพนำจำเพาะเพิ่มตามความเข้มข้นเพราะว่ามีจำนวนไอออนต่อหน่วยปริมาตรเพิ่มขึ้นนั่นเอง ในอิเล็กโทรไลต์แก่ จำนวนไอออนต่อปริมาตรเพิ่มเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น แต่ในอิเล็กโทรไลต์

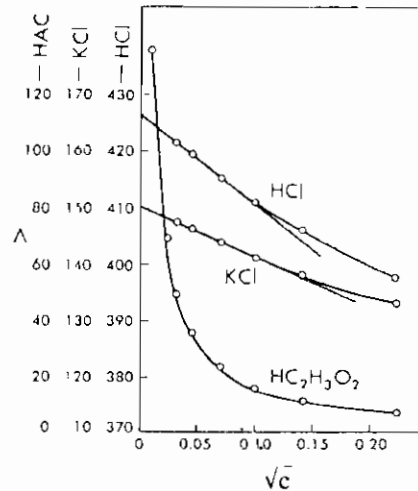
อ่อนการเพิ่มจำนวนไอออนไม่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น เนื่องจากความสามารถในการแตกตัวจะลดลงเมื่อความเข้มข้นสูง ๆ ดังนั้นทำให้สภาพนำจำเพาะเพิ่มรวดเร็วในช่วงความเข้มข้นต่ำและเพิ่มไม่มากนักในช่วงความเข้มข้นสูง ตรงกันข้ามถ้าพิจารณาถึงสภาพนำโมลาร์ หรือสภาพนำสมมูลย์ก็ตาม ทั้ง 2 ค่านี้จะลดลงเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น เหตุผลก็คือ $\Lambda = \frac{\kappa}{c}$ เมื่อความเข้มข้น c มากขึ้น ค่า κ เพิ่มตามแต่เพิ่มในอัตราที่ต่ำกว่า จึงทำให้ค่า Λ ลดลง ดูตาราง 4.1

ตาราง 4.2 สภาพนำสมมูลย์ของอิเล็กโทรไลต์ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ที่ 25°C

C Equiv./ liter	KCl	HCl	AgNO ₃	½ H ₂ SO ₄	½ BaCl ₂	HC ₂ H ₃ O ₂
0.0000	149.86	426.16	133.36	429.6	139.98	390.7
0.0001	—	—	—	—	—	134.7
0.0005	147.81	422.74	131.36	413.1	135.96	67.7
0.001	146.95	421.36	130.51	399.5	134.34	49.2
0.005	143.55	415.80	127.20	364.9	128.02	22.9
0.01	141.27	412.00	124.76	336.4	123.94	16.3
0.02	138.34	407.24	121.41	308.0	119.09	11.6
0.05	133.37	399.09	115.24	272.6	111.48	7.4
0.10	128.96	391.32	109.14	250.8	105.19	—
0.20	123.9	379.6	101.8	234.3	98.6	—
0.50	117.2	359.2	—	222.5	88.8	—
1.00	111.9	332.8	—	—	80.5	—

ความแตกต่างในการวัดค่า Λ ของอิเล็กโทรไลต์แก่กับอิเล็กโทรไลต์อ่อน เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น แสดงให้ดูในรูป 4.4

รูปที่ 4.4 สภาพนำสมมูลย์ ของอิเล็กโทรไลต์แก่และอิเล็กโทรไลต์อ่อนเมื่อความเข้มข้นเปลี่ยนไป



พิจารณาจากรูป 4.4 จะเห็นว่าสำหรับอิเล็กโทรไลต์แก่ การลดความเข้มข้นจะทำให้ค่า Λ เพิ่มขึ้นในลักษณะเป็นเส้นตรง จะมีการเบี่ยงเบนบ้างเล็กน้อยในช่วงความเข้มข้นสูง ๆ จุดที่ Λ มีค่าสูงสุดคือจุดที่ $c = 0$ เรียกว่า สภาพนาโมลาร์หรือสภาพนาสมมูลย์ที่มีความเจือจางเป็นอนันต์ (infinite dilution, Λ_0) สำหรับอิเล็กโทรไลต์อ่อนที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ ค่า Λ จะเพิ่มสูงมากจนไม่ไปจุดตัดแกนตั้ง จึงหาค่า Λ_0 (ที่ความเจือจางเป็นอนันต์) ไม่ได้โดยวิธีนี้ แต่อาจหาได้จากวิธีอื่น ซึ่งจะกล่าวต่อไป

สำหรับอิเล็กโทรไลต์แก่ คอလာสซ์ (Kohlrausch) เป็นคนแรกที่พบความสัมพันธ์ระหว่าง Λ และ \sqrt{c} ในสารละลายเจือจางคือ

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c} \quad \dots\dots\dots (4.15)$$

โดยที่ A เป็นค่าคงที่ เมื่อเขียนกราฟระหว่าง Λ และ \sqrt{c} จะได้ความชันเท่ากับ $-A$ และจุดตัดแกนตั้งเป็น Λ_0 ค่า Λ_0 ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.2 แถวแรก เมื่อ c เป็นศูนย์ สมการ (4.15) ใช้สำหรับอิเล็กโทรไลต์แก่

สำหรับค่า Λ_0 ของอิเล็กโทรไลต์อ่อน เราหาโดยวิธีข้างบนนี้ไม่ได้ เนื่องจากไม่มีจุดตัดแกนตั้งและกราฟไม่เป็นเส้นตรงดังกล่าวมาแล้ว การหาค่า Λ_0 จึงต้องใช้กฎของคอလာสซ์เกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของไอออนที่ไม่ขึ้นต่อกัน (Kohlrausch's law of independent migration) กฎนี้กล่าวว่าที่ความเจือจางเป็นอนันต์ (infinite dilution) การแตกตัวของอิเล็กโทรไลต์จะสมบูรณ์และไม่มีแรงดึงดูดระหว่างไอออนปรากฏอยู่การเคลื่อนที่ของแต่ละไอออนจึงเป็นอิสระ ค่า Λ_0 ของอิเล็กโทรไลต์จะเท่ากับผลบวกของสภาพนาสมมูลย์ของแต่ละไอออนในอิเล็กโทรไลต์นั้น (ใช้สัญลักษณ์ λ^0) ณ ที่อุณหภูมิและตัวทำละลายเดียวกัน ผลการทดลองที่สนับสนุนกฎนี้คือ ผลต่างระหว่างค่า Λ_0 ของอิเล็กโทรไลต์ต่างชนิดที่มีไอออนร่วม (common ion) แต่ละคู่จะมีค่าคงที่ ดังแสดงให้ดูในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความแตกต่างระหว่าง Λ_0 ของคู่อิเล็กโทรไลต์ที่มีไอออนร่วมตามกฎของคอလာสซ์

อิเล็กโทรไลต์	Λ_0 (25°C)	ความแตกต่าง	อิเล็กโทรไลต์	Λ_0 (25°C)	ความแตกต่าง
KCl	149.9	} 34.9	HCl	426.2	} 4.9
LiCl	115.0		HNO ₃	421.3	
KNO ₃	145.0	} 34.9	KCl	149.9	} 4.9
LiNO ₃	110.1		KNO ₃	145.0	
KOH	271.5	} 34.8	LiCl	115.0	} 4.9
LiOH	236.7		LiNO ₃	110.1	

ผลจากตารางนี้จะเห็นได้ว่าค่า λ^0 ของแต่ละไอออนมีค่าคงที่ ที่อุณหภูมิหนึ่ง เช่น K^+ ไอออนกับ Li^+ ไอออน การเปลี่ยนไอออนลบจาก Cl^- เป็น NO_3^- และ OH^- ไอออน ผลต่างก็คงเท่าเดิม แสดงว่าผลต่างนั้นเป็นผลต่างจาก K^+ กับ Li^+ ไอออนเท่านั้น เพราะไอออนลบนั้นเหมือนกันในแต่ละคู่ เพราะฉะนั้นจากกฎนี้เขียนได้เป็น

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad \dots\dots\dots (4.16)$$

เมื่อ λ_+^0 และ λ_-^0 เป็นสภาพนำสมมูลย์ของไอออนที่ความเจือจางเป็นอนันต์ ของไอออนบวกและไอออนลบตามลำดับ จากสมการ (4.16) สามารถใช้ค่า Λ_0 ของอิเล็กโทรไลต์แก่ มหา Λ_0 ของอิเล็กโทรไลต์อ่อนได้ ตัวอย่างเช่น จะหา Λ_0 ของ HAc

$$\begin{aligned} \Lambda_0(\text{HAc}) &= \Lambda_0(\text{NaAc}) + \Lambda_0(\text{HCl}) - \Lambda_0(\text{NaCl}) \quad \dots\dots\dots(1) \\ &= \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{Ac}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 - \lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \\ &= \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Ac}^-}^0 \quad \dots\dots\dots(2) \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้นเราอาจจะใช้ค่า Λ_0 ของอิเล็กโทรไลต์แก่แทนค่าในสมการ (1) เลยได้ หรือถ้าทราบค่า λ_+^0 และ λ_-^0 ของไอออนแต่ละตัวก็สามารถแทนค่าใน (2) ได้เช่นกัน ค่า $\Lambda_0(\text{NaAc})$, $\Lambda_0(\text{HCl})$ และ $\Lambda_0(\text{NaCl})$ เท่ากับ 91.0, 425.0, และ 128.1 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ตามลำดับ แทนค่าใน (1) จะได้

$$\begin{aligned} \Lambda_0(\text{HAc}) &= 91.0 + 425.0 - 128.1 \\ &= 387.9 \quad \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

ค่าสภาพนำสมมูลย์ของแต่ละไอออนที่ความเจือจางเป็นอนันต์ แสดงให้ดูในตารางที่ 4.4 ตารางที่ 4.4 แสดงค่าสภาพนำสมมูลย์ของไอออนที่ความเจือจางเป็นอนันต์

Cations	λ_+^0	Anions	λ_-^0
K^+	73.52	Cl^-	76.34
Na^+	50.11	Br^-	78.4
Li^+	38.69	I^-	76.8
NH_4^+	73.4	NO_3^-	71.44
H^+	349.82	HCO_3^-	44.48
Ag^+	61.92	OH^-	198
Tl^+	74.7	Acetate ⁻	40.9
$\frac{1}{2} Ca^{++}$	59.50	Chloracetate	39.7
$\frac{1}{2} Ba^{++}$	63.64	ClO_4^-	68.0
$\frac{1}{2} Sr^{++}$	59.46	$\frac{1}{2} SO_4^{--}$	79.8
$\frac{1}{2} Mg^{++}$	53.06	$\frac{1}{4} Fe(CN)_6^{--}$	161.0
$\frac{1}{3} La^{+++}$	69.6	$\frac{1}{4} Fe(CN)_6^-$	110.5

