

บทที่ 2

เคมีไฟฟ้า

(Electrochemistry)

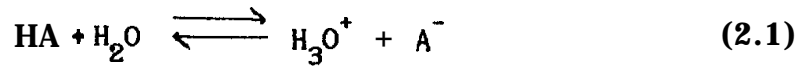
2.1 สารอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

สารอิเล็กโทรไลต์ เป็นสารที่เมื่อละลายน้ำแล้วโมเลกุลจะเกิดการแตกตัวเป็นไอออน ทำให้สารละลายนั้นสามารถนำไฟฟ้าได้ ถ้านำขั้วไฟฟ้าเฉื่อย (inert electrode) สองขั้วจุ่มลงไป ในสารละลาย โดยให้อยู่ห่างกันพอสมควร แล้วต่อเข้ากับแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้า เช่น แบตเตอรี่ จะพบว่ากระแสไฟฟ้าสามารถไหลผ่านสารละลายได้ โดยเป็นผลจากการเคลื่อนที่ของไอออนไปยังขั้วไฟฟ้าทั้งสอง สารละลายชนิดนี้จะมีค่าความต้านทานไฟฟ้า (resistance) ซึ่งแปรผกผันกับความนำไฟฟ้า (conductance) และขึ้นอยู่กับ การเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลาย

สารพวกแอลคาไลเฮไลด์ (alkali halides) และเกลือชนิดต่างๆ มักจะอยู่ในรูปของไอออน ถึงแม้ว่าจะอยู่ในสภาวะของแข็งก็ตาม แรงไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic force) จะเป็นแรงสำคัญที่ทำให้ผลึกของอะตอมชนิดนี้สามารถอยู่รวมกันได้ แรงไฟฟ้าสถิตย์จะเป็นไปตามตามกฎกำลังสองผกผัน (inverse square law) นั่นคือแรงดึงดูดระหว่างไอออนบวกและลบจะแปรผันโดยตรงกับผลคูณของประจุ และแปรผกผันกับกำลังสองของระยะห่างระหว่างไอออน และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของตัวกลางที่ไอออนอาศัยอยู่ เช่น ในกรณีที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงเป็นตัวทำละลาย จะพบว่าเมื่อเอาสารอิเล็กโทรไลต์ละลายลงไป แรงดึงดูดซึ่งกันและกันของสารจะลดลงและแตกตัว (dissociate) เป็นไอออน ถ้าใช้สารตัวกลางหรือตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ จะแตกตัวได้น้อยลง เพราะไอออนชอบที่จะอยู่ด้วยกันเป็นไอออนคู่ (ion-pairs) มากกว่า อย่างไรก็ตามลักษณะ ไอออนคู่นี้ก็พบได้เช่นกัน ในกรณีที่ตัวถูกละลายมีความเข้มข้นมากในน้ำ เพราะในสภาวะเช่นนั้น ไอออนอยู่ใกล้กันมากพอที่จะทำให้เกิดไอออนคู่ได้

มีสารประกอบหลายชนิดที่มีลักษณะการเกาะเกี่ยวแบบ โควาเลนต์ เมื่ออยู่เป็นสารบริสุทธิ์ แต่เมื่อใส่ลงไปในตัวทำละลายจะเกิดการแตกตัวเป็นไอออนได้ เนื่องจากมีปฏิกิริยา

ระหว่างตัวทำละลายกับตัวถูกละลายที่เติมลงไป เช่น ถ้าใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย โมเลกุลของน้ำสามารถรับโปรตอนของตัวถูกละลายได้ ทำให้ตัวถูกละลายเกิดการแตกตัวเป็นไอออน



จะเห็นว่า คุณสมบัติการแตกตัวในตัวทำละลายของสารอิเล็กโทรไลต์ มีความสำคัญในการทำให้สารละลายนำไฟฟ้า ดังนั้นเราจึงนิยามแบ่งชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์ตามความสามารถในการแตกตัวให้ไอออนอิสระ เมื่อน้ำเป็นตัวทำละลาย

- อิเล็กโทรไลต์แก่ (strong electrolyte) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเมื่อละลายน้ำแล้ว จะแตกตัวได้หมดหรือเกือบหมด
- อิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolyte) เมื่อละลายน้ำแล้ว จะมีการแตกตัวน้อย คือยังคงอยู่ในรูปของไอออนคู่ หรือสารประกอบโคเวเลนต์อยู่

กรดแก่ เบสแก่ และเกลือ จะจัดอยู่ในพวกอิเล็กโทรไลต์แก่ ส่วนกรดหรือด่างของสารอินทรีย์ และกรดอ่อนจะจัดอยู่ในพวกอิเล็กโทรไลต์อ่อน

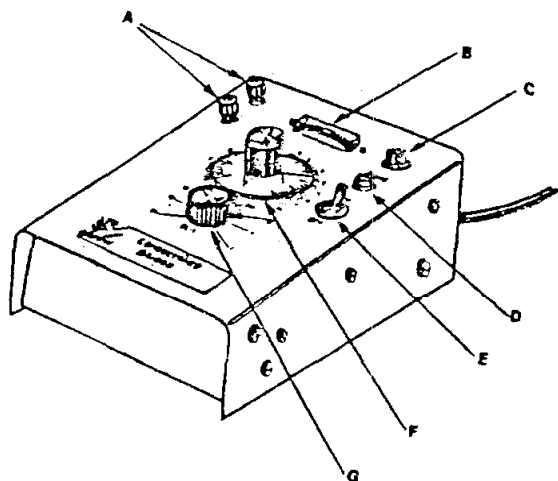
อย่างไรก็ตาม สารชนิดหนึ่งอาจเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ในน้ำ แต่เป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อนในตัวทำละลายอื่นๆ ได้

2.2 การวัดค่าความนำไฟฟ้า

ถ้าจุ่มขั้วไฟฟ้าชนิดแผ่นที่มีพื้นที่ผิว A ตารางเซนติเมตร สองขั้วลงไปในสารอิเล็กโทรไลต์ โดยวางให้ขั้วทั้งสองขนานกัน และห่างกัน 1 เซนติเมตร ค่าความนำไฟฟ้าที่วัดได้จะเป็น

$$KA/l \quad \text{โอห์ม}^{-1}$$

โดยที่ K เป็นค่าความนำไฟฟ้าจำเพาะ (specific conductance) มีหน่วยเป็น โอห์ม⁻¹ เซนติเมตร⁻¹

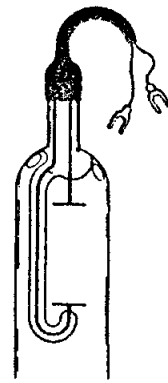
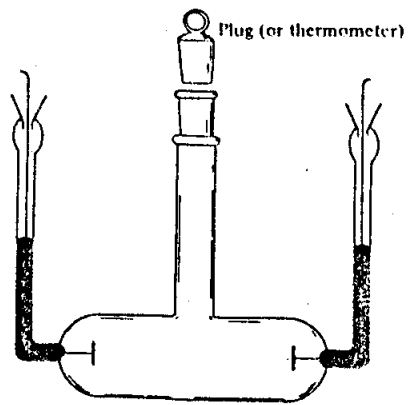
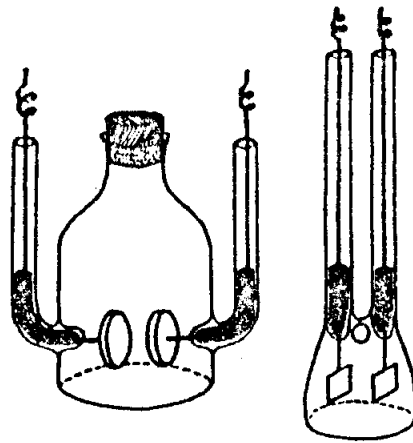


- A : cell terminals
- B : null point meter
- C : fuse holder
- D : mains indicator
- E : on/off switch
- F : bridge balance control
- G : range selector

รูปที่ 2.1 เครื่องมือวัดความนำไฟฟ้า

ค่า K จะขึ้นอยู่กับ ความเข้มข้น อุณหภูมิที่ทำการทดลอง และคุณสมบัติของสาร อิเล็กโทรไลต์ หน่วยของ โอห์ม⁻¹ มักจะเรียกเป็น ไมห์ (mho) หรือหน่วย SI คือ siemen

เราจะวัดค่าความนำไฟฟ้าโดยใช้เซลล์ความนำไฟฟ้า (conductance cell) ชนิดต่างๆ ซึ่งได้แสดงไว้ในรูป 2.2



รูปที่ 2.2 เซลล์ความนำไฟฟ้าแบบต่างๆ

เซลล์เหล่านี้สร้างขึ้นด้วยแก้วชนิดพิเศษปราศจากสารเจือปน ก่อนการวัดทุกครั้ง จะต้องล้างเซลล์ด้วยน้ำกลั่นหลายๆครั้ง เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีสารแปลกปลอมหรือไอออนต่างๆ อยู่ ซึ่งจะทำให้ค่าความนำไฟฟ้าที่วัดได้ผิดไป ลักษณะของเซลล์ที่ใช้จะเลือกโดยพิจารณา ธรรมชาติของสารอิเล็กโทรไลต์ที่นำมาวัด เพราะค่าความนำไฟฟ้านอกจากจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ ของขั้วไฟฟ้า ซึ่งโดยมากทำด้วยโลหะแพลทินัม (platinum) แล้ว ยังขึ้นอยู่กับระยะห่าง ของแผ่นขั้วทั้งสองด้วย สำหรับเซลล์ความนำไฟฟ้ามาตรฐาน จะใช้แผ่นแพลทินัมที่มีพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตร 2 แผ่น วางห่างกัน 1 เซนติเมตร นั่นคือ ในการวัดโดยเซลล์ชนิดนี้ ปริมาตรของสารอิเล็กโทรไลต์จะเท่ากันทุกครั้ง คือ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าความนำ ไฟฟ้าที่วัดออกมาได้จะเป็นค่าความนำไฟฟ้าจำเพาะ