ในกรณีที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ที่มีคู่สารวาเลนซ์ 1 ทั้งคู่ (uni-univalent electrolytes) เช่น NaCl, HAc, HCl ไม่มีปัญหาในการหา Λ_0 เนื่องจากสมมูลย์กับโมลมีค่าเท่ากัน การหาสภาพหน้าในหน่วยต่อโมลหรือต่อสมมูลย์ก็มีค่าเท่ากัน การเปรียบเทียบสภาพหน้าทางไฟฟ้าในแต่ละอิเล็กโทรไลต์ก็ไม่มีปัญหา เพราะมักเทียบจำนวนต่ออออนเป็นสำคัญ ก็คือต่อสมมูลย์นั่นเอง แต่กรณีทีอิเล็กโทรไลต์เป็น Na_2SO_4 , MgSO_4 จะต้องเขียนเป็น $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$ และ $\frac{1}{2} \text{MgSO}_4$ ตามลำดับ เนื่องจากต้องเทียบต่ออออน Na^+ มี 2 อออน จึงคูณด้วย $\frac{1}{2}$ ส่วน SO_4^{2-} นั้นค่าจากตารางคิดไว้ $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ อยู่แล้วแทนค่าได้เลย เพราะฉะนั้นเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} \Lambda_0 \left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 \right) &= \lambda_+^0 (\text{Na}^+) + \lambda_-^0 \left(\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} \right) \\ &= 50.11 + 79.8 \\ &= 129.91 \quad \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \\ &= 1.30 \times 10^{-2} \quad \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

ถ้าจะเขียน Λ_0 ของ Na_2SO_4 ต่อโมลจริงๆ จะต้องเป็น

$$\begin{aligned} \Lambda_0 (\text{Na}_2\text{SO}_4) &= \lambda_+^0 (2 \text{Na}^+) + \lambda_-^0 (\text{SO}_4^{2-}) \\ &= 100.22 + 159.6 \\ &= 259.6 \quad \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \\ &= 2.60 \times 10^{-2} \quad \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้นถ้าจะเขียนสภาพหน้าโมลาร์ในรูปของกฎของคอลราซซ์ทั่วๆ ไป จะต้องเขียนเป็น

$$\Lambda_0 (\text{อิเล็กโทรไลต์}) = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad \dots \dots \dots (4.17)$$

โดยที่ ν_+ และ ν_- เป็นจำนวนโมลของอออนบวกและอออนลบตามลำดับ ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของอิเล็กโทรไลต์ 1 โมล

4.6) ทฤษฎีการแตกตัวเป็นอออนของอาร์เรเนียส (The Arrhenius ionization theory)

จากรูป 4.4 จะเห็นได้ว่าในอิเล็กโทรไลต์อ่อน ความสัมพันธ์ระหว่าง Λ กับความเข้มข้น (C) ไม่เป็นเส้นตรง เนื่องจากค่า Λ จะเพิ่มมากกว่าความเข้มข้นต่ำ อาร์เรเนียสอธิบายว่า เป็นเพราะปริมาณการแตกตัวของอิเล็กโทรไลต์ไปเป็นอออนมีมากขึ้น

เนื่องจากมีที่ว่างมากขึ้น เมื่อความเข้มข้นลดลงมาก ๆ ปริมาณไอออนที่แตกตัวมีมากขึ้น การนำไฟฟ้าในอิเล็กโทรไลต์ซึ่งนำโดยไอออนก็จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามจำนวนไอออน ถ้าให้ α เป็นความสามารถของการแตกตัว (degree of dissociation) หมายถึงเศษส่วนของตัวถูกละลายซึ่งแตกตัวเป็นไอออนต่อตัวถูกละลายทั้งหมด เพราะฉะนั้น ค่าสภาพนำโมลาร์ จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความสามารถของการแตกตัว นั่นคือ

$$\Lambda \propto \alpha$$

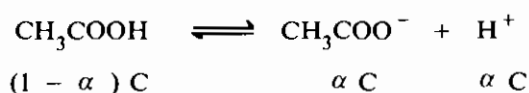
และถ้าเป็นความเจือจางที่อนันต์ ถือว่ามีการแตกตัวสมบูรณ์กำหนดความสามารถของการแตกตัว = 1 และที่จุดนี้ค่าสภาพนำโมลาร์จะเป็น Λ_0 คือที่ความเจือจางเป็นอนันต์เช่นกัน เพราะฉะนั้น

$$\Lambda_0 \propto 1$$

เมื่อนำมาหารกันจะได้

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad \dots\dots\dots (4.17)$$

สมการ (4.17) เป็นทฤษฎีของอาร์เรเนียสซึ่งใช้ได้ดีเฉพาะอิเล็กโทรไลต์อ่อนเท่านั้น ในการหาค่าคงที่ของการแตกตัวของอิเล็กโทรไลต์อ่อน อาจพิจารณาจากการแตกตัวของกรดอะซิติกได้ดังนี้ คือ



$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น ค่าคงที่ของการแตกตัว } K &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ &= \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad \dots\dots\dots (4.18) \end{aligned}$$

กรณีกรดอ่อนถือว่าการแตกตัวน้อยมาก เพราะฉะนั้น $\alpha \ll 1$ จะได้

$$K \simeq \alpha^2 C \quad \dots\dots\dots (4.19)$$

สมการ (4.18) และสมการ (4.19) เป็นกฎความเจือจางของออสท์วาลด์ (Ostwald dilution law) เมื่อนำค่า α จากสมการ (4.17) มาแทนค่าในสมการ (4.18) จะได้

$$K = \frac{C \Lambda^2}{\Lambda_0^2 \left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)} = \frac{C \Lambda^2}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} \quad \dots\dots\dots (4.20)$$

สมการ (4.20) นำไปใช้หาค่าคงที่ของการแตกตัวของอิเล็กโทรไลต์อ่อนทั่ว ๆ ไปได้ และใช้ได้ดีในกรณีสารละลายเจือจางมาก ๆ ถ้าความเข้มข้นสูงขึ้นค่าจะไม่คงที่ พิจารณาจากตารางที่ 4.5 ข้างล่างนี้

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดอะซีติกที่ 25°C

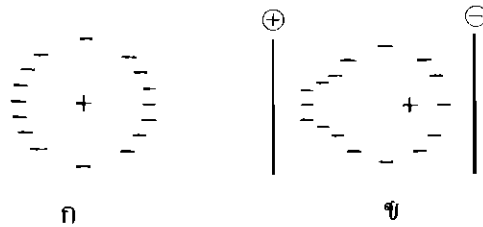
ความเข้มข้น	$K \times 10^5$
0.001	1.851
0.005	1.851
0.010	1.846
0.050	1.771
0.100	1.551

4.7) ทฤษฎีแรงดึงดูดระหว่างไอออน (Interionic attraction theory)

การที่สภาพนำโมลาร์ลดลง เมื่อความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น อาจอธิบายได้ว่าเป็นเพราะความสามารถของการแตกตัวลดลง แต่นำไปอธิบายกับอิเล็กโทรไลต์แก่ไม่ได้ นั่นคือยิ่งสารละลายเจือจางมากขึ้นเท่าไร โอกาสแตกตัวก็มีมากขึ้นเท่านั้น การนำไฟฟ้าของสารละลายนั้นขึ้นกับปัจจัย 2 อย่างคือ จำนวนไอออนและความเร็วของไอออน ในกรณีอิเล็กโทรไลต์แก่ ถือว่าการแตกตัวสมบูรณ์ แม้ความเข้มข้นจะเปลี่ยนไป ถือว่าความสามารถของการแตกตัวเป็นหนึ่งเสมอ ดังนั้นการนำเอาจำนวนไอออนมาอธิบายการลดลงของสภาพนำโมลาร์ เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจึงไม่อาจอธิบายได้ แสดงว่าการลดลงของสภาพนำโมลาร์จะต้องมีผลมาจากการลดลงของความเร็วของไอออนเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น และนี่เป็นพื้นฐานของทฤษฎีแรงดึงดูดระหว่างไอออน (interionic attraction theory) ของการนำไฟฟ้าโดยอิเล็กโทรไลต์ ทฤษฎีนี้ใช้ประยุกต์ได้กับทุก ๆ อิเล็กโทรไลต์ และมีความสำคัญที่สุดกับอิเล็กโทรไลต์แก่ พื้นฐานของทฤษฎีนี้ คือเมื่อสารละลายเจือจาง ไอออนจะอยู่กันห่าง ๆ และมันจะมีผลต่อไอออนอื่น ๆ น้อยมาก แต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ไอออนจะเข้ามาอยู่ใกล้ชิดกันมากขึ้น แรงดึงดูดระหว่างไอออนที่มีประจุตรงกันข้ามจะทำให้ความเร็วของไอออนลดลง และเป็นผลให้สภาพนำโมลาร์ลดลงด้วย

ผู้ที่ศึกษาทฤษฎีนี้ในเชิงปริมาณคือ เดบาย และ ฮักเกิล (Debye and Huckel) ในปี 1923 และออนซาเกอร์ (Onsager) ในปี 1926 โดยมีพื้นฐานจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าเกิดจากไอออนบวกและไอออนลบ ทุก ๆ ไอออนจะถูกล้อมรอบด้วยไอออนที่มีประจุตรงข้าม

ในลักษณะสมมาตร (symmetry) เรียกว่ามีสภาวะไอออนที่สมมาตร (symmetric ionic atmosphere) เมื่อให้ แรงเคลื่อนไฟฟ้าเข้าไปไอออนจะมีการเคลื่อนที่ ไอออนที่มีประจุตรงข้ามซึ่งล้อมรอบอยู่ก็จะเคลื่อนที่ในลักษณะที่ทำให้เสียสมมาตรไป ผลอันนี้จะทำให้การเคลื่อนที่ของไอออนช้าลง เรียกว่า ผลจากความไม่สมมาตร (asymmetry or relaxation effect) รูป 4.5



รูปที่ 4.5 ผลจากความไม่สมมาตร

ก) ยังไม่ให้แรงเคลื่อนไฟฟ้า

ข) ให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าเข้าไป

ปัจจัยอีกชนิดหนึ่งที่ทำให้การเคลื่อนที่ของไอออนช้าลงคือ การไฮเดรต (Hydrate) ของโมเลกุลของน้ำต่อไอออน ทำให้เวลาให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าเข้าไปไอออนจะเคลื่อนที่ช้า เนื่องจากมีโมเลกุลของน้ำไฮเดรตอยู่ด้วย ทำให้เหมือนกับว่า ตัวทำละลายมีความหนืดมากขึ้น จึงเคลื่อนที่ลำบาก กรณีนี้เรียกว่า ผลจาก อีเล็กโตรโฟเรติก (electrophoretic effect)

จากผลทั้งสองกรณี ถ้าคิดว่าการแตกตัวเป็นไอออนสมบูรณ์ และกรณีที่เป็นอิเล็กโตรไลต์แก่แบบ 1-1 อิเล็กโตรไลต์ เช่น KCl จะได้สมการเป็น

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{82.4}{(DT)^{1/2} \eta} + \frac{8.20 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} \Lambda_0 \right] \sqrt{C} \quad \dots \dots \dots (4.21)$$

โดยที่ D เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ของตัวทำละลาย η เป็นความหนืด (viscosity) และ T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์ C เป็นความเข้มข้นในหน่วย โมล/ลิตร หรือ สมมูลย์/ลิตร สมการนี้เรียกว่าสมการออนซาเกอร์ (Onsager equation) ค่า Λ จะลดลงจากค่า Λ_0 เมื่อ C เพิ่มขึ้น เทอมแรกเป็นผลจากอีเล็กโตรโฟเรติก และเทอมที่สองเป็นผลจากความไม่สมมาตร ซึ่งทั้งสองเทอมนี้ เทอมแรกมีค่ามากกว่า ยกเว้นสารละลายของกรด

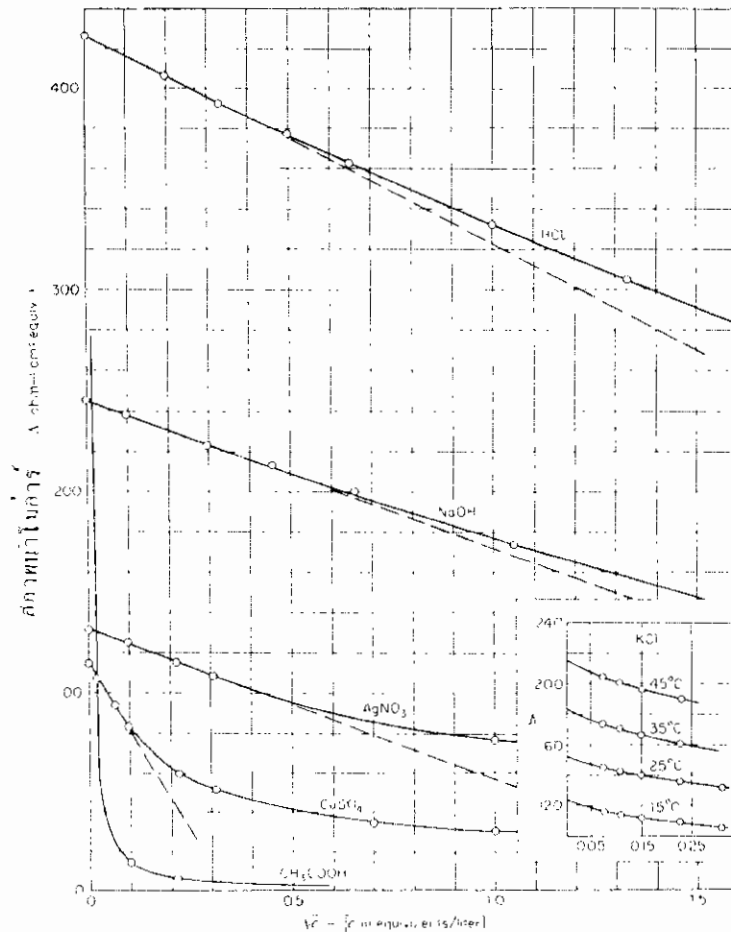
ถ้าให้ A และ B แทน 2 เทอมในสมการ (4.21) ตามลำดับ จะได้เป็น

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B \Lambda_0) \sqrt{C} \quad \dots \dots \dots (4.22)$$

A และ B จะมีค่าคงที่ ที่อุณหภูมิและตัวทำละลายที่กำหนดให้ เช่น น้ำที่ 25°C A เท่ากับ 60.20 B เท่ากับ 0.229 ดังนั้นถ้าอิเล็กโทรไลต์แก๊ชนิด 1-1 อิเล็กโทรไลต์ในน้ำ จะได้สมการเป็น

$$\Lambda = \Lambda_0 - (60.2 + 0.229 \Lambda_0) \sqrt{C} \quad \dots\dots\dots (4.23)$$

ถ้า นำสมการ (4.23) เขียนกราฟระหว่าง Λ กับ \sqrt{C} จะได้กราฟเส้นตรง มีความชัน $60.2 + 0.229 \Lambda_0$ และที่ความเข้มข้นสูงขึ้นจะมีการเบี่ยงเบนออกจากเส้นตรง บ้าง ดูรูป 4.6 จะพบว่า ถ้าเป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อนจะไม่ได้กราฟเส้นตรง ซึ่งจะมีค่า Λ สูงมาก ที่ความเข้มข้นต่ำๆ และมีค่า Λ ต่ำลงมากเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น รูปในกรอบเล็ก แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิให้ดู



รูปที่ 4.6 กราฟระหว่าง Λ กับ \sqrt{C} ที่ 25°C ของอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ ในสารละลายของน้ำ

4.7.1) การแตกตัวไม่สมบูรณ์ (Incomplete Dissociation)

ในกรณีที่มีอิเล็กโทรไลต์อ่อนแตกตัวไม่สมบูรณ์ จะมีเทอมของความสามารถของการแตกตัว, α (degree of dissociation) มาเกี่ยวข้องกับ สมการ (4.22) จะกลายเป็น

$$\Lambda = \alpha [\Lambda_0 - (A + B \Lambda_0) \sqrt{\alpha C}] \quad \dots\dots\dots (4.24)$$

ค่า A , B , และ Λ_0 เป็นค่าที่ทราบ ดังนั้นสามารถคำนวณหาค่า α ที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้ สำหรับอิเล็กโทรไลต์อ่อน เช่น พวกรดหรือเบสอ่อนประเภทอินทรีย์ ค่า α ที่ได้น้อยมาก และเทอม $\sqrt{\alpha C}$ น้อยกว่า 0.01 ส่วนค่า $A + B \Lambda_0$ จะมีค่าอยู่ระหว่าง 80 ถึง 150 ทำให้เทอม $(A + B \Lambda_0) \sqrt{\alpha C}$ มีค่าไม่เกิน 1.5 เมื่อเทียบกับค่าสภาพนำโมลาร์ที่ความเจือจางเป็นอนันต์ Λ_0 ของกรดประมาณ 400 และเบสประมาณ $250 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ค่า $(A + B \Lambda_0) \sqrt{\alpha C}$ ก็มีค่าน้อยมากจนตัดทิ้งได้ สมการ (4.24) จะลดรูปเป็น

$$\Lambda = \alpha \Lambda_0$$

สำหรับอิเล็กโทรไลต์อ่อน ความสามารถในการแตกตัวจะได้เป็น

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad \dots\dots\dots (4.25)$$

ผลอันนี้จะเห็นว่าไปตรงกับสมการ (4.17) ของอาร์เรเนียสที่พูดถึงทฤษฎีของอืออนในตอนต้น ที่สำคัญมากก็คือสมการ (4.25) นี้จะใช้ได้กับอิเล็กโทรไลต์อ่อนเท่านั้น และเป็นค่าประมาณ ถ้าต้องการหาค่าที่แน่นอนมากๆ ต้องใช้สมการ (4.24)

ตัวอย่างที่ 4.2 สภาพนำโมลาร์ (Λ) ของสารละลายกรดอะซีติกเข้มข้น $1.0283 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ มีค่าเท่ากับ $48.15 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ที่ 25°C และค่า $\Lambda_0 = 390.7 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ จงคำนวณหาความสามารถของการแตกตัวโดยใช้สมการ (4.24) เทียบกับสมการ (4.25) กำหนดให้ค่า A และ B สำหรับน้ำที่ 25°C เป็น 60.2 และ 0.229 ตามลำดับ

วิธีทำ ค่า $\sqrt{\alpha C}$ ในสมการ (4.24) ใช้ค่าโดยประมาณจาก $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ ในสมการที่ (4.25)

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น} \quad \alpha &= \frac{48.15}{390.7} \\ &= 0.1232 \end{aligned}$$

แทนค่า α ในสมการ (4.24) จะได้

$$48.15 = \alpha [390.7 - (60.2 + 0.229 \times 390.7 \sqrt{0.1232 \times 1.0283 \times 10^{-3}})]$$

$$\alpha = 0.1238$$

จะเห็นได้ว่าค่า α ที่ได้จากสมการ (4.24) กับ (4.25) ไม่แตกต่างกันมากนัก

4.8) โมบิลิตีของอออน (Ionic mobilities)

ความเร็วของอออนที่เป็นสัดส่วนกับโปเตนเชียลเกรเดียนต์ (potential gradient) ซึ่งหมายถึง แรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ให้เข้าไปหารด้วยระยะห่างของอิเล็กโตรด กรณีที่โปเตนเชียลเกรเดียนต์ มีค่า 1 volt ต่อ cm. ความเร็วนี้เรียกว่า โมบิลิตีของอออน มีหน่วยเป็น $\text{cm}^2 \text{ volt}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$ หรือ $\text{m}^2 \text{ volt}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$

ถ้าให้ v_+ เป็นความเร็วในการเคลื่อนที่ของอออนบวกในสารละลาย มีหน่วยเป็น cm.s^{-1}

z_+ เป็นประจุของอออนบวก

n_+ เป็นจำนวนอออนบวก

เช่นเดียวกันให้ v_- เป็นความเร็วของอออนลบ

z_- เป็นประจุของอออนลบ

และ n_- เป็นจำนวนอออนลบ

เพราะฉะนั้นกระแสไฟฟ้าที่นำไปโดย อออนบวกในเวลา 1 วินาที โดยที่ e เป็นประจุของอิเล็กตรอน จะมีค่าเท่ากับ

$$I_+ = \frac{n_+ v_+ z_+ e}{d} \dots\dots\dots (4.26)$$

และกระแสไฟฟ้าที่นำไปโดยอออนลบในเวลา 1 วินาทีจะมีค่าเท่ากับ

$$I_- = \frac{n_- v_- z_- e}{d} \dots\dots\dots (4.27)$$

จำนวนกระแสไฟฟ้ารวมทั้งหมด คือ $I = I_+ + I_-$ เพราะฉะนั้น

$$I = \frac{(n_+ v_+ z_+ e) + (n_- v_- z_- e)}{d} \dots\dots\dots (4.28)$$

แต่ในสภาพที่สารละลายมีความเป็นกลางทางไฟฟ้า ประจุทั้งหมดของอออนบวกจะต้องเท่ากับประจุทั้งหมดของอออนลบ นั่นคือ