อย่างไรก็ตาม ในการสร้างเซลล์แบบนี้ ความผิดพลาดอาจเกิดขึ้นได้ เช่น แผ่นขั้ว ไฟฟ้าอาจไม่ขนานกัน หรือ ระยะห่างไม่เป็น 1 เซนติเมตร ตามต้องการเราจึงให้ค่า $1/A$ เป็นค่าคงที่เซลล์ (cell constant) แต่ละเซลล์ โดยทั่วไป โรงงานผู้ผลิตจะให้ ค่าคงที่เซลล์ในคู่มือการใช้ โดยระบุว่าเป็นค่าที่อุณหภูมิใด ค่าความนำไฟฟ้าที่วัดได้จะต้อง คูณกับค่าคงที่เซลล์ จึงจะได้ค่าความนำไฟฟ้าที่ถูกต้อง

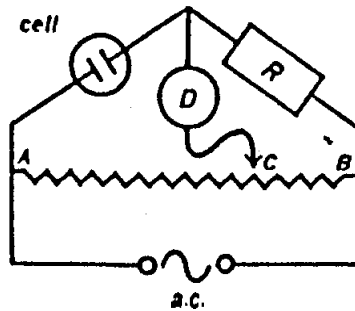
$$K = (\text{observed conductance}) \times (\text{cell constant}) \quad (2.2)$$

ค่า $\frac{1}{A}$ นี้ ไม่สามารถวัดโดยตรงได้ แต่จะอาศัยการวัดค่าความนำ

ไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์มาตรฐาน ซึ่งรู้ค่าความนำไฟฟ้าจำเพาะที่อุณหภูมิต่างๆ อยู่แล้ว เช่นสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) มาตรฐาน

โดยทั่วไป เราจะใช้เซลล์ที่มีค่าคงที่เซลล์ต่ำ (แผ่นขั้วไฟฟ้าใหญ่ และอยู่ใกล้กัน) ในการศึกษาความนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่าความนำไฟฟ้าต่ำ น้ำที่ใช้เป็น ตัวทำละลายในการทดลองจะต้องผ่านการกลั่นและการกำจัดไอออนก่อน

ในการวัดค่าความนำไฟฟ้านั้น วงจรไฟฟ้าที่สำคัญคือ วงจรสะพานของหวีทส์โตน (Wheatstone's bridge) ซึ่งแสดงไว้ดังรูป 2.3



รูปที่ 2.3 การวัดความนำไฟฟ้า โดยใช้สะพานของหวิทสโตน

กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในวงจรเป็นกระแสไฟฟ้าสลับ เนื่องจากในระหว่างการวัด อาจเกิดโพลาไรเซชัน (polarisation) ขึ้นระหว่างแผ่นขั้วไฟฟ้าได้ การใช้กระแสไฟฟ้าสลับจะสามารถแก้ไขได้

วงจรในรูป 2.3 ทำงานโดย บรรจूसารอิเล็กทรอนิกส์ที่วัดในเซลล์ เลือกค่า R หรือ ความต้านทานที่เหมาะสม เลื่อนตำแหน่ง C ไปบนลวดโพเทนทิโอมิเตอร์มาตรฐาน AB จนกว่าเข็มของกัลวาโนมิเตอร์ D จะชี้ที่ศูนย์ ซึ่งหมายความว่าวงจรนี้อยู่ในสมดุล และไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน D

ที่จุดสมดุล

$$\frac{\text{ค่าความต้านทานของเซลล์}}{R} = \frac{AC}{CB}$$

และ

$$\frac{1}{\text{ค่าความต้านทานของเซลล์}} = \text{ค่าความนำไฟฟ้าของสารละลาย} = \frac{KA}{l} \quad (2.3)$$

การจะวัดค่าความนำไฟฟ้าได้อย่างแม่นยำ จะต้องใช้น้ำกลั่นที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยมีค่าความนำไฟฟ้าจำเพาะประมาณ 0.05×10^{-6} โอห์ม⁻¹ เซนติเมตร⁻¹ ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และควรวัดในบรรยากาศเฉื่อย (inert atmosphere) เพราะถ้ามีน้ำบริสุทธิ์สัมผัสกับอากาศ ค่าความนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นไปถึง $0.8-0.9 \times 10^{-6}$ โอห์ม⁻¹ เซนติเมตร⁻¹ เนื่องจากมีคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปละลายอยู่

ในกรณีที่สารอิเล็กโทรไลต์ที่จะวัดเจือจางมาก ๆ จะต้องเอาค่าความนำไฟฟ้าจำเพาะของตัวทำละลายเข้ามาลบออก

$$K_{\text{solute}} = K_{\text{solution}} - K_{\text{solvent}} \quad (2.4)$$

2.3 ความนำไฟฟ้าสมมูล (Equivalent Conductance)

ดังที่กล่าวแล้วว่า ค่าความนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นในตัวทำละลายด้วย การเปรียบเทียบค่าความนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ จะต้องทำที่ความเข้มข้นเดียวกัน ในที่นี้จะใช้ค่าความนำไฟฟ้าสมมูล Λ_c เป็นตัวเปรียบเทียบ

ให้

$$\Lambda_c = \frac{1000K}{c} \text{ โอห์ม}^{-1} \text{ ตารางเซนติเมตร} \quad (2.5)$$

ในที่นี้ c จะเป็นความเข้มข้นในหน่วย กรัมสมมูลต่อลิตร สารอิเล็กโทรไลต์ทั่วไป จะมีค่า Λ_c ลดลง เมื่อความเข้มข้นมากขึ้น

สำหรับสารอิเล็กโทรไลต์แก่ ถ้าเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Λ_c กับ \sqrt{c} ในช่วงความเข้มข้นต่ำๆ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีจุดตัดแกนเป็น Λ_0 โดยจะเป็นค่าความนำไฟฟ้าสมมูลที่สภาวะเจือจางอนันต์ (infinite dilution) ค่านี้จะเป็นค่าคงที่สำหรับสารอิเล็กโทรไลต์แต่ละชนิด Λ_0 จะขึ้นกับอุณหภูมิ และชนิดของตัวทำละลายเท่านั้น อย่างไรก็ตามวิธีที่กล่าวมานี้ไม่สามารถใช้กับกรณีที่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์อ่อนได้ สำหรับสารอิเล็กโทรไลต์อ่อนจะต้องใช้วิธีทางอ้อมดังต่อไปนี้

โคห์ลเราช (Kohlrausch) แสดงให้เห็นว่า ที่สภาวะเจือจางอนันต์

$$(\Lambda_0)_{MA} = (\lambda_0)_{M+} + (\lambda_0)_{A-} \quad (2.6)$$

Λ_0 เป็นผลบวกของ $(\lambda_0)_{M+}$ และ $(\lambda_0)_{A-}$ ซึ่งเป็นค่าความนำไฟฟ้าจำกัดเชิงไอออน (limiting ionic conductance) ค่าของ $(\lambda_0)_{M+}$ และ $(\lambda_0)_{A-}$ มีผู้ทำการทดลองสำหรับสารเกือบทุกชนิดแล้ว

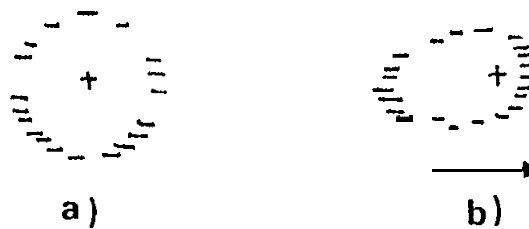
2.4 การเคลื่อนที่ของไอออนและบรรยากาศของไอออน

จากการศึกษาการนำไฟฟ้าในสารอิเล็กโทรไลต์ แสดงให้เห็นว่าไอออนต่างชนิดกัน จะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วไม่เท่ากัน การเคลื่อนที่ (mobility) ของไอออนอาจจะให้คำนิยามว่าเป็น ความเร็วในการเคลื่อนที่ (เซนติเมตร วินาที⁻¹) ของไอออนภายใต้ความชันศักย์ไฟฟ้า (potential gradient) 1 โวลต์ เซนติเมตร⁻¹

ค่าการเคลื่อนที่จะขึ้นกับ อุณหภูมิ ความหนืดของตัวทำละลาย และแรงกระทำจากไอออนชนิดต่างๆในสารละลาย ปัจจัยที่เป็นอุปสรรคในการเคลื่อนที่ของ ไอออน คือการมีไอออนที่ประจุตรงกันเข้ามาห้อมล้อม เราอาจเรียกไอออนที่มาล้อมรอบนี้ว่าเป็น "บรรยากาศไอออน" (ionic atmosphere)

ไอออนจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วต่างกันเนื่องมาจาก 2 สาเหตุ คือ

- ไอออนมีแรงดึงดูดกับบรรยากาศของมัน พิจารณาไอออนบวกซึ่งมีบรรยากาศเป็นไอออนลบล้อมรอบอยู่ ถ้ามีสนามไฟฟ้ามากกระทำกับกลุ่มของไอออนนี้ ไอออนบวกและลบจะเคลื่อนที่ในทิศทางตรงกันข้ามกัน โดยไอออนบวกจะมีแนวโน้มเคลื่อนที่ห่างจากกลุ่มของไอออนลบ ในขณะที่ไอออนลบพยายามต้านการเคลื่อนที่ของไอออนบวก ขบวนการทั้งสองอันนี้ใช้เวลาไม่เท่ากัน ทำให้เกิดการไม่สมมาตรของไอออนลบรอบไอออนบวก ดังรูป 2.4 และการดึงดูดของไอออนกับบรรยากาศที่ไม่สมมาตรนี้ทำให้ไอออนเคลื่อนที่ช้าลง ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าการผ่อนคลาย (relaxation effect)



รูปที่ 2.4 a) รูปบรรยากาศของไอออน เมื่อไม่มีสนามไฟฟ้า

b) บรรยากาศของไอออนเมื่อมีสนามไฟฟ้า

- แรงต้านทานการเคลื่อนที่ เกิดจากการที่ไอออนในบรรยากาศเคลื่อนที่ในทางตรงกันข้ามกับไอออนที่อยู่ตรงกลาง ทำให้เกิดความหนืดในการเคลื่อนที่ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า อิเล็กโทรโฟเรติก (electrophoretic effect)

จะเห็นว่าพฤติกรรมของไอออนในสารละลาย มีความสำคัญในการเกิดปรากฏการณ์ต่างๆ ดังนั้น เราจึงแทนความเข้มข้นของไอออน c (ionic concentration) ด้วยแอกติวิตีเชิงไอออน (ionic activity) a

$$\text{โดยให้} \quad a = [c]^\gamma \quad (2.7)$$

ในที่นี้ γ คือ ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

ถ้าไอออนมีอยู่ในสารละลายน้อย หรือ อยู่ในสภาวะเจือจางอันันต์ จะถือว่าไอออนตัวนั้น ไม่มีแรงกระทำจากไอออนอื่นๆ γ จะมีค่าเป็น 1 แอกติวิตีของไอออนแต่ละชนิดจะมีค่าเท่ากับความเข้มข้น อย่างไรก็ตามเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น จะเกิดบรรยากาศของไอออนขึ้น ค่า γ จะน้อยกว่า 1

ในการทดลอง เราไม่สามารถวัดค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนแต่ละชนิดได้ แต่เราสามารถวัดค่าเฉลี่ยของมัน หรือสัมประสิทธิ์ตัวกลางแอกติวิตี γ_{\pm} (mean activity coefficient) ได้

กรณีที่สารอิเล็กโทรไลต์ 1 โมเลกุล แตกตัวให้ประจุบวกเป็น x และประจุลบเป็น y ถ้าสารอิเล็กโทรไลต์นี้มีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเป็น γ_+ และ γ_- ตามลำดับ สัมประสิทธิ์ตัวกลางแอกติวิตี จะให้ค่าจำกัดความได้ดังสมการ (2.8)

$$\gamma_{\pm} = [\gamma_+^x \gamma_-^{y(x+y)}]^{-1} \quad (2.8)$$

ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของไอออน และค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีได้ถูกค้นพบโดย เดบายและฮึคเกิล (Debye and Hückel) คือ

$$\log \gamma_{\pm} = -AZ + Z \sqrt{I} \quad (2.9)$$

โดย Z_+ และ Z_- เป็นประจุของไอออนบวกและไอออนลบ ตามลำดับ
 A เป็นค่าคงที่ ขึ้นกับชนิดของตัวทำละลาย และมีค่า 0.509 ในกรณีของน้ำที่

25 องศาเซลเซียส

I เป็นค่าความแรงเชิงไอออน (ionic strength) ความแรงเชิงไอออนนี้จะ
 เป็นตัวบ่งบอกให้ทราบถึงความแรงของสนามไฟฟ้าที่เกิดจากไอออนต่างๆ ในสารละลาย

กรณีที่มีไอออนหลายชนิดในสารละลาย

$$I = \frac{1}{2} ([C_1] Z_1^2 + [C_2] Z_2^2 + \dots) = \sum_i [C_i] Z_i^2 \quad (2.10)$$

โดยที่ $[C_i]$ และ Z_i เป็นความเข้มข้น และประจุของไอออนตามลำดับ

สมการ (2.9) จะใช้ได้ดีเมื่อ I มีค่าเข้าใกล้ 0 และจะใช้ไม่ได้ดี
 เมื่อ I มีค่ามากกว่า 0.01 และไอออนมีประจุมากกว่า 1

2.5 ความนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์แก่

อนซาเกอร์ (Onsager) ได้เสนอสมการความสัมพันธ์ระหว่างความนำ
 ไฟฟ้าสมมูล และความเข้มข้นในกรณีที่สารอิเล็กโทรไลต์เป็น แบบวาเลนต์เดี่ยว -
 วาเลนต์เดี่ยว (uni - univalent electrolyte)

$$\Lambda_c = \Lambda_o - (a\Lambda_o + b)\sqrt{[c]} \quad (2.11)$$

โดยที่ a และ b เป็นค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของไอออน
 ในกรณีที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายที่ 25 องศาเซลเซียส

$$a = 0.2274 \quad , \quad b = 59.79$$

เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Λ_c และ $\sqrt{[c]}$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน $-(a\Lambda_0 + b)$ และมีจุดตัดที่ Λ_0 ถ้าสารละลายมีความเข้มข้นมากเกินไปผลที่ได้จะเบี่ยงเบนออกจากสมการ (2.11)

2.6 การแตกตัวของสารอิเล็กโทรไลต์

เราจะทราบปริมาณการแตกตัวของสารอิเล็กโทรไลต์ได้ โดยอาศัยค่าองศาของการแตกตัว (degree of dissociation) α ซึ่งจะให้เราจำกัดความว่าเป็นอัตราส่วนที่สารอิเล็กโทรไลต์จำนวน 1 กรัมสมมูล แตกตัวไปเป็นไอออนอิสระ อาร์เรเนียสได้เสนอสมการของ α ว่า

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} \quad (2.12)$$

สมการนี้ชี้ให้เห็นว่า ค่าความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออน (ionic mobility) จะไม่เปลี่ยนแปลง เมื่อความเข้มข้นเปลี่ยนแปลง ดังนั้นสมการ (2.12) จะใช้ได้ในกรณีที่ เป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน ซึ่งบรรพการของไอออนมีผลน้อย ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทุกชนิด จะมีความสมดุลระหว่าง โมเลกุลที่ไม่แตกตัวหรือ ไอออนคู่ กับ ไอออนอิสระเสมอ ค่าคงที่ของความสมดุลนี้เรียกว่า ค่าคงที่การแตกตัวอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic dissociation constant, K)

เราจะเขียนสมการการแตกตัวได้ว่า



จากสมการที่ 2.7 และอาศัยความรู้เกี่ยวกับสภาวะสมดุล

$$K = \frac{a_{M^+} a_{A^-}}{a_{MA}} = \frac{[C_{M^+}][C_{A^-}]}{[C_{MA}]} \cdot \frac{\gamma_{M^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{MA}} \quad (2.14)$$

ถ้าเรานำสาร MA จำนวน c กรัมโมเลกุลมาละลายน้ำ แล้วให้ปริมาตรของสารละลายเป็น 1 ลิตร ให้องศาในการแตกตัวในกรณีนี้เป็น α ค่า $[C_{MA}]$, $[C_{M^+}]$ และ $[C_{A^-}]$ อาจแทนที่ด้วย $(1-\alpha)c$, αc และ αc ได้ตามลำดับ

ออสวาลด์ (Oswald) ได้เสนอสมการความสัมพันธ์ของตัวแปรเหล่านี้ว่า

$$\frac{[C_{M^+}][C_{A^-}]}{[C_{MA}]} = \frac{\alpha^2 [C]}{(1-\alpha)} = k \text{ (constant)} \quad (2.15)$$

สมการ (2.15) นี้ เรียกว่า "กฎเจือจางออสวาลด์" (Ostwald dilution law) แทนสมการ (2.15) ลงไปในสมการ (2.14)

$$K = k \cdot \frac{\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{MA}} \quad (2.16)$$

ในกรณีที่สารเป็นพวกอิเล็กโทรไลต์อ่อน ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าประมาณ 1 ซึ่งจะทำให้ค่า K มีค่าประมาณ k

จากสมการ (2.12) และ (2.15) สำหรับกรณีอิเล็กโทรไลต์อ่อน

$$\Lambda_c \text{ Ccl} = (k\Lambda_0^2) \frac{1}{\Lambda_c} - k\Lambda_0 \quad (2.17)$$

เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\Lambda_c [c]$ กับ $1/\Lambda_c$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน $k\Lambda_0^2$ ซึ่งจะทำให้คำนวณ k และ Λ_0 ได้ ถ้ามีข้อมูลที่สามารถแทนลงในสมการ 2.17 สองชุด ค่าคงที่การแตกตัวของผลศาสตร์ K จะสามารถหาได้จากวิธีของแมคอินส์และเชดโลว์สกี (MacInnes and Shedlosky) ซึ่งต้องการความแม่นยำในการวัดความนำไฟฟ้าค่อนข้างสูง

และสมการ (2.9) และ (2.16)

$$\log k = \log K + 2\sqrt{I} \quad (2.18)$$

$$\Lambda = (1 - \alpha)\Lambda_{\text{salt}} + \alpha\Lambda_{\text{HCl}} \quad (2.21)$$

โดยที่ Λ_{HCl} เป็นค่าความนำไฟฟ้าของสารละลาย HCl ที่มีความเข้มข้น C
 Λ_{salt} เป็นค่าความนำไฟฟ้าของสารละลายอะนินไฮโดรคลอไรด์ที่
 ความเข้มข้นเท่ากับเมื่อไม่มีการสลายตัว เนื่องจากเติมอะนินลงไปให้มากพอ

หลังจากที่คำนวณค่า α ได้แล้ว K_h จะหาได้จากสมการ (2.20) อย่างไรก็ตาม ถ้า
 ต้องการค่า K_h แม่นยำกว่านี้ เราอาจคูณสมการ (2.20) ทั้งตัวคูณและตัวหารด้วย a_{OH^-}
 ซึ่งจะทำให้ $K_h = K_w/K_b$ โดยที่ K_w เป็นผลคูณของความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ของน้ำ
 เมื่อมีการแตกตัว และ K_b เป็นค่าคงที่การแตกตัวของเบสของอะนิน

2.8 ผลของความแรงเชิงไอออนต่อการละลายของเกลือ

ในสารละลายเข้มข้นของเกลือที่ละลายน้ำได้ยาก MA สภาพละลายได้
 (solubility, s) จะมีค่าเท่ากับ ความเข้มข้นของ M^+ หรือ A^- โดยมีข้อแม้ว่า
 เกลือที่ละลายอยู่นั้นจะต้องแตกตัวหมด

ค่าผลคูณสภาพละลายได้ (solubility product K_s) จะนิยามว่า

$$K_s = (a_{M^+} a_{A^-}) = ([C_{M^+}][C_{A^-} - 1])(\gamma_{M^+} \gamma_{A^-}) = s^2 \gamma_{\pm}^2 \quad (2.22)$$