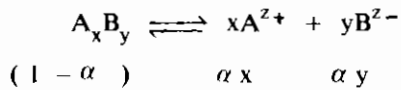
$$n_+ z_+ = n_- z_- \dots\dots\dots (4.29)$$

จากสมการ (4.28) จะได้

$$I = \frac{(n_+ z_+ e v_+) + (n_+ z_+ e v_-)}{d}$$

$$= \frac{n_+ z_+ e (v_+ + v_-)}{d} \dots\dots\dots (4.30)$$

พิจารณาอิเล็กโตรด 2 อันขนานกันและอยู่ห่างกัน d cm. ในสารละลาย 1 โมลของ $A_x B_y$ ให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าเข้าไปเท่ากับ E volts



เมื่อ z_+ และ z_- เป็นประจุของไอออนบวกและลบตามลำดับ α เป็นความสามารถของการแตกตัว

จำนวนไอออนบวกทั้งหมดเท่ากับ $n_+ = N_0 \alpha x$ เมื่อ N_0 เป็นเลขอวกาโตรแทนค่า n_+ ลงในสมการ (4.30)

$$I = \frac{N_0 \alpha x z_+ e (v_+ + v_-)}{d} \dots\dots\dots (4.31)$$

จากสมการ (4.5) $F = N_0 e$ แทนค่าลงในสมการ (4.31)

$$I = \frac{\alpha F (x z_+) (v_+ + v_-)}{d} \dots\dots\dots (4.32)$$

เนื่องจาก 1 โมลของ $A_x B_y$ มีไอออนบวกเท่ากับ $x z_+$ สมมุติ คือ จำนวนไอออนบวกต่อ 1 โมลของสารคือ χ คูณด้วยประจุ เพราะฉะนั้นถ้าความเข้มข้นของสารละลายเป็น C สมมุติต่อ 1000 cm^3 ปริมาตรของสารละลาย 1 สมมุติจะเท่ากับ $\frac{1000}{C} cm^3$ นั่นคือ ปริมาตรของสารละลาย 1 โมลจะเท่ากับ $x z_+ \frac{1000}{C} cm^3$

ถ้าสมมติว่าปริมาตรของสารละลาย 1 โมลเท่ากับ Ad เมื่อ A เป็นพื้นที่ของแผ่นอิเล็กโตรด และ d เป็นระยะห่างของอิเล็กโตรด เพราะฉะนั้น

$$Ad = \frac{x z_+ 1000}{C}$$

$$AC = \frac{x z_+ 1000}{d} \dots\dots\dots (4.33)$$

จากสมการ (4.10) ถ้า $l = d$ เพราะฉะนั้น

$$L = \chi \left(\frac{A}{d} \right) \dots\dots\dots (4.34)$$

จากสมการ (4.14)

$$x = \frac{\Lambda C}{1000} \quad \dots\dots\dots (4.35)$$

แทนค่า (4.35) ใน (4.34)

$$\begin{aligned} L &= \frac{\Lambda C}{1000} \left(\frac{A}{d} \right) \\ &= \frac{\Lambda (AC)}{1000 d} \quad \dots\dots\dots (4.36) \end{aligned}$$

แทนค่า AC จากสมการ (4.33) ลงใน (4.36)

$$L = \frac{xz_+ \Lambda}{d^2} \quad \dots\dots\dots (4.37)$$

จากกฎของโอห์ม สมการ (4.1)

$$I = \frac{E}{R} = EL \quad \dots\dots\dots (4.38)$$

แทนค่า L จากสมการ (4.37) ลงในสมการ (4.38)

$$I = E \left(\frac{xz_+ \Lambda}{d^2} \right) \quad \dots\dots\dots (4.39)$$

สมการ (4.39) เท่ากับสมการ (4.32)

$$\begin{aligned} \frac{E (xz_+ \Lambda)}{d^2} &= \frac{\alpha F (xz_+) (v_+ + v_-)}{d} \\ \text{จะได้ } \left(\frac{E}{d} \right) \Lambda &= \alpha F (v_+ + v_-) \quad \dots\dots\dots (4.40) \end{aligned}$$

ให้ $\frac{E}{d} = E'$ = โปเทนเชียลเกรเดียน เพราะฉะนั้น

$$\Lambda = \alpha F \left(\frac{v_+}{E'} + \frac{v_-}{E'} \right) \quad \dots\dots\dots (4.41)$$

ให้ u_+ และ u_- เป็นโมบิลิตีของไอออนบวกและลบตามลำดับ เพราะฉะนั้น

$$u_+ = \frac{v_+}{E'}, \quad u_- = \frac{v_-}{E'}$$

เพราะฉะนั้นสมการ (4.41) จะได้เป็น

$$\Lambda = \alpha F (u_+ + u_-) \quad \dots\dots\dots (4.42)$$

กรณีอิเล็กโตรไลต์แก่ ที่ความเจือจางเป็นอนันต์ $\alpha = 1$, $\Lambda = \Lambda_0$, $u_+ = u_+^0$ และ $u_- = u_-^0$ สมการ (4.42) ที่ความเจือจางเป็นอนันต์จะเป็น

$$\Lambda_0 = Fu_+^0 + Fu_-^0 \quad \dots\dots\dots (4.43)$$

เปรียบเทียบกับกฎของคอลราซซ์เกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของไอออนที่ไม่ขึ้นต่อกัน
ในสมการที่ (4.16)

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

เพราะฉะนั้น จะได้

$$\lambda_+^0 = u_+^0 F$$

$$u_+^0 = \frac{\lambda_+^0}{F} \quad \dots\dots\dots (4.44)$$

และ

$$\lambda_-^0 = u_-^0 F$$

$$u_-^0 = \frac{\lambda_-^0}{F} \quad \dots\dots\dots (4.45)$$

ค่าโมบิลิตีของไอออนต่าง ๆ ที่ความเจือจางเป็นอนันต์ คำนวณได้จากสมการ (4.44)
และ (4.45) แสดงให้ดูในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่าโมบิลิตีของไอออนต่าง ๆ ที่ความเจือจางเป็นอนันต์ที่ 25°C

ไอออนบวก	u_+^0 (cm. ² volt ⁻¹ sec ⁻¹)	ไอออนลบ	u_-^0 (cm. ² volt ⁻¹ sec ⁻¹)
K ⁺	0.000762	Cl ⁻	0.000791
Na ⁺	0.000520	Br ⁻	0.000812
Li ⁺	0.000388	I ⁻	0.000796
NH ₄ ⁺	0.000760	NO ₃ ⁻	0.000740
H ⁺	0.003620*	HCO ₃ ⁻	0.000461
Ag ⁺	0.000642	OH ⁻	0.002050*
Tl ⁺	0.000774	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	0.000424
Ca ²⁺	0.000616	C ₃ H ₅ O ₂ ⁻	0.000411
Ba ²⁺	0.000659	C ₁₀ H ₄ ⁻	0.000705
Sr ²⁺	0.000616	SO ₄ ²⁻	0.000827
Mg ²⁺	0.000550	Fe (CN) ₆ ³⁻	0.001040
La ³⁺	0.000721	Fe (CN) ₆ ⁴⁻	0.001140

จากตารางที่ 4.6 จะเห็นว่าค่าโมบิลิตีต่ำมาก มียกเว้นกรณี H⁺ กับ OH⁻ นอกนั้นมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก ดังนั้น H⁺ และ OH⁻ ซึ่งมีโมบิลิตีสูงกว่าไอออนอื่นๆ จึงถูกนำไปใช้ประโยชน์ในการวัดค่าสภาพนำ

จากสมการ (4.42) เขียนได้เป็น

$$\Lambda = \alpha F u_+ + \alpha F u_-$$

ในกรณีอิเล็กโทรไลต์อ่อน จะเปรียบเทียบสมการนี้กับสมการ (4.16) ได้ เพราะฉะนั้น

$$u_+ = \frac{\lambda_+^0}{\alpha F} \quad \dots\dots\dots (4.46)$$

$$u_- = \frac{\lambda_-^0}{\alpha F} \quad \dots\dots\dots (4.47)$$

สมการ (4.46) และ (4.47) ใช้สำหรับอิเล็กโทรไลต์อ่อน

ตัวอย่างที่ 4.3 ถ้าให้ศักย์ไฟฟ้า 5.60 volts เข้าไปในอิเล็กโทรด 2 อันที่อยู่ห่างกัน 9.80 cm. จงคำนวณว่า NH_4^+ อีออน จะเคลื่อนไปได้ไกลเท่าไร ในเวลา 1 ชม. ในสารละลายเจือจางของเกลือแอมโมเนียมที่ 25°C ?

วิธีทำ จากตารางที่ 4.4 ค่าสภาพนำของอีออนของ NH_4^+ เท่ากับ $73.4 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ เพราะฉะนั้น โมบิลิตี

$$\begin{aligned} u_+^0 &= \frac{\lambda_+^0}{F} \\ &= \frac{73.4}{96,500} = 7.61 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ volt}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โปเตนเชียลเกรเดียนต์ } E' &= \frac{E}{d} \\ &= \frac{5.60}{9.80} = 0.571 \text{ volt. cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ความเร็วของอีออน } (v_+) &= u_+ E' \\ &= 7.61 \times 10^{-4} \times 0.571 \text{ cm. sec}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้นในเวลา 1 ชม.} &= 3,600 \text{ sec. } \text{NH}_4^+ \text{ จะเคลื่อนที่ได้} \\ &= 7.61 \times 10^{-4} \times 0.571 \times 3,600 \\ &= 1.56 \text{ cm.} \end{aligned}$$

4.9) การเคลื่อนที่ของอีออนและจำนวนทรานสเฟอร์เรนซ์ (The migration of ions and transference numbers)

การที่อีออนบวกและอีออนลบ แยกตัวออก มีลักษณะที่สมมุญ์เท่ากัน แต่อีออนทั้งสองชนิด อาจเคลื่อนที่เข้าหาคะโทดและอะโนดด้วยอัตราเร็วต่างกัน ดังนั้นกระแสไฟฟ้าที่นำโดยอีออนบวกและลบ ในอัตราส่วนต่อกระแสทั้งหมดจึงต่างกัน ตัวอย่างเช่นในสารละลายแมกนีเซียมซัลเฟตเจือจาง แมกนีเซียมอีออนนำไฟฟ้าได้ 0.38 ของกระแสทั้งหมด