โดยที่สมการ (2.22) จะเป็นกรณีที่มีความเข้มข้นสูงๆ สำหรับเกลือแต่ละชนิด K_s
 จะเป็นค่าคงที่ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ เราอาจเขียนสมการ (2.22) ใหม่ว่า

$$\log s = \log \gamma_{\pm} + \log \sqrt{K_s} \quad (2.23)$$

ถ้าใช้สมการ (2.9) ช่วยจะได้ว่า

$$\log s = A Z_+ Z_- \sqrt{I} + \log \sqrt{K_s} \quad (2.24)$$

จะเห็นว่า ค่าสภาพละลายได้ของเกลือจะขึ้นกับความแรงเชิงไอออน จาก

สมการ (2.24) พบว่า ค่า I จะเพิ่มขึ้นได้โดยเติมอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับเกลือลงไป ซึ่งจะทำให้การละลายของ MA สูงขึ้น ค่า I ที่เพิ่มขึ้นจะต้องไม่มากนักตามข้อกำหนดของสมการ (2.9) ถ้าเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log s$ กับ \sqrt{I} จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเป็น AZ_+Z_- และค่า K_s จะได้จากจุดตัดของกราฟนี้

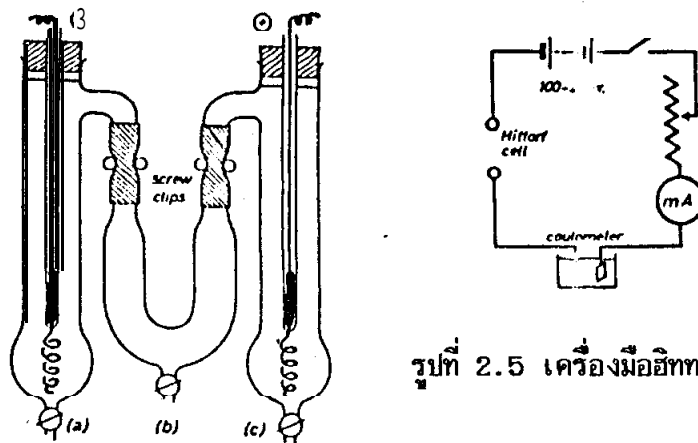
2.9 ค่าการนำพา (Transport Number)

ในการแยกสลายด้วยไฟฟ้า (electrolysis) ของสารอิเล็กโทรไลต์ MA ไอออนบวกและไอออนลบ มักจะวิ่งเข้าหาขั้วไฟฟ้าด้วยความเร็วต่างกัน ในที่นี้ให้ u และ v ตามลำดับ ซึ่งจะทำให้การนำกระแสไฟฟ้าโดยไอออนทั้งสองประเภทนี้ไม่เท่ากันด้วยความเร็วของไอออน u และ v จะแปรผันโดยตรงกับความนำไฟฟ้าเชิงไอออน λ_+ และ λ_- ของไอออน M^+ และ A^- ตามลำดับ เราจะเรียกอัตราส่วนของการนำไฟฟ้าโดยไอออนแต่ละชนิดในสารอิเล็กโทรไลต์ว่าเป็น "ค่าการนำพา" (transport number, t)

$$t_{M^+} = \frac{u}{(u + v)} ; t_{A^-} = \frac{v}{(u + v)} \quad (2.25)$$

ดังนั้น ค่าการนำพาไอออนจะขึ้นอยู่กับค่าการเคลื่อนที่ของตัวเอง และขึ้นอยู่กับค่าการเคลื่อนที่ของไอออนตรงกันข้าม (counter-ion) ด้วย

ฮิททอร์ฟ (Hittorf) สังเกตว่า ในระหว่างการแยกสลายด้วยไฟฟ้า ความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะไม่เท่ากัน ปรากฏการณ์อันนี้อาจนำไปใช้ในการวัดค่าการนำพาได้ เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองแสดงไว้ในรูป 2.5



รูปที่ 2.5 เครื่องมือฮิททอร์ฟ

ตัวอย่างเช่น ในการแยกสลายด้วยไฟฟ้าของสารเงินไนเตรต (silver nitrate) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่เป็นโลหะเงิน (silver electrode) ปริมาณไฟฟ้าแต่ละฟาราเดย์ (faraday) ที่ผ่านลงไปในสารละลายจะทำให้ $u/(u+v)$ สมมูลของ Ag^+ เคลื่อนย้ายไปยังส่วน a และ $v/(u+v)$ สมมูลของ NO_3^- เคลื่อนย้ายออกจาก a และมีการสูญเสีย 1 สมมูลของ Ag^+ จาก a เนื่องจาก Ag^+ ไปเกาะหรือพอกพูนที่ขั้วไฟฟ้า ทำให้การสูญเสียทั้งหมดของ $AgNO_3$ ต่อฟาราเดย์ จากส่วน a นี้ มีค่าเป็น $v/(u+v)$ สมมูล เท่ากับค่าการนำพาของ NO_3^- ไอออน ในทำนองเดียวกันเราอาจจะแสดงให้เห็นว่าส่วน c จะมีปริมาณ $AgNO_3$ เพิ่มขึ้นอีก $v/(u+v)$ สมมูลต่อฟาราเดย์ ในส่วน b ไม่ควรมีการเปลี่ยนแปลงใดๆ อย่างไรก็ตาม ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงปริมาณ $AgNO_3$ จะเนื่องมาจากการแพร่ อย่างไรก็ตามกันทั่วไปว่า ไอออนที่อยู่ในสารละลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งในน้ำ จะมีโมเลกุลของน้ำมาห้อมล้อมอยู่ ดังนั้น การที่ไอออนเคลื่อนที่ไป จึงดึงเอาโมเลกุลของน้ำติดตามไปด้วย ด้วยเหตุผลนี้เอง ความเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสอง จึงต้องวัดโดยอาศัยหน่วยน้ำหนักเป็นหลัก

สมมติว่า x กรัม ของสารละลายที่ขั้วลบมีเงินไนเตรต y กรัม หลังจากชบวนการอิเล็กโทรลิซิสได้เสร็จสิ้นแล้ว (x-y) กรัม จะเป็นน้ำหนักของน้ำในสารละลายนี้ และถ้า (x-y) กรัม ของน้ำในตอนเริ่มแรกมีเงินไนเตรต z กรัม ความเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นจะเป็น (z-y) กรัม และ

$$t_{NO_3^-} = \frac{(z-y)/w}{11} \quad (2.26)$$

โดยที่ w เป็นน้ำหนักสมมูล (equivalent weight) ของเงินไนเตรต และ n เป็นจำนวนฟาราเดย์ที่ผ่านลงไปในวงจร

ถ้าเราหาค่าการนำพาของไนเตรตได้แล้ว สำหรับของไอออนเงินจะคำนวณได้จาก

$$t_{cation} + t_{anion} = 1 \quad (2.27)$$

2.10 pH และการวัด pH

สมการสมดุลของการแตกตัวของน้ำ เขียนได้ว่า



หมายความว่า ผลคูณของแอกติวิตีของ H^+ และ OH^- จะคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ค่า $a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$ นี้ จะเรียกว่าเป็นผลคูณเชิงไอออนของน้ำ K_w (ionic product for water) และจะมีค่า 10^{-14} ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

ความเป็นกรดหรือด่างในสารละลายของน้ำ จะสามารถบอกได้โดยใช้ค่า pH ซึ่งจะนิยามว่า

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log \frac{K_w}{a_{\text{OH}^-}} \quad (2.29)$$

ดังนั้นสารละลายที่เป็นกลาง จะมีแอกติวิตีของ H^+ และ OH^- เท่ากัน โดยจะมีค่าเท่ากับ $\sqrt{K_w}$ หรือ 10^{-7} pH ของสารละลายที่เป็นกลางจึงมีค่าเป็น 7 สเกลของ pH จะแบ่งจาก 0 ถึง 14 โดยจุดกึ่งกลางเป็น 7 ซึ่งเป็นจุดแสดงสถานะเป็นกลาง ในกรณีของกรด pH จะมีค่าต่ำกว่า 7 และ ด่างจะมี pH สูงกว่า 7 เราอาจประมาณค่าแอกติวิตีให้เท่ากับค่าความเข้มข้นในสมการ (2.29) ถ้าค่าความแรงเชิงไอออนต่ำมาก

2.11 สารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer Solutions)

สารละลายบัฟเฟอร์เป็นสารละลายที่ pH ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเติมกรดหรือด่างปริมาณน้อยๆ ลงไป สารละลายชนิดนี้อาจเตรียมได้โดยละลายกรดอ่อน และเกลือที่ได้จากเบสแก่ของกรดอ่อนนั้น เช่น CH_3COOH และ CH_3COONa ในน้ำ โดยเลือกอัตราส่วนที่เหมาะสมจะได้ pH ตามต้องการ ยังมีสารละลายบัฟเฟอร์ชนิดอื่นๆ อีก เช่น สารละลายของเบสอ่อนกับเกลือของมัน ตัวอย่างเช่น NH_4OH กับ NH_4Cl สารละลายที่มีเกลือของกรดพอลิเบสิก (polybasic acid) เช่น NaHCO_3 กับ Na_2CO_3 ก็อาจ

นำมาใช้เป็นบัฟเฟอร์ได้ ด้วยการเลือกใช้สารละลายบัฟเฟอร์ที่เหมาะสม จะกำหนดช่วงของ pH ตามต้องการได้

เราจะเข้าใจการทำงานของสารละลายบัฟเฟอร์ โดยใช้ตัวอย่างกรดอะซีติก กับ โซเดียมอะซีเตต ถ้าเติมกรดปริมาณน้อยลงไป โซเดียม ไอออนที่เติมลงไปจะรวมกับ อะซีเตต ไอออน เกิดเป็นกรดอะซีติกซึ่งเป็นกรดที่แตกตัวได้น้อย หรืออาจอนุมานได้ว่า ไม่แตกตัว ในขณะที่ถ้าเติมเบสเล็กน้อยลงไป สารละลาย โซเดียมอะซีล ไอออนที่เติมลงไป จะทำปฏิกิริยากับกรดอะซีติก ทำให้เกิดน้ำกับอะซีเตต ไอออน จะเห็นได้ว่าหลักการคือ โซเดียม ไอออน หรือ โซเดียมอะซีล ไอออนที่เติมลงไปจะถูกจับไว้ โดยมีสารที่แตกตัวได้น้อย เกิดขึ้นมา ซึ่งจะเป็นการป้องกันการเปลี่ยน pH นั้นเอง อย่างไรก็ตามการป้องกันการ เปลี่ยนแปลง pH ของบัฟเฟอร์แต่ละชนิดจะมีขอบเขตจำกัด โดยขึ้นกับปริมาณกรดหรือเบส ที่เติมลงไปว่าจะมีมากน้อยเพียงใด

ในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH ตามต้องการ จากกรดอ่อนและเกลือของ กรดอ่อนนั้นควรที่จะเลือกใช้กรดที่มีค่า $pK (-\log_{10} K)$ ใกล้กับ pH ที่ต้องการ และปริ มานของเกลือที่จะเติมลงไป จะคำนวณได้ดังต่อไปนี้

สมมติว่ากรดที่ใช้เป็นชนิด HA และเกลือเป็น NaA จากสมการ (2.14)

$$K = (a_{H^+} + a_{H^-})/a_{HA} \quad \text{และ}$$

$$-\log a_{H^+} = -\log K = \log \left(\frac{[C_{HA}]}{[C_{A^-}]} \right) - \log \left(\frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} \right) \quad (2.30)$$

เราอาจสมมติว่า เกลือที่อยู่ในสารละลายทำให้กรดอ่อนไม่แตกตัวเลย ดังนั้น $[C_{HA}]$ และ $[C_{A^-}]$ จะเท่ากับความเข้มข้นของกรดและเกลือ ตามลำดับ ถ้าเราไม่คำนึง ถึงค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี เราจะเขียนสมการเฮนเดอร์สัน (Henderson equation) ว่า

$$pH = pK + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]} \quad (2.32)$$

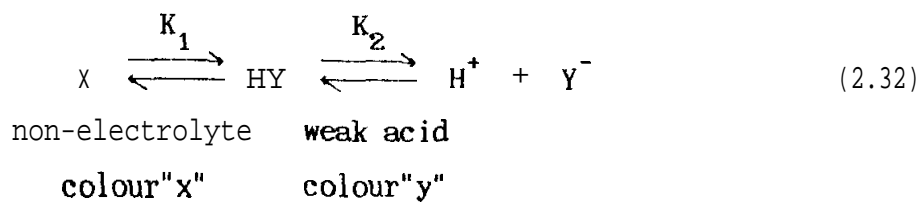
จากสมการนี้ จะสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของกรด และเกลือที่จะทำได้

สารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH โดยประมาณตามต้องการได้ การปรับแต่ง pH อาจต้องทำหลังจากนี้โดยเติมกรด หรือด่างลงไปอีกเล็กน้อย โดยใช้ pH มิเตอร์เป็นเครื่องมือช่วยวัดค่า pH

ในสมการ (2.31) ค่า k เป็นค่าคงที่จากกฎเจือจาง (dilution law) ดังปรากฏแล้วในสมการ (2.16) ในกรณีกรดอ่อนค่า k จะไม่แตกต่างจาก K มากนัก ดังนั้นอาจจะใช้สมการ เช่นเดียวกับค่าคงที่การแตกตัวได้ ค่า pH จะเท่ากับค่า pK เมื่อความเข้มข้นของกรดมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของเกลือ

2.12 อินดิเคเตอร์ (Indicators)

อินดิเคเตอร์เป็นสารซึ่งสามารถเปลี่ยนสีไปตาม pH ของสารละลายโดยสมดุลของอินดิเคเตอร์จะประกอบไปด้วยสารซึ่งจะให้สีต่างกันสมการของอินดิเคเตอร์คือ



ในสารละลายกรด สมดุลในสมการ (2.32) จะไปทางซ้าย และสารละลายด่างจะไปทางขวา ซึ่งจะให้สีของสารละลายต่างกัน ผลคูณของค่าคงที่สมดุล $K_1 K_2$ จะเป็นค่าคงที่การแตกตัวของอินดิเคเตอร์ หรือเรียกว่า ค่าคงที่อินดิเคเตอร์ (indicator constant, K_i)

$$K_i = K_1 K_2 = \frac{a_{H^+} a_{Y^-}}{a_X} \quad (2.33)$$

ค่าแอกติวิตีในสมการ (2.33) อาจแทนด้วยค่าความเข้มข้นได้ ค่า K_i จะบอกถึงช่วงการทำงานของอินดิเคเตอร์ โดยจะหมายถึงช่วง pH ที่อินดิเคเตอร์เปลี่ยนสีไป เราอาจจะผสมอินดิเคเตอร์หลายๆ ชนิดเข้าด้วยกัน เพื่อให้ได้ช่วงในการเปลี่ยนสี

มากขึ้น อย่างไรก็ตามถ้าต้องการให้การวัด pH โดยอินดิเคเตอร์แม่นยำมากขึ้น ควรใช้อินดิเคเตอร์เพียงชนิดเดียว โดยเลือกเฉพาะช่วง pH ตามที่ต้องการ โดยใส่อินดิเคเตอร์ลงไปในการละลายบัฟเฟอร์ที่รู้ค่า pH แล้ว จากนั้นก็เทียบกับสีของอินดิเคเตอร์ในการละลายที่เราต้องการทราบ pH การเทียบเคียงสี จะต้องใช้ปริมาณอินดิเคเตอร์ และหลอดทดลองที่เหมือนกัน ที่สำคัญคือสารละลายทั้งสองควรมีค่าความแรงเชิงไอออนเท่ากันด้วย ดังเหตุผลต่อไปนี้

ถ้าเราเริ่มต้นด้วยสมการ (2.33)

$$pH = pK_i - \log\left(\frac{[C_x]}{[C_{y^-}]}\right) - \log\left(\frac{\gamma_x}{\gamma_{y^-}}\right) \quad (2.34)$$

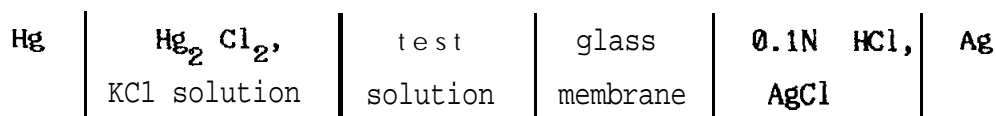
โดยเหตุที่สีของสารละลายถูกกำหนดโดยอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของ x และ y^- สมการ (2.34) แสดงว่าสีของอินดิเคเตอร์ในการละลายอาจเปลี่ยนแปลงไปได้ โดยที่ pH คงที่ เมื่อความแรงเชิงไอออนเปลี่ยนไป อย่างไรก็ตามถ้าเราไม่คำนึงถึงค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี เราจะได้สมการคล้ายกับสมการ (2.31)

$$pH = pK_i + \log\frac{[C_{y^-}]}{[C_x]} = pK_i + \log\frac{\alpha}{(1-\alpha)} \quad (2.35)$$

โดยที่ α ในที่นี้เป็นอัตราส่วนของอินดิเคเตอร์ที่อยู่ในรูปของ y^-

2.13 pH มิเตอร์

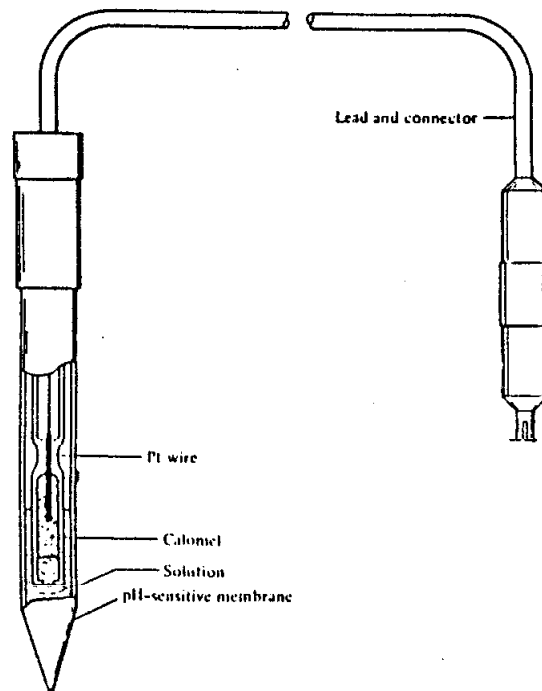
pH ของสารละลายจะสามารถวัดโดยวิธีการทางเคมีไฟฟ้าได้ พิจารณาขั้วไฟฟ้าแก้ว (glass electrode) และขั้วไฟฟ้าคาโลเมล (calomel electrode) จุ่มอยู่ในสารละลายที่มีไฮโดรเจนไอออน ดังภาพ



ที่อุณหภูมิคงที่ จะพบว่าค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force) ของเซลล์^๕ จะเพิ่มขึ้นเป็นเชิงเส้นตรง เมื่อ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น

โดยทั่วไปแรงเคลื่อนไฟฟ้าของสารละลายอาจวัดได้ โดยใช้วงจรโพเทนทิโอเมตริก (potentiometric circuit) อย่างไรก็ตามขั้วไฟฟ้าแก้วจะมีความต้านทานภายใน (internal resistance) ค่อนข้างสูงทำให้กัลวาโนมิเตอร์ (galvanometer) ธรรมดาที่มีความไวไม่พอที่จะวัดจุดสมดุลของวงจรได้อย่างแม่นยำ ดังนั้นในการสร้าง pH มิเตอร์ จึงต้องรวมวงจรมาตรฐานความต่างศักย์ หรือวงจรขยายเข้าไว้ด้วย สำหรับวงจรของ pH มิเตอร์ อาจหาได้ทั่วไปในหนังสือคู่มือที่มากับเครื่องมือ

ขั้วไฟฟ้าแก้วที่กล่าวถึง จะมีลักษณะดังรูปที่ 2.6 คือจะประกอบด้วยท่อแก้วมีปลายเป็นกระเปาะบางทำด้วยแก้วชนิดพิเศษ ภายในบรรจุ HCl 0.1 โมลาร์ และมีขั้วเงิน/เงินคลอไรด์สอดอยู่ภายใน ขั้วไฟฟ้าแก้วจะมีความเปราะบางมาก จึงควรใช้ด้วยความระมัดระวังอย่างยิ่ง



รูปที่ 2.6 ขั้วไฟฟ้าแก้ว

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าแก้วจุ่มลงในสารละลายกรด จะมีศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นระหว่างผิวแก้ว
บาง ศักย์ไฟฟ้านี้จะเป็นฟังก์ชันของ pH ในสารละลาย

$$E = K - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}} = K - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH} \quad (2.36)$$