ในขณะที่ซิลเฟตอออนนำได้ 0.62 ของกระแสทั้งหมด แสดงว่าซิลเฟตอออนเคลื่อนที่ได้เร็วกว่าแมกนีเซียมอออน

พิจารณาสมการ (4.26) และ (4.27) กระแสไฟฟ้าที่นำไปโดยอออนบวกและลบ คือ

$$I_+ = \frac{n_+ v_+ z_+ e}{d}$$

และ
$$I_- = \frac{n_- v_- z_- e}{d}$$

และจากสมการ (4.30) กระแสทั้งหมด คือ

$$I = \frac{n_+ z_+ e (v_+ + v_-)}{d}$$

เพราะฉะนั้นเศษส่วนของกระแสทั้งหมดที่นำไปโดยอออนบวกใช้สัญลักษณ์ t_+ จะเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} t_+ &= \frac{I_+}{I} = \frac{n_+ v_+ z_+ e}{n_+ z_+ e (v_+ + v_-)} \\ &= \frac{v_+}{v_+ + v_-} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (4.48)$$

และเศษส่วนของกระแสทั้งหมดที่นำไปโดยอออนลบ ใช้สัญลักษณ์ t_- จะเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} t_- &= \frac{I_-}{I} \\ &= \frac{v_-}{v_+ + v_-} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (4.49)$$

t_+ และ t_- เรียกว่าจำนวนทรานสเฟอร์เรนซ์หรือจำนวนทรานสปอร์ทของอออนบวกและอออนลบตามลำดับ

จากสมการ (4.48) และ (4.49) ทารกันจะได้

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{v_+}{v_-} \quad \dots\dots\dots (4.50)$$

นั่นคือจำนวนทรานสเฟอร์เรนซ์ของอออนจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเร็วในการเคลื่อนที่ของอออนนั้น

เนื่องจากจำนวนทรานสเฟอร์เรนซ์เป็นเศษส่วนของกระแสทั้งหมด ผลรวมของจำนวนทรานสเฟอร์เรนซ์ทั้งสองอออนจะเท่ากับหนึ่งเสมอ พิจารณาจากสมการ (4.48) ร่วมกับ (4.49)

$$t_+ + t_- = 1 \quad \dots\dots\dots (4.51)$$

อาจเขียนจำนวนทรานสเฟอร์เรนซ์ให้อยู่ในรูปโมบิลิตีได้ เพราะว่า $u = \frac{v}{E}$ เพราะฉะนั้น จากสมการ (4.48) และ (4.49) จะได้

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \dots\dots\dots (4.52)$$

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \dots\dots\dots (4.53)$$

กรณีที่ความเจือจางเป็นอนันต์ จะได้

$$t_+^0 = \frac{u_+^0}{u_+^0 + u_-^0} \quad \text{และ} \quad t_-^0 = \frac{u_-^0}{u_+^0 + u_-^0}$$

ซึ่งสามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสภาพนำสมมูลของไอออน (λ) ได้ จากสมการ (4.44) และ (4.45)

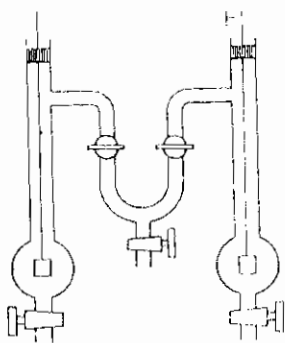
$$t_+^0 = \frac{\lambda_+^0}{\Lambda_0} \dots\dots\dots (4.54)$$

$$t_-^0 = \frac{\lambda_-^0}{\Lambda_0} \dots\dots\dots (4.55)$$

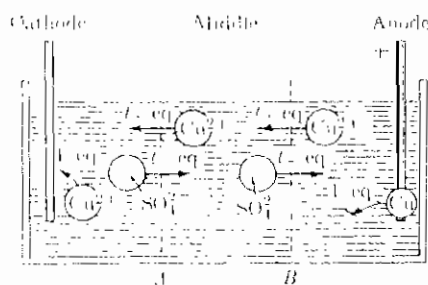
สมการ (4.54) และ (4.55) มีประโยชน์ในการใช้คำนวณหาค่าสภาพนำสมมูลของไอออน (λ_+ และ λ_-) เมื่อทราบค่าจำนวนทรานสเฟอร์เรนซ์ที่สามารถหาได้จากการทดลองซึ่งมีที่นิยมใช้กันมากมีอยู่ 2 วิธี คือ

4.9.1) วิธีของฮิททอร์ฟ (Hittorf's method)

วิธีนี้คะโทด อะโนด และส่วนที่อยู่กลาง (central portions) ของอิเล็กโทรลิตซิสเซลล์จะทำไว้เฉพาะเป็นส่วน ๆ เพื่อสะดวกในการวิเคราะห์หลังจากผ่านขบวนการอิเล็กโทรลิตซิสในเวลาที่ต้องการแล้วพิจารณารูปที่ 4.7, 4.8 และตารางที่ 4.7 เพื่อให้เข้าใจง่ายขึ้น



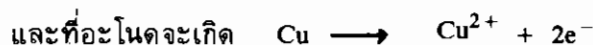
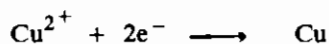
รูปที่ 4.7 เซลล์ฮิททอร์ฟ



รูปที่ 4.8

แสดงการทรานสเฟอร์ใน $CuSO_4$ โดยมีทองแดงเป็นอิเล็กโทรด (กรณีตาม รูปนี้ผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไป 1 ฟาราเดย์)

เพื่อให้ง่ายแก่การคำนวณ จะใช้อิเล็กโตรดที่เป็นโลหะชนิดเดียวกันกับอ็อนบวก
 ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ สมมติว่าเราใช้ Cu อิเล็กโตรดจุ่มในสารละลาย CuSO_4 เมื่อ
 ผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไป I แอมแปร์ เวลา t วินาที ปริมาณไฟฟ้าเท่ากับ Q คูลอมบ์
 ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\frac{Q}{F}$ ฟาราเดย์ จะแยกสารได้ $\frac{Q}{F}$ สมมูลย์ ปฏิกิริยาที่แคโทดจะเป็น



นั่นคือสารละลายในส่วนของแคโทดจะเจือจางลง ขณะที่ในส่วนของอะโนดจะ
 เข้มข้นขึ้นดูตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แสดงกลไกการเกิดอิเล็กโตรลิซิสในเซลล์อิเล็กโตรไลต์ เมื่อผ่านปริมาณ
 ไฟฟ้าลงไป Q coulombs

ส่วนของแคโทด	ส่วนกลาง	ส่วนของอะโนด
$\frac{Q}{F}$ eq. ของ Cu^{2+} สูญเสียไปเป็น Cu		$\frac{Q}{F}$ eq. ของ Cu^{2+} เกิดจาก Cu อิเล็กโตรด
$t_+ \frac{Q}{F}$ eq. ของ Cu^{2+} เคลื่อนย้ายเข้ามา ←	←	$t_+ \frac{Q}{F}$ eq. ของ Cu^{2+} เคลื่อนย้ายออก
$t_- \frac{Q}{F}$ eq. ของ SO_4^{2-} เคลื่อนย้ายออก →	→	$t_- \frac{Q}{F}$ eq. ของ SO_4^{2-} เคลื่อนย้ายเข้า
ผลรวมของ Cu^{2+} ที่ลดลง		ผลรวมของ Cu^{2+} ที่เพิ่มขึ้น
$= (1 - t_+) \frac{Q}{F} = t_- \frac{Q}{F}$ eq.		$= (1 - t_+) \frac{Q}{F} = t_- \frac{Q}{F}$ eq.
ผลรวมของ CuSO_4 ที่ลดลง	ไม่มีการเปลี่ยนแปลง	ผลรวมของ CuSO_4 ที่เพิ่มขึ้น
$= t_- \frac{Q}{F} (\text{Cu}^{2+}) + t_- \frac{Q}{F} (\text{SO}_4^{2-})$		$= t_- \frac{Q}{F} (\text{Cu}^{2+}) + t_- \frac{Q}{F} (\text{SO}_4^{2-})$
$= t_- \frac{Q}{F}$ eq. ของ CuSO_4		$= t_- \frac{Q}{F}$ eq. ของ CuSO_4

พิจารณาจากตารางที่ 4.7 จะเห็นได้ว่า ถ้าผ่านไฟฟ้าเข้าไป $\frac{Q}{F}$ ฟาราเดย์ ในส่วน
 ของแคโทดจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโดย Cu^{2+} เปลี่ยนไปเป็น Cu $\frac{Q}{F}$ สมมูลย์ จับที่แท่ง
 อิเล็กโตรดหน้าขึ้น สารละลายจะเข้มข้นน้อยลง ขณะเดียวกันจะมีการเคลื่อนย้ายของ Cu^{2+}
 จากส่วนของอะโนด ผ่านส่วนกลางเข้ามาจำนวน $t_+ \frac{Q}{F}$ สมมูลย์ ดังนั้นจำนวน Cu^{2+} ที่
 ลดลงจริง ๆ จะเท่ากับ $\frac{Q}{F} - t_+ \frac{Q}{F} = t_- \frac{Q}{F}$ สมมูลย์ ขณะเดียวกันก็มี SO_4^{2-} เคลื่อนย้าย

ออกจากกะโตะไปอะโนดเท่ากับ $t \frac{Q}{F}$ สมมุติ ผลรวมทั้งหมดของอ็อนทั้งสองที่ลดลงเท่ากับ $(t \frac{Q}{F}) + (t \frac{Q}{F})$ ของแต่ละอ็อน จะมีค่าเท่ากับ $t \frac{Q}{F}$ ของ CuSO_4 นั้นเอง กรณีในส่วนของอะโนดอธิบายได้เช่นเดียวกันในลักษณะตรงข้าม ซึ่งผลที่ได้ก็คือ CuSO_4 จะเพิ่มขึ้นเท่ากับ $t \frac{Q}{F}$ สมมุติ สำหรับส่วนกลางจะมีการเคลื่อนย้าย Cu^{2+} ออกไปที่กะโตะ และมีการเคลื่อนย้ายเข้ามาทดแทนจากส่วนของอะโนดจำนวนเท่ากันจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลง เช่นเดียวกับกับ SO_4^{2-} เคลื่อนย้ายออกไปที่อะโนด และมีการเคลื่อนย้ายมาทดแทนจากส่วนของกะโตะ จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ความเข้มข้นจึงมีค่าเท่าเดิมเสมอ

ในการทดลองจะใช้เซลล์กัลวานีตามรูป 4.7 เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปตามเวลาที่ต้องการแล้ว หลังจากนั้นใช้คลิพหนีบสายยางป้องกันไม่ให้สารละลายไหลถึงกัน นำสารละลายทั้ง 3 ส่วนไปชั่งและติเตตราหาความเข้มข้น เหตุที่ต้องชั่งเนื่องจากต้องหาน้ำหนักน้ำในปริมาณที่เท่า ๆ กัน เพื่อเปรียบเทียบว่า ในกรณีนี้น้ำจำนวนเท่ากันมีสารอิเล็กโตรไลต์เพิ่มขึ้นหรือลดลงจากสารตั้งต้นเท่าใด ส่วนกลางจะเป็นตัวทดสอบว่า ความเข้มข้นเปลี่ยนแปลงหรือไม่ ส่วนปริมาณไฟฟ้า $\frac{Q}{F}$ ฟาราเดย์นั้นเป็นค่าทางทฤษฎีที่แยกสารออกมาได้ $\frac{Q}{F}$ กรัมสมมุติ เพราะฉะนั้นในการทดลองจะใช้คูลอมิเตอร์ (coulometer) เพื่อหาสมมุติของสารที่เปลี่ยนแปลง จากสมการ (4.6)

$$\frac{m |Z|}{M} = \frac{It}{F} = \frac{Q}{F}$$

นั่นคือสามารถใช้ค่า $\frac{m |Z|}{M}$ สมมุติซึ่งหาได้จากการทดลอง ไปคำนวณหาค่าจำนวนทรานสเฟอเรนซ์ได้ เมื่อ M เป็นน้ำหนักโมเลกุล Z เป็นค่าประจุ และ m เป็นน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมหลังจากผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไป การต่อคูลอมิเตอร์จะต้องต่อแบบอนุกรมกับเซลล์กัลวานี เพื่อให้ง่ายขึ้น พิจารณาตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่างที่ 4.4 ในการทดลองหาจำนวนทรานสเฟอเรนซ์ของอ็อนในสารละลาย CuSO_4 เข้มข้น 0.2000 โมล/ H_2O 1000 กรัม ใช้ Cu เป็นอิเล็กโตรด หลังจากผ่านกระแสไฟฟ้าแล้ว นำสารละลายในส่วนของกะโตะไปชั่งน้ำหนัก 36.4340 กรัม และติเตตราแล้วพบว่า มี CuSO_4 หนัก 1.1090 กรัม กะโตะในคูลอมิเตอร์ซึ่งใช้ Ag ใน AgNO_3 พบว่าหนักเพิ่มขึ้น 0.0405 กรัม จงคำนวณหาจำนวนทรานสเฟอเรนซ์ของ Cu^{2+} และ SO_4^{2-}

$$\begin{aligned} \text{วิธีทำ} \quad \text{น้ำหนักน้ำในส่วนของตะกอน} &= 36.4340 - 1.1090 && \text{กรัม} \\ &= 35.3250 && \text{กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ก่อนอิเล็กโทรลิซิส น้ำ 1,000 กรัมมี CuSO}_4 &0.2000 \text{ โมล} \\ &= 0.2000 \times 159.60 && \text{กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ถ้า น้ำ 35.3250 กรัมจะมี CuSO}_4 \text{หนัก} \\ &= \frac{35.3250 \times 0.2000 \times 159.60}{1,000} \\ &= 1.1276 && \text{กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จะเห็นว่าน้ำหนัก CuSO}_4 \text{ที่ลดลงในปริมาณน้ำที่เท่ากัน} \\ &= 1.1276 - 1.1090 && \text{กรัม} \\ &= 0.0186 && \text{กรัม} \\ &= \frac{2 \times 0.0186}{159.60} && \text{สมมูลย์} \\ &= 0.000233 && \text{สมมูลย์} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{กระแสทั้งหมดที่ผ่านเข้าไปหาจากคูลอมมิเตอร์} \\ &= \frac{m |z|}{M} \left(= \frac{Q}{F} \right) \\ &= \frac{0.0405}{107.87} && \text{สมมูลย์} \\ &= 0.000375 && \text{สมมูลย์} \end{aligned}$$

นั่นคือถ้าไม่มีการเคลื่อนย้ายของไอออน ที่ตะกอนจะต้องมีความเข้มข้นลดลง 0.000375 สมมูลย์ แต่ที่หาได้ลดลงจริง ๆ เพียง 0.000233 สมมูลย์ ความแตกต่างเกิดมาจากการเคลื่อนย้ายของไอออนเข้ามาในตะกอนนั่นเอง = 0.000375 - 0.000233 = 0.000142 สมมูลย์ เพราะฉะนั้นหา t_+ ได้จาก

$$\begin{aligned} t_+ &= \frac{\text{สมมูลย์ที่เคลื่อนย้ายมาจากส่วนของอะโนด}}{\text{สมมูลย์ทั้งหมด}} \\ &= \frac{\text{สมมูลย์ทั้งหมด} - \text{สมมูลย์ที่ลดลง}}{\text{สมมูลย์ทั้งหมด}} \end{aligned}$$

$$\text{เพราะฉะนั้น } t_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{0.000142}{0.000375} = 0.379$$

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 - 0.379 = 0.621$$

หรืออาจคิดได้จากตารางที่ 4.7 โดยที่ CuSO_4 ลดลง 0.000233 สมมุติ

$$\begin{aligned} \text{สมมุติที่ลดลงของ } \text{CuSO}_4 &= t_- \frac{Q}{F} = t_- \frac{m |Z|}{M} \\ &= 0.000233 \end{aligned}$$

$$\frac{m |Z|}{M} = 0.000375$$

$$\text{เพราะฉะนั้น } t_- = \frac{0.000233}{0.000375} = 0.621$$

$$\text{อาจจะหา } t_+ \text{ โดย } (1 - t_+) \frac{m |Z|}{M} = 0.000233$$

$$\frac{m |Z|}{M} - t_+ \frac{m |Z|}{M} = 0.000233$$

$$t_+ \frac{m |Z|}{M} = \frac{m |Z|}{M} - 0.000233$$

$$t_+ = \frac{\frac{m |Z|}{M} - 0.000233}{\frac{m |Z|}{M}}$$

$$= \frac{0.000375 - 0.000233}{0.000375} = 0.379$$

สรุป ถ้าหาจากส่วนของแคโทด

$$t_+ = \frac{\text{สมมุติทั้งหมด} - \text{สมมุติที่ลดลง}}{\text{สมมุติทั้งหมด}}$$

$$t_- = \frac{\text{สมมุติที่ลดลง}}{\text{สมมุติทั้งหมด}}$$

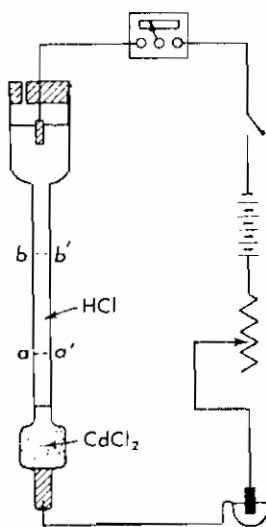
ถ้าหาจากอะโนด

$$t_+ = \frac{\text{สมมุติทั้งหมด} - \text{สมมุติที่เพิ่มขึ้น}}{\text{สมมุติทั้งหมด}}$$

$$t_- = \frac{\text{สมมุติที่เพิ่มขึ้น}}{\text{สมมุติทั้งหมด}}$$

4.9.2) วิธีวัดการเคลื่อนที่ของรอยต่อ (The moving boundary method)

แม้ว่าวิธีของฮีทเทอร์ฟจะสะดวกแต่ผลที่ได้รับมีความแม่นยำน้อยกว่าที่ควรจะเป็น เนื่องจากสารละลายเจือจางและมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นน้อยมาก ดังนั้นจึงมีการคำนวณจำนวนทรานสเฟอร์เนอซ์ จากการวัดการเคลื่อนที่ของรอยต่อระหว่างสารละลายอ็อกอน 2 ชนิด เช่น ถ้าจะหาจำนวนทรานสเฟอร์เนอซ์ของอ็อกอนในสารละลายกรดเกลือ จำเป็นต้องมีอิเล็กโทรไลต์ “อินดิเคเตอร์” (indicator) ด้วยโดยที่อิเล็กโทรไลต์อินดิเคเตอร์จะต้องมีอ็อกอนร่วม (common ion) กับอิเล็กโทรไลต์ที่จะหาจำนวนทรานสเฟอร์เนอซ์ เช่น CdCl_2 และอ็อกอนอินดิเคเตอร์ Cd^{2+} จะต้องมีความเร็วในการเคลื่อนที่ช้ากว่า H^+ ในอิเล็กโทรไลต์ที่จะศึกษา กรณีนี้ Cd^{2+} เคลื่อนที่ช้ากว่า H^+ ภายใต้อิทธิพลของแรงเคลื่อนไฟฟ้าจำนวนเดียวกัน การที่ต้องให้อ็อกอนอินดิเคเตอร์เคลื่อนที่ช้ากว่าเพราะว่าจะไม่ทำให้อ็อกอนระหว่างสารละลายเสียไป เมื่อมีการให้กระแสไฟฟ้าเข้าไป ดูรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 เครื่องมือวัดการเคลื่อนที่ของรอยต่อ

วิธีการทดลองบรรจุสารละลาย CdCl_2 และ HCl ลงในหลอดแก้วยาวที่มีพื้นที่หน้าตัดเท่ากันตลอดตามรูป 4.9 ใช้โบรโมฟินอลบลู (bromophenol blue) เติมลงไปเป็นอินดิเคเตอร์เพื่อให้เห็นรอยต่อชัดเจน สมมติว่าตำแหน่งรอยต่ออยู่ที่ aa' แคโทดอยู่ด้านบน ใช้ลวด Pt เป็นอิเล็กโทรด ด้านล่างเป็นอะโนดใช้ลวด Cd เป็นอิเล็กโทรด ต่อเข้ากับเครื่องกำเนิดไฟฟ้าขั้วลบและขั้วบวกตามลำดับ เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไป ที่อะโนดจะเกิดปฏิกิริยา $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e^-$ ส่วนที่แคโทดจะเกิดปฏิกิริยา $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$