ค่า K เป็นศักย์อสมมาตร (asymmetry potential) ซึ่งจะแปรผันกับชนิดของ
ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ และคำนวณได้จากการทดลอง ศักย์อสมมาตรนี้จะคล้ายกับเป็นศักย์ไฟฟ้ารอย
ต่อ (liquid junction potential) นั้นเอง

นอกจากขั้วไฟฟ้าแก้วจะใช้วัด pH ของสารละลายได้แล้ว ยังมีขั้วไฟฟ้าอื่นๆ
ที่สร้างขึ้นมาเพื่อวัดแอกติวิตีของไอออนแต่ละชนิดด้วย เช่น Na^+ K^+ และ Ca^{2+} ซึ่ง
หลักการจะคล้ายคลึงกัน คือแก้วที่มีส่วนผสมของสารออกไซด์จะทำหน้าที่เป็นเยื่อแลกเปลี่ยน
ไอออนบวก (cation exchange membrane) ศักย์ไฟฟ้าระหว่างผิวของแก้วจะเกิด
ขึ้นเนื่องจากการแยกตัวของประจุเมื่อไอออนบวกแพร่เข้าหรือออกจากแก้ว เช่นขั้วไฟฟ้าแก้ว
ที่ใช้วัด pH จะใช้แก้วซึ่งเฉพาะเจาะจงกับ H^+ ขั้วไฟฟ้าอันอื่นอาจจะเฉพาะเจาะจงกับ
ไอออนชนิดอื่น เป็นต้น

ขั้วไฟฟ้าเยื่อเหลว (liquid membrane electrode) และขั้วไฟฟ้าสถานะของ
แข็ง (solid state electrode) ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อวัดแอกติวิตีของทั้งไอออนบวกและลบ

ในปัจจุบัน pH มิเตอร์ ได้ถูกออกแบบขึ้นมาเพื่อให้ครอบคลุมการวัดต่างๆ ในเคมีไฟฟ้า
ให้ได้มากที่สุด เช่นในกรณีของ CORNING pH/ion Meter 135 สามารถวัด pH
ศักดาไฟฟ้า อุณหภูมิ แอกติวิตี และอื่นๆ ได้ในเครื่องเดียวกัน เป็นต้น

2.14 สเปกโทรโฟโตเมตรีของอินดิเคเตอร์

ด้วยการปรับแต่ง pH ให้เหมาะสม จะสามารถทำให้อินดิเคเตอร์ทั้งหมดอยู่ในรูปของ x หรือ y ได้ ถ้าให้ความเข้มข้นของอินดิเคเตอร์เป็น c ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของอินดิเคเตอร์ในรูป x และ y จะเป็น

$$A_x = \epsilon_x [c]l \quad (2.37)$$

$$A_y = \epsilon_y [c]l$$

โดยที่ ϵ_x และ ϵ_y เป็นค่าความสามารถในการดูดกลืนแสง (absorptivities) ของอินดิเคเตอร์เมื่ออยู่ในรูป x และ y ตามลำดับ l เป็นระยะทางที่แสงเดินทางผ่านสารละลาย ในกรณีที่ pH อยู่ในช่วงที่ทั้ง x และ y ในสารละลาย

$$\begin{aligned} A &= \epsilon_x (1 - \alpha)[c]l + \epsilon_y \alpha [c]l \\ &= (1 - \alpha)A_x + \alpha A_y \end{aligned} \quad (2.38)$$

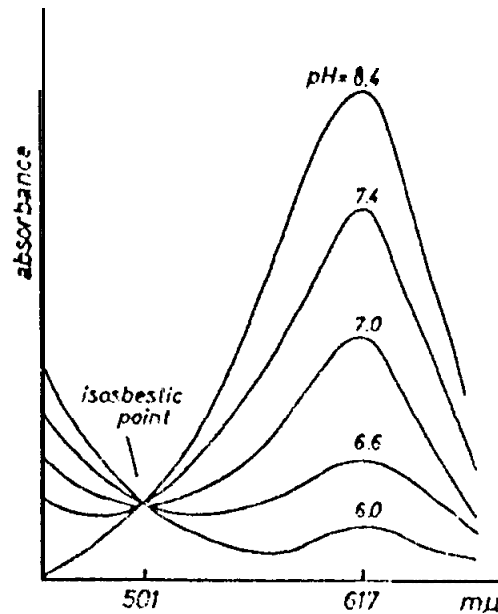
โดยที่ α เป็นอัตราส่วนที่อินดิเคเตอร์อยู่ในรูป y จากสมการที่ 2.35 จะได้ว่า

$$\text{pH} = \text{p}K_i + \log \frac{A - A_x}{A_y - A} \quad (2.39)$$

สมการ (2.39) ทำให้เราสามารถหาค่า K_i โดยอาศัยคุณสมบัติทางการดูดกลืนแสงได้

ความสามารถในการดูดกลืนแสง (absorptivity) ของอินดิเคเตอร์จะขึ้นกับความยาวคลื่นของแสง อย่างไรก็ตามเราสามารถเลือกความยาวคลื่นที่ ϵ_x และ ϵ_y เท่ากัน ทำให้ค่าการดูดกลืนแสงของอินดิเคเตอร์ไม่ขึ้นกับ pH อีกต่อไป จุดนี้เรียกว่า จุดไอโซเบสติก (isobestic point) ซึ่งมีประโยชน์ในการหาความเข้มข้นของอินดิเคเตอร์ โดยไม่ต้อง

ค่านิ่งถึง pH ของสารละลาย



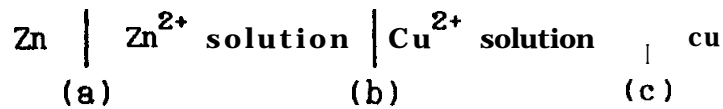
รูปที่ 2.7 สเปกตรัมของโบร โม่ฟีนอลบลูอินดิเคเตอร์ที่ pH และความยาวคลื่นต่างๆ

2.15 เซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrochemical Cells)

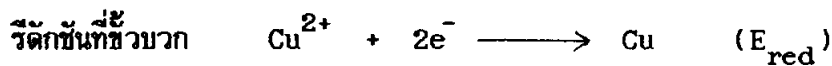
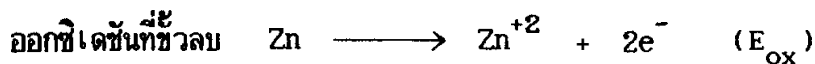
ถ้าเอาโลหะจุ่มลงในสารละลายที่มีไอออนของโลหะนั้นอยู่ จะเกิดความต่างศักย์ที่รอยต่อระหว่างโลหะกับสารละลาย ถ้าโลหะมีแนวโน้มจะถูกออกซิไดซ์ โลหะจะแสดงคุณสมบัติเป็นขั้วลบเมื่อเทียบกับสารละลาย ในทางกลับกันถ้าโลหะมีแนวโน้ม

จะถูกรีดิวซ์ โลหะจะแสดงคุณสมบัติเป็นขั้วบวก ระบบเคมีที่ประกอบด้วยโลหะกับสารละลาย ดังที่กล่าวมานี้เรียกว่า ระบบขั้วไฟฟ้า หรือ ครึ่งเซลล์ (half-cell) เมื่อครึ่งเซลล์ สองอันต่อกันอย่างเหมาะสม จะเรียกว่าเป็นเซลล์โวลตาอิก (voltaic cell)

ตัวอย่างของเซลล์โวลตาอิกเช่น แดเนียลเซลล์ (Daniell Cell) ซึ่งประกอบด้วยโลหะสังกะสีจุ่มลงในสารละลายสังกะสีซัลเฟต (zinc sulphate) และโลหะทองแดงจุ่มลงในสารละลายทองแดงซัลเฟต (copper sulphate) สารละลายสองชนิดนี้เชื่อมต่อกัน โดยไม่มีการผสมทำให้ไอออนสามารถติดต่อกันถึงกันได้



เมื่อนำเซลล์ชุดนี้ต่อเข้ากับตัวนำไฟฟ้าภายนอก จะเกิดการไหลของประจุไฟฟ้าขึ้น เรียกว่า ระบบเคมีไฟฟ้าที่มีแรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force, e.m.f.) e.m.f. ของทั้งระบบจะมีค่าเท่ากับผลรวมเชิงพีชคณิตของความต่างศักย์ที่จุด a b และ c ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นและให้กระแสไฟฟ้าออกมานี้ อาจทำให้มันกลับได้ โดยผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในเซลล์ในทิศทางตรงกันข้าม เราเรียกเซลล์แบบนี้ว่าเป็นเซลล์ผันกลับได้ (reversible cell) เรานิยมเขียนปฏิกริยาในเซลล์เคมีไฟฟ้า ในลักษณะที่ให้ขั้วไฟฟ้าข้างขวาเป็นบวกเสมอ



ขั้วไฟฟ้าทั้งสองนี้จะมีส่วนทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ารวมของเซลล์ ในที่นี้เขียนเป็น E_{ox} และ E_{red} ตามลำดับ ในบางกรณีจะสะดวกกว่าถ้าเราพิจารณาค่าของ E_{ox} และ E_{red} แยกกัน รอยต่อระหว่างสารละลาย (b) จะมีศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ารอยต่อ (liquid junction potential) ศักย์ไฟฟ้ารอยต่อนี้จะลดลงไปได้ ถ้าใช้สะพานเกลือ (salt bridge) ซึ่งจะอธิบายในรายละเอียดต่อไป

ในกรณีที่ ไม่คิดศักย์ไฟฟ้ารอยต่อ

$$\text{e.m.f. ; } E = (E_{\text{ox}})_L + (E_{\text{red}})_R \quad (2.40)$$

โดยที่ $(E_{\text{ox}})_L$ และ $(E_{\text{red}})_R$ เป็นศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทางด้านซ้ายและขวาตามลำดับ

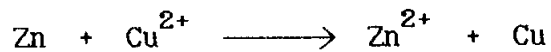
2.16 ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าและแอคติวิตี

เราเขียนสมการความสัมพันธ์ระหว่าง ความเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระ (free energy change, ΔG) และแรงเคลื่อนไฟฟ้า E ได้ว่า

$$\Delta G = -ZFE \quad (2.41)$$

โดยที่ F เป็นจำนวนฟาราเดย์ (96,500 คูลอมบ์)
 Z เป็นจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