ดังนั้น H^+ จะเคลื่อนที่ขึ้นไปขั้วแคโทดเพื่อรับอิเล็กตรอน Cd^{2+} ก็จะเคลื่อนที่ตามขึ้นไปด้วย นั่นคือรอยต่อ aa' จะเคลื่อนที่ขึ้นไป สมมติว่าไปถึง bb' แล้วหยุดให้กระแสไฟฟ้าวัดระยะทางที่รอยต่อเคลื่อนที่ไปจาก aa' ถึง bb' ไปคำนวณหาจำนวนทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนใน HCl ได้ดังนี้คือ สมมติว่าผ่านไฟฟ้าเข้าไป Q คูลอมป์มีค่าเท่ากับ $\frac{Q}{F}$ ฟาราเดย์ ปริมาณไฟฟ้าที่นำไปโดยไอออนบวก (H^+) จะเท่ากับ $t_+ \frac{Q}{F}$ สมมูลย์ รอยต่อระหว่างสารละลายเคลื่อนที่ขึ้นไปจาก aa' ถึง bb' คิดเป็นปริมาตรได้เท่ากับ $V \text{ cm.}^3$ ถ้าความเข้มข้นของ HCl เป็น C สมมูลย์/ลิตร

เพราะฉะนั้นในสารละลาย HCl $1,000 \text{ cm.}^3$ มีจำนวนสมมูลย์ C สมมูลย์

ถ้าสารละลาย HCl $V \text{ cm.}^3$ จะมีสมมูลย์ $\frac{CV}{1,000}$ สมมูลย์

นั่นคือจำนวนสมมูลย์ที่นำไปโดยไอออนบวก (H^+) $= \frac{CV}{1,000}$ สมมูลย์

$$\text{เพราะฉะนั้น } t_+ \frac{Q}{F} = \frac{CV}{1,000}$$

$$t_+ = \frac{CVF}{1,000Q} \dots\dots\dots (4.56)$$

เช่นเดียวกับวิธีอิทเทอร์ฟ ปริมาณ $\frac{Q}{F}$ ฟาราเดย์หาได้จากคูลอมิเตอร์เช่นกัน และ

$$t_- = 1 - t_+$$

วิธีการหาจำนวนทรานสเฟอร์เรนซ์ยังมีอีกวิธีหนึ่งคือ จากการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ซึ่งจะกล่าวถึงในบทที่ 6

4.10) ประโยชน์จากการวัดสภาพนำ (Applications of conductivity measurements)

การวัดสภาพนำมีประโยชน์ในการนำไปใช้กับเคมีอุตสาหกรรมและเคมีโดยตรงมาก โดยจะทำให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับพฤติกรรมของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งประโยชน์ที่ได้รับจะแยกเป็นข้อ ๆ ดังนี้ คือ

4.10.1) ใช้หาสภาพนำโมลาร์ที่ความเจือจางเป็นอนันต์ กรณีอิเล็กโทรไลต์แก่ ค่า

Λ_0 อาจจะได้จากการวัด Λ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ค่าที่ได้จากกราฟที่ตัดแกนตั้งตรงที่ความเข้มข้นเป็นศูนย์ ตามสมการออนซาเกอร์ จะเป็นค่า Λ_0 ส่วนกรณีอิเล็กโทรไลต์อ่อน ค่า Λ_0 หาได้จากกฎของคอလာสซ์เกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของไอออนที่ไม่ขึ้นต่อกัน เช่น จะหา Λ_0 ของกรดอะซีติก ก็คำนวณได้จากค่า Λ_0 ที่ได้ จากการทดลองของ

กรดเกลือ โซเดียมอะซิเตต และโซเดียมคลอไรด์ ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ทั้งสิ้นอาจเขียนได้เป็น

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\Lambda_0(\text{NaAc}) = \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{Ac}^-}^0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\Lambda_0(\text{NaCl}) = \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

(1) + (2) - (3) จะได้

$$\begin{aligned} \Lambda_0(\text{HCl}) + \Lambda_0(\text{NaAc}) - \Lambda_0(\text{NaCl}) &= \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Ac}^-}^0 \\ &= \Lambda_0(\text{HAc}) \end{aligned}$$

4.10.2) ใช้หาความสามารถในการละลายของเกลือที่ละลายยาก พวกเกลือบางตัวที่ละลายยาก เช่น BaCl_2 หรือ AgCl สามารถใช้ประโยชน์จากการวัดสภาพนำ มาคำนวณหาความสามารถในการละลายได้ โดยละลายน้ำให้อิ่มตัว แล้ววัดค่าการนำของสารละลาย (L_s) โดยที่วัดของน้ำอย่างเดีว ($L_{\text{H}_2\text{O}}$) เสียก่อน จะได้ค่าการนำของเกลือ (L_{salt}) เป็น

$$L_{\text{salt}} = L_s - L_{\text{H}_2\text{O}}$$

จากนี้นำไปคำนวณหาค่าสภาพนำจำเพาะ (κ) จากสมการ (4.12)

$$\kappa = kL_{\text{salt}}$$

ค่า k เป็นค่าคงที่ของเซลล์ซึ่งหาได้จากการทดลองโดยใช้สารละลายมาตรฐาน เช่น KCl เพราะฉะนั้นหาค่า κ ได้ จากนี้นำไปคำนวณหาความเข้มข้นได้จากสมการที่ (4.14)

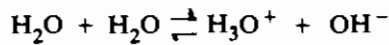
$$\Lambda = \frac{1000 \kappa}{C}$$

ความเข้มข้นที่ได้มีหน่วยเป็น สมมูลยต์ต่อลิตร ซึ่งอาจจะเปลี่ยนเป็นโมลต่อลิตรได้ แล้วแต่ชนิดของเกลือ สำหรับค่า Λ นั้นเนื่องจาก สารละลายนี้เจือจางมากเพราะเกลือละลายยาก จึงสามารถใช้ Λ_0 แทนได้ เพราะฉะนั้น

$$C = \frac{1000 \kappa}{\Lambda_0} = \frac{1000 \kappa}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}$$

ค่า λ_+^0 และ λ_-^0 ของไอออนใด ๆ หาได้จากตาราง นั่นคือหาค่า C ได้

4.10.3) ใช้หาผลคูณของไอออนของตัวที่ละลายที่แตกตัวได้เอง เช่น กรณิ H_2O ซึ่งสามารถแตกตัวได้เป็น



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

เมื่อ K_w เป็นผลคูณของอิออนของน้ำ ความเข้มข้นของ H_3O^+ ซึ่งเท่ากับ OH^- สามารถหาได้จากการวัดค่าการนำ (L) ของน้ำ แล้วคำนวณหา x โดยวิธีเดียวกับหัวข้อ 4.10.2 จากนั้นก็สามารถหาค่าความเข้มข้นได้โดย

$$\begin{aligned} C &= [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \\ &= \frac{1000 x}{\Lambda_0 (\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{1000 x}{\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0} \end{aligned}$$

ค่า $\lambda_{\text{H}^+}^0$ และ $\lambda_{\text{OH}^-}^0$ หาได้จากตารางเช่นกัน เมื่อคำนวณค่า C ได้ จากนั้นนำไปคำนวณหาค่า K_w ได้เมื่อ $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = C^2$

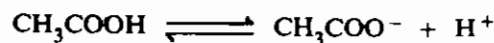
4.10.4) ใช้หาค่าคงที่ของการแตกตัวของอิเล็กโทรไลต์อ่อน ตัวอย่างเช่น กรดอ่อน สามารถหาค่าคงที่ของการแตกตัว (K_a) ได้ จากการวัดค่าการนำ โดยใช้สมการที่ (4.20) เมื่อ

$$K_a = \frac{C \Lambda^2}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)}$$

จัดใหม่เป็น

$$\begin{aligned} C \Lambda &= K_a \frac{\Lambda_0^2}{\Lambda^2} \left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \right) \\ &= K_a \left(\frac{\Lambda_0^2}{\Lambda} - \Lambda_0 \right) \\ &= \frac{\Lambda_0^2}{\Lambda} K_a - \Lambda_0 K_a \end{aligned}$$

เขียนกราฟระหว่าง $C \Lambda$ กับ $\frac{1}{\Lambda}$ จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเป็น $\Lambda_0^2 K_a$ และจุดตัดแกนตั้งเป็น $-\Lambda_0 K_a$ จากสองค่าที่ได้ก็นำไปหาค่า K_a ได้ ค่า Λ นั้น หาได้โดยวิธีเดียวกับหัวข้อ 4.10.2 และ 4.10.3 โดยวิธีนี้ค่า K_a อาจคิดจากค่าความสามารถของการแตกตัว (α) ก็ได้ โดยที่ถ้าเขียนกรดอะซิติกแตกตัว



$$(1 - \alpha) C \qquad \qquad \alpha C \quad \alpha C$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 C \quad (\text{เมื่อค่า } \alpha \text{ น้อยมาก})$$

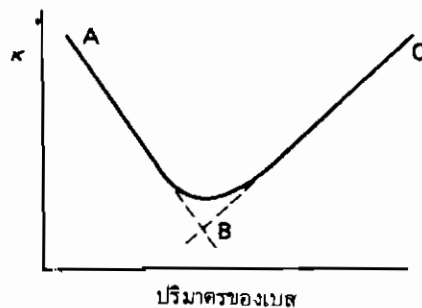
และ $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$

ค่า Λ คำนวณได้จากการวัดค่าการนำ (L) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ตามวิธีเช่นเดียวกับหัวข้อ 4.10.2 และ 4.10.3 ค่า Λ_0 หาได้จากตาราง ดังนั้นคำนวณค่า α ได้และนำไปหาค่า K_a ได้เช่นเดียวกัน

4.10.5) ใช้ในการติเตรตโดยวัดสภาพนำ (Conductimetric titrations)

การวัดสภาพนำอาจนำไปใช้ประโยชน์ในการติเตรตหาจุดยุติ (end point) ของปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้ กราฟจากการติเตรตโดยการวัดสภาพนำ (conductimetric titration curves) ของปฏิกิริยาระหว่างกรดและเบส ขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ระหว่าง ความแรงของกรดและเบสที่ใช้ ซึ่งแบ่งออกได้เป็น