ดังนั้นปฏิกิริยาในเซลล์แดเนียล



จะเขียนความเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระได้ว่า

$$\Delta G = \mu_{\text{Zn}^{2+}} + \mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}}$$

โดยที่ μ เป็นค่าศักย์เคมี (chemical potential) ซึ่งเกี่ยวข้องกับแอคติวิตี
โดยสมการ

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$$

โดย μ° เป็นศักย์เคมีมาตรฐาน (standard chemical potential) ซึ่งเป็นค่าคงที่สำหรับสารเคมีแต่ละชนิด และขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

ดังนั้น

$$\Delta G = (\mu_{\text{Zn}^{2+}}^\circ + \mu_{\text{Cu}}^\circ - \mu_{\text{Zn}}^\circ - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\circ) + RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

ผลรวมของ μ° จะเป็นพลังงานอิสระมาตรฐาน (standard free energy, ΔG°) สำหรับปฏิกิริยาข้างต้นค่าแอกติวิตีในสถานะของแข็งมีค่าเป็น 1

ดังนั้น

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

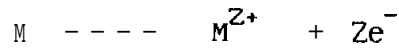
โดยที่ในการนี้ $Z = 2$

จากสมการ (2.41) จะเขียน ΔG ในรูปของ E ได้

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (2.42)$$

โดยที่ E° เป็นแรงเคลื่อนไฟฟ้ามาตรฐาน (standard e.m.f.) ซึ่งจะมีค่าเท่ากับ E เมื่อสารเคมีที่เกี่ยวข้องทุกชนิดมีแอกติวิตีเป็น 1 สมการ (2.42) เรียกว่าสมการเนิร์นสต์ (Nernst equation)

ในบางกรณีเราสนใจปฏิกิริยาที่ชั่วไต้หวันแต่ละข้าง เช่น ปฏิกิริยา



$$E_{\text{ox}} = E_{\text{ox}}^{\circ} - \frac{RT}{Z_F} \ln a_{M^{Z+}} \quad (2.43)$$

และในทางกลับกัน

$$E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^{\circ} + \frac{RT}{Z_F} \ln a_{M^{Z+}} \quad (2.44)$$

E° จะวัดได้โดยนำครึ่งเซลล์ไปต่อกับกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานที่เหมาะสม โดยให้สารเคมีที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยามีแอกติวิตีเป็น 1

ข้อควรจำคือ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเองได้ก็ต่อเมื่อพลังงานอิสระมีค่าลดลง (ΔG มีค่าติดลบ) จากสมการ (2.41) E ต้องมีค่าเป็นบวกเสมอ ถ้าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เอง ดังนั้นเครื่องหมายลบสำหรับ E_{red} จะหมายความว่า ปฏิกิริยามีแนวโน้มจะเป็นออกซิเดชันมากกว่ารีดักชัน

$$E_{\text{ox}} = -E_{\text{red}} \quad (2.45)$$

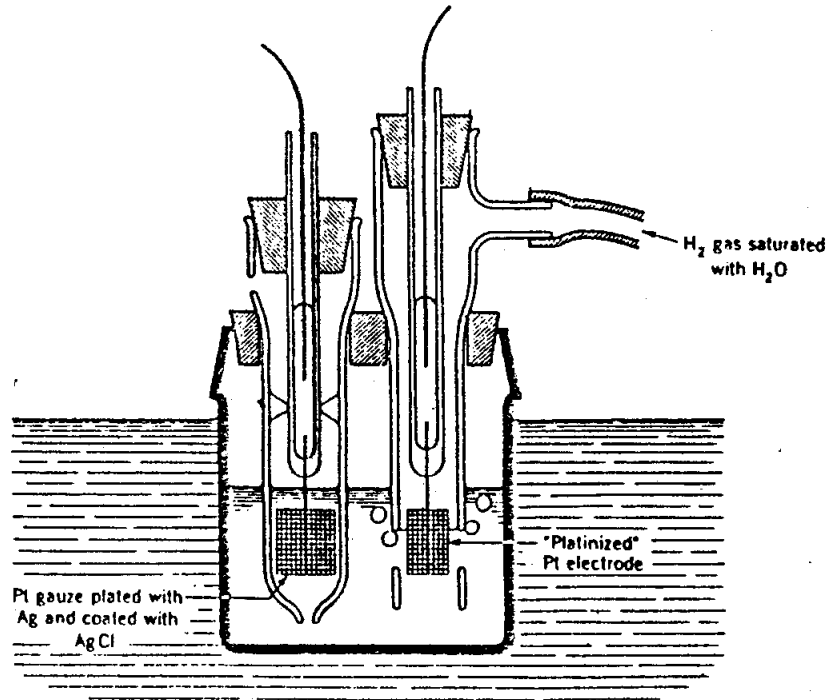
ในทางปฏิบัติ เราไม่สามารถวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเดี่ยวได้ เราจึงต้องเลือกขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ที่ยอมรับกันทั่วไป เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ

2.17 ชนิดของขั้วไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้าที่นิยมใช้กันอาจแบ่งออกได้เป็น 3 ชนิดใหญ่ๆ คือ

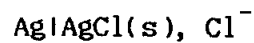
1) ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจน (hydrogen electrode) ซึ่งเป็นตัวอย่างของขั้วไฟฟ้าที่เป็นก๊าซ ขั้วไฟฟ้าแบบนี้จะประกอบด้วยฟองก๊าซไฮโดรเจนในสารละลาย

ที่เป็นกรด และกระแสไฟฟ้าจะไหลผ่านตัวแพลทินัม ดังรูป 2.8

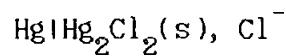


รูปที่ 2.8 ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจน

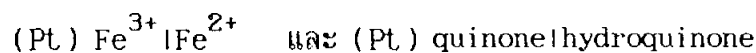
2) ขั้วไฟฟ้าโลหะ-เกลือของโลหะที่ไม่ละลายน้ำ (metal-insoluble metal salt electrode) ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ประกอบด้วยโลหะที่มีเกลือของโลหะนั้นละลายอยู่เป็นผิวบางๆ จุ่มอยู่ในสารละลายที่มีไอออนชนิดเดียวกันกับเกลือที่ละลายอยู่ ตัวอย่างเช่น ขั้วไฟฟ้าเงิน/เงินคลอไรด์ (silver|silver chloride half-cell)



และขั้วไฟฟ้าคาโลเมล (calomel half-cell)



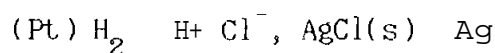
3) ขั้วไฟฟ้ารีดอกซ์ (redox electrode) ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ประกอบด้วยโลหะเฉื่อย (inert metal) โดยมากเป็นโลหะแพลทินัมจุ่มในสารละลายที่อยู่ในรูปออกซิไดซ์และรีดิวซ์ รูปทั้งสองนี้จะอยู่ในสมดุลซึ่งจะถูกรบกวนโดยอิเล็กตรอนจากโลหะเฉื่อย ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าแบบนี้เช่น



2.18 การต่อขั้วไฟฟ้า

วิธีที่ง่ายที่สุดในการต่อครึ่งเซลล์คือควรใช้สารอิเล็กโทรไลต์ที่มีไอออนที่เกี่ยวข้องกับทั้งสองเซลล์ละลายอยู่ เพื่อกำจัดปัญหาศักย์ไฟฟ้ารอยต่อ

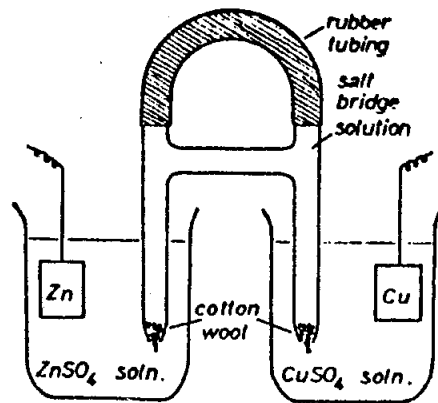
ตัวอย่างเช่น การต่อขั้วไฮโดรเจนกับขั้วเงิน/เงินคลอไรด์ อาจทำได้โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสองลงในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง



กรณีขั้วไฟฟ้าแต่ละอันใช้สารละลายไม่เหมือนกัน เช่น $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} - \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ จะต้องระวังไม่ให้สารละลายทั้งสองชนิดผสมกัน วิธีหนึ่งคือใช้แก้วซินเตอร์ (sintered glass) ชั้นระหว่างรอยต่อของสารละลายทั้งสองชนิด ถ้าไอออนที่เคลื่อนที่ข้ามรอยต่อมีค่าการนำพา (transport number) ต่างกัน จะเกิดศักย์ไฟฟ้ารอยต่อขึ้นได้

วิธีที่จะไม่ให้เกิดศักย์ไฟฟ้ารอยต่อคือใช้สะพานเกลือเป็นตัวเชื่อมเซลล์ครึ่งแบบนี้ (ดังรูป 2.9) สะพานเกลือประกอบด้วยเกลือที่มีความเข้มข้นสูง เกลือที่นำมาใช้จะต้องมีค่าการนำพาสำหรับไอออนบวกและลบใกล้เคียงกันด้วย ตัวอย่างของเกลือพวกนี้ ได้แก่ โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) โพแทสเซียมไนเตรต (KNO_3) และ แอมโมเนียมไนเตรต (NH_4NO_3)

การต่อเซลล์ด้วยวิธีที่แสดงไว้ในรูป 2.9



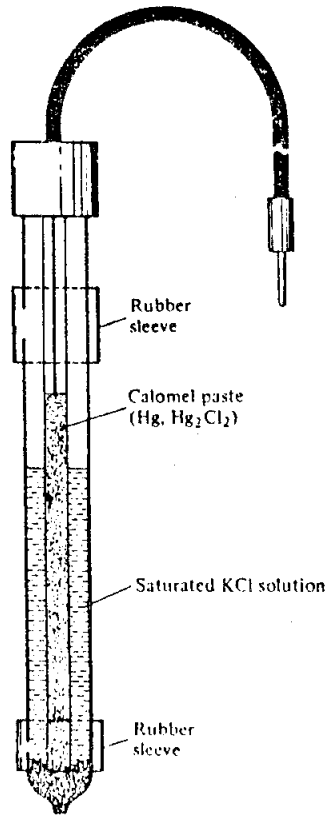
รูปที่ 2.9 การต่อสะพานเกลือเข้ากับเซลล์เคมีไฟฟ้า