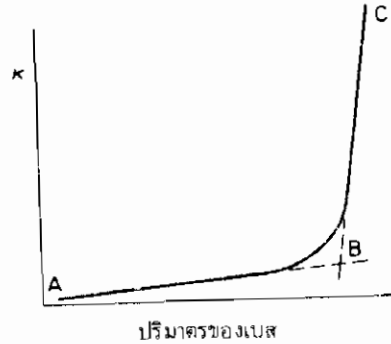
ก) การติเตรตกรดแก่โดยเบสแก่ เช่นถ้าติเตรต HCl โดย NaOH ก่อนที่จะเติมเบสลงไป ในสารละลายกรดจะมี H^+ อีออน ซึ่งมีโมบิลิตีสูงอยู่เป็นจำนวนมาก ค่าการนำจึงสูง นั่นคือค่าสภาพนำจำเพาะ (κ) จะมีค่าสูงด้วย พอเริ่มหยดเบสลงไป H^+ อีออนจะถูกเปลี่ยนไปเป็น H_2O โดยรวมตัวกับ OH^- จากเบส ขณะเดียวกันในสารละลายจะมีอีออนบวกจากเบส (Na^+) มาแทนซึ่งมีค่าโมบิลิตีต่ำกว่า H^+ อีออนมาก นั่นคือค่าสภาพนำจำเพาะจะลดลงเรื่อย ๆ จนกระทั่งถึงจุดสมมูลของกรดและเบส หลังจากนั้นการเติมเบสลงไปเรื่อย ๆ จะทำให้มี OH^- อีออนเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าสภาพนำจำเพาะเพิ่มขึ้นเนื่องจาก OH^- อีออนมีค่าโมบิลิตีสูง การเปลี่ยนแปลงค่าสภาพนำ เมื่อเพิ่มปริมาณของเบสลงไปนำไปเขียนกราฟจะได้ตามรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 กราฟระหว่าง κ และปริมาณของเบสกรณีกรดแก่กับเบสแก่

ตามรูปที่ 4.10 ช่วง AB เป็นช่วงของของผลสมระหว่างเกลือกับกรด ช่วง BC เป็นช่วงของเกลือกับเบส ที่จุดต่ำสุดคือ B จะไม่มีกรดและเบส จุดนี้คือจุดยุติ

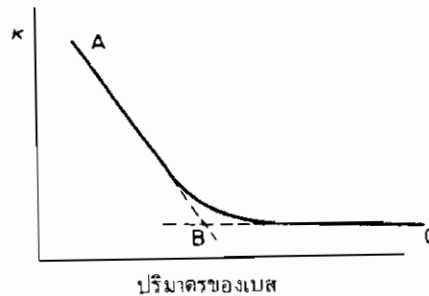
ข) การติเตตรงกรดอ่อนโดยเบสแก่ เช่นกรดอะซีติก กับเบสแก่ กราฟที่ได้จากการติเตตรงจะมีลักษณะตามรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 กราฟระหว่าง x กับปริมาณของเบสกรณีกรดอ่อนกับเบสแก่

เนื่องจากเป็นกรดอ่อน ค่าสภาพนำจึงต่ำในตอนแรก แต่เมื่อเติมเบสลงไป สภาพนำจะค่อย ๆ สูงขึ้นเนื่องจากการเกิดเกลือ เช่น โซเดียมอะซีเตตซึ่งให้อิออนได้ ค่าสภาพนำจำเพาะจะค่อย ๆ สูงขึ้นจาก A ถึง B ที่จุด B จะเป็นจุดที่กรดถูกทำให้เป็นกลางหมด หลังจากนั้นไปเบสที่เติมลงไปจะมากเกินไป ทำให้เกิดมี OH^- อิออนเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ค่าสภาพนำจำเพาะจะเพิ่มอย่างรวดเร็วจาก B ถึง C จุดเปลี่ยนแปลงที่ B ไม่ชัดเจนเนื่องจากเกิดบัฟเฟอร์โดยอะซีเตตอิออน แต่สามารถลากเส้นตรงตามแนว AB และ BC มาตัดกันเพื่อหาจุดยุติได้

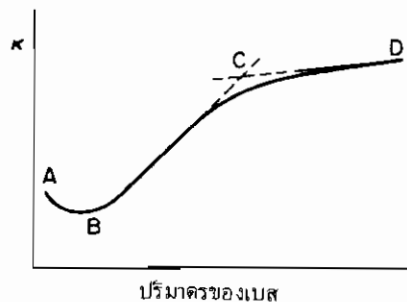
ค) การติเตตรงกรดแก่โดยเบสอ่อน กราฟที่ได้จากการติเตตรงจะมีลักษณะตามรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 กราฟระหว่าง x กับปริมาณของเบส กรณีกรดแก่กับเบสอ่อน

ในช่วงแรกกรดแก้มีสภาพนำจำเพาะสูงมาก แต่เมื่อเติมเบสอ่อนลงไป สภาพนำจะลดลงจาก A ถึง B เนื่องจากมีการแทนที่ H^+ อีออนซึ่งมีโมบิลิตีสูงด้วยอีออนบวกของเบสอ่อน ซึ่งมีโมบิลิตีต่ำ ทำให้สภาพนำลดลงจนถึงจุด B ซึ่งเป็นจุดสมมูล หลังจากนั้นเบสที่เติมลงไปจะมากเกินพอ เนื่องจากเป็นเบสอ่อนที่แตกตัวได้น้อย OH^- อีออนที่เกิดขึ้นจะเข้าร่วมตัวกับอีออนบวกของเกลือ ทำให้ค่าสภาพนำไม่เพิ่มขึ้นจากจุด B ถึง C จุด B คือจุดยุติของปฏิกิริยา

ง) การไตเตรตกรดอ่อนโดยเบสอ่อน กราฟที่ได้จากการไตเตรตจะมีลักษณะตามรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 กราฟระหว่าง κ กับปริมาณของเบสกรณีกรดอ่อนกับเบสอ่อน

ในช่วงแรกจากจุด A ถึง B เป็นช่วงที่เริ่มเติมเบสลงไป การแตกตัวเป็นอีออนของกรดอ่อนจะลดลงจากผลของบัฟเฟอร์ ค่าสภาพนำจำเพาะจึงลดลงด้วยในระยะแรก ๆ แต่พอหลังจากที่เกลือเกิดขึ้นเรื่อย ๆ จำนวนอีออนจะเพิ่มขึ้นจากการแตกตัวของเกลือเป็นผลให้ค่าสภาพนำเพิ่มขึ้นจากจุด B ถึง C จุด C เป็นจุดสมมูล พอเลยจุด C ไปเบสอ่อนจะมากเกินพอ OH^- อีออนที่เกิดขึ้นเล็กน้อยจะเข้าร่วมตัวกับอีออนบวกของเกลือ ทำให้ค่าสภาพนำจากจุด C ถึงจุด D เกือบคงที่ จุด C จึงเป็นจุดยุติของปฏิกิริยา

แบบฝึกหัดบทที่ 4

1. จากการวัดความต้านทานของสารละลาย 0.02 M. NaCl ได้ 793 Ω ในเซลล์ที่มีระยะห่างของอิเล็กโทรด 10 cm. จงคำนวณหา ก) สภาพนำจำเพาะของสารละลายนี้ ข) สภาพนำ ค) พื้นที่ของอิเล็กโทรด และ ง) ค่าคงที่ของเซลล์
2. ถ้าความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ A วัดได้ 45 Ω นำเซลล์ชุดเดียวกันนี้ไปวัดความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ B ได้ 100 Ω ถ้าหากผสมอิเล็กโทรไลต์ A และ B เท่า ๆ กัน วัดด้วยเซลล์ชุดเดิม ความต้านทานจะมีค่าเท่าไร
3. จงคำนวณความต้านทานของสารละลาย 0.03 M. Na_2SO_4 โดยใช้เซลล์ที่มีค่าคงที่ของเซลล์ = 1.50 cm^{-1}
4. ในการวัดความต้านทานของเซลล์ซึ่งบรรจุ 0.1 กรัมสมมูลย์ KCl ใน 1000 ml. ที่ 25°C ได้ค่า 3468.9 Ω สภาพนำจำเพาะของสารละลายนี้เท่ากับ 0.012856 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ที่ 25°C ถ้าใช้สารละลายอื่น 0.1 N. วัดความต้านทานด้วยเซลล์ชุดเดิม เท่ากับ 4573.4 Ω จงคำนวณสภาพนำสมมูลย์ของสารละลายหลัง (ให้คิดว่าสภาพนำของน้ำน้อยมาก)
5. จงคำนวณสภาพนำจำเพาะของสารละลายอิ่มตัวของแบเรียมออกซาลเลต โดยที่มีผลคูณการละลาย = 2.00×10^{-7} ที่ 25°C.
6. สารละลายอิ่มตัว AgCl ในน้ำมีสภาพนำจำเพาะที่ 25°C เท่ากับ $1.79 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ขณะที่น้ำมีค่า $6.0 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ จงคำนวณค่าสภาพนำสมมูลย์ของ AgCl และการละลายของ AgCl.
7. ค่าคงที่การแตกตัวของ NH_4OH เท่ากับ 1.80×10^{-5} ที่ 25°C. จงคำนวณค่าสภาพนำสมมูลย์ และค่าสภาพนำจำเพาะของสารละลายนี้เข้มข้น 0.02 M.
8. ถ้าผ่านศักย์ไฟฟ้า 7.40 volt. ลงไปในอิเล็กโทรดคู่หนึ่งที่อยู่ห่างกัน 10.50 cm. อยากทราบว่า NH_4^+ จะเคลื่อนที่ไปได้ระยะทางเท่าไร ในเวลา 30 นาที ในสารละลายเจือจางของเกลือแอมโมเนียม ที่ 25°C. ($\lambda_{\text{NH}_4^+}^0 = 73.4 \Omega^{-1}\text{cm}^2$)
9. สภาพนำจำเพาะของสารละลายอิ่มตัวของแบเรียมซัลเฟต ที่ 25°C. = $3.00 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ค่าสภาพนำสมมูลย์ของแบเรียมไอออน และ ซัลเฟตไอออน กำหนดให้คือ $\lambda_{\text{Ba}^{2+}}^0 = 63.64 \Omega^{-1}\text{cm}^2$ และ $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 80.00 \Omega^{-1}\text{cm}^2$ จงคำนวณว่าแบเรียมซัลเฟตจะละลายไปกี่กรัมในน้ำ 1 ลิตร ที่ 25°C.

10. สภาพนำสมมูลของไอออน M^+ ถูกหาที่ 25°C . โดยวัดรอยต่อเคลื่อนที่ ถ้าสารละลายที่ใช้คือ MCl 0.005 M . เมื่อผ่านกระแส 0.2 mA . เข้าไปได้ 30 นาที ปรากฏว่า รอยต่อเคลื่อนที่ไป 0.208 cm . พื้นที่หน้าตัดของคอลัมน์ที่ใช้ 1.50 cm^2 จงคำนวณหา λ_{M^+} ($\Lambda_{\text{MCl}} = 132\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{equiv}^{-1}$)
11. กำหนดค่าสภาพนำสมมูลของ NaCl , KNO_3 และ $\text{KCl} = 126.4, 144.9$ และ $149.8\text{ cm}^2\text{equiv}^{-1}\text{ohm}^{-1}$ ตามลำดับ และ $t_+ = 0.39$ สำหรับ NaCl คำนวณ Λ ของ NaNO_3 และ t_+ ใน NaNO_3