2.19 การเตรียมขั้วไฟฟ้าและสะพานเกลือ

ในการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าในสารละลาย ให้ได้ค่าที่แม่นยำนั้น ขั้วไฟฟ้ามีส่วนสำคัญอยู่มาก ความผิดพลาดต่างๆในการวัดมักเกิดจากการเตรียมขั้วไฟฟ้าไม่ได้มาตรฐาน ในที่นี้จะกล่าวถึงการเตรียมขั้วไฟฟ้าและสะพานเกลือที่นิยมใช้กันทั่วไป

ขั้วไฟฟ้าสังกะสีและแคดเมียม : ขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิดนี้ควรจะขัดด้วยกระดาษทรายชนิดละเอียดก่อนใช้และควรจะถูกขบปรอท ใช้สารซักฟอกซัลฟิวริกเจือจางช่วย

ขั้วไฟฟ้าคาโดเมล : ขั้วไฟฟ้าแบบนี้จะมีลักษณะ ดังรูป 2.10



รูปที่ 2.10 ขั้วไฟฟ้าคาโลเมล

ส่วนในของขั้วไฟฟ้าคาโลเมลจะเตรียมขึ้นมาโดยใช้ท่อแก้วกลางขนาด 0.5 x 10 เซนติเมตร และแท่งแก้วที่สามารถสอดเข้าไปในท่อแก้วได้อย่างละ 1 อัน เอาจลายด้านหนึ่งของแท่งแก้วไปลงไฟ เพื่อให้ตีบลงเล็กน้อย ซึ่คาโลเมล (Hg_2Cl_2) มา 0.5 กรัม ใส่ลงในกระจกนาฬิกา แล้วเติมปรอทลงไปเล็กน้อย จากนั้นก็บดให้เข้ากัน โดยเติมโพแทสเซียมคลอไรด์ลงไปเล็กน้อยด้วย เติมส่วนผสมอันนี้ลงไป ในแท่งแก้ว ดันเข้าไป ให้ความหนาของส่วนผสมเป็น 4 มิลลิเมตร จากนั้นใช้สาลีพันกับลวดเพื่อเช็ดผนังในของท่อแก้วให้สะอาด จากนั้นก็เติมปรอทลงไปเล็กน้อย โดยที่ปรอทจะอยู่บนส่วนผสมที่เติมลงไปครั้งแรก จากนั้นก็สอดลวดตัวนำไฟฟ้าลงไป ในปรอท ดังรูป 2.10 นำท่อแก้วที่เตรียมเสร็จแล้วนี้ ใส่ลงในท่อแก้วที่ใหญ่กว่าและมีสารละลายอิ่มตัวของโพแทสเซียมคลอไรด์กับคาโลเมล จากนั้นก็นำขั้วไฟฟ้านี้ไปเก็บไว้ในสารละลายอิ่มตัวของโพแทสเซียมคลอไรด์

ขี้ไฟฟ้าคาลาเมล หรือครึ่งเซลล์คาลาเมลนั้นมักจะใช้เป็นเซลล์อ้างอิง (reference cell) ได้ โดยวัดค่าศักย์ไฟฟ้าเปรียบเทียบกับขี้ไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐานเสียก่อน ศักย์ไฟฟ้าของขี้คาลาเมลจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ที่ใช้

ขี้ไฟฟ้าไฮโดรเจน : ขี้ไฟฟ้าชนิดนี้ประกอบด้วยขี้ไฟฟ้าที่ทำด้วยโลหะแพลทินัมอยู่ในท่อแก้วรูปร่างพิเศษ (ดังรูป 2.8) ท่อแก้วพิเศษนี้จะจุ่มในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก จากนั้นก็ผ่านก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ลงไป โดยใช้เวลาประมาณ 10-15 วินาที เพื่อจะให้ขี้ไฟฟ้าอยู่ในสมดุล และพร้อมที่จะวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าได้

ขี้ไฟฟ้าเงิน : ก่อนใช้ควรทำความสะอาดผิวของขี้ไฟฟ้าก่อน โดยจุ่มขี้ไฟฟ้าลงในกรดไนตริก 1:1 ที่มีไฮเดียมไนเตรตอยู่เล็กน้อยจนกระทั่งเกิดฟองขึ้น จากนั้นก็ล้างให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น การเตรียมขี้ไฟฟ้าเงินเพื่อให้ได้ค่าในการวัดแม่นยำอีกวิธีหนึ่งคือเคลือบผิวของขี้ด้วยเงินอีกชั้นหนึ่ง สารละลายที่ใช้เตรียมโดยเติมสารละลายโพแทสเซียมไซยาไนด์เจือจางลงใน สารละลายเงินไนเตรต 0.1 โมลาร์จนกระทั่งตะกอนที่เกิดขึ้นละลายไป นำขี้ไฟฟ้าเงินที่จะทำการเคลือบสองอันจุ่มลงไปในอ่างผ่านกระแสไฟฟ้าประมาณ 1 - 2 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร สลับขี้บ้างครั้ง เพื่อให้ขี้ทั้งสองมีเงินมาฉาบพอสมควร ขบวนการนี้จะใช้เวลา 1-2 ชั่วโมง

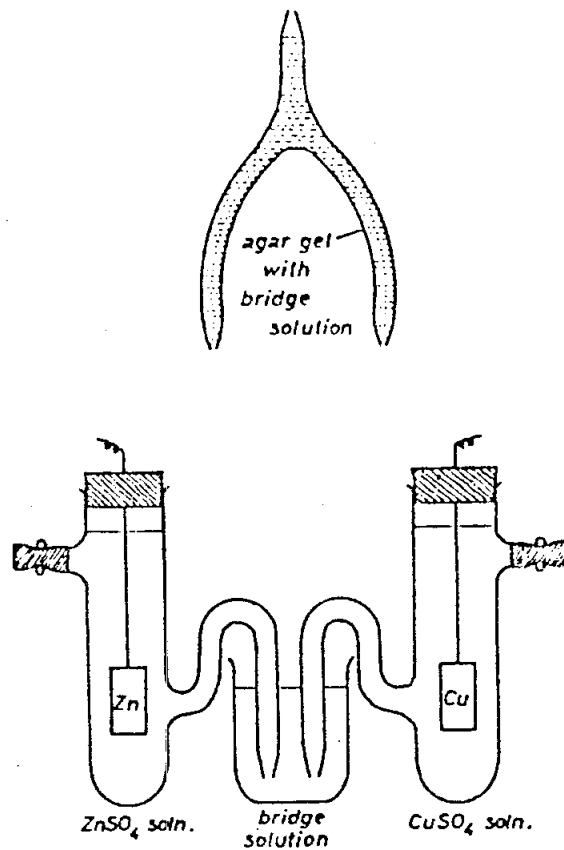
ขี้ไฟฟ้าทองแดง : ทำความสะอาดทองแดงที่ใช้ โดยจุ่มลงในกรดไนตริก 1:1 และอาจเคลือบผิวด้วยทองแดงบริสุทธิ์ ใช้วิธีคล้ายกับในกรณีของขี้ไฟฟ้าเงิน ในที่นี้ สารละลายที่ใช้จะประกอบด้วย $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 15 กรัม น้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 3 มิลลิลิตร และเอทานอล 6 มิลลิลิตร กระแสไฟฟ้าจะใช้ประมาณ 5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

ขี้เงิน/เงินคลอไรด์ : เราจะทำให้เงินคลอไรด์มาเกาะที่ผิวโลหะเงินที่สะอาดได้ โดยทำอิเล็กโทรลิซิสในกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลาร์ ในที่นี้ใช้โลหะเงินเป็นขี้บวก และโลหะแพลทินัมเป็นขี้ลบ กระแสไฟฟ้าจะใช้ 2-3 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ผ่านลงไปสารละลายในเวลา 1 ชั่วโมง จะพบว่ามิของแข็งสีม่วงมาเกาะอยู่ที่ขี้โลหะเงิน ก็จะได้ขี้ไฟฟ้าเงิน/เงินคลอไรด์ตามต้องการ

ขี้ผึ้งแพลทินัม : ก่อนใช้ควรทำความสะอาดขี้ผึ้งแพลทินัมชนิดมันด้วยกรดโครมิกจากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นให้สะอาด ถ้าต้องการจะเคลือบผิวของแพลทินัมเพื่อใช้กับขี้ผึ้งไฟฟ้าไฮโดรเจน สารละลายที่ใช้เคลือบจะเตรียมโดยใช้สารละลายแพลทินิกคลอไรด์ (platinic chloride) 2% ในกรดไฮโดรคลอริก 2 โมลาร์ จุ่มขี้ผึ้งแพลทินัมสองอันลงไปในสารละลายแล้วทำอิเล็กโทรลิซิสด้วยกระแสไฟฟ้า 10-20 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรเป็นเวลา 10-20 นาที ขี้ผึ้งจะถูกเคลือบ และสีจะคล้ำลง เก็บขี้ผึ้งไฟฟ้าในน้ำกลั่น

สะพานเกลือชนิดเหลว :

ของเหลวจะบรรจุในท่อแก้ว ดังรูป 2.11



รูปที่ 2.11 ลักษณะท่อแก้วที่ใช้ทำสะพานเกลือ

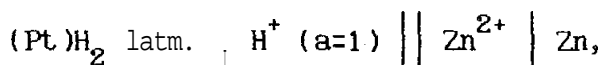
ที่ปลายล่างสุดของท่อแก้ว จะต้องบรรจุสารละลายลงไปเล็กน้อยเพื่อให้สารละลายที่ทำหน้าที่เป็นสะพานเกลือสามารถอยู่ในท่อแก้วได้

สะพานเกลือชนิดเจล : ท่อแก้วที่ใช้จะมีลักษณะเช่นเดียวกับสะพานเกลือของเหลว แต่ในกรณีสารละลายที่ใช้จะประกอบด้วย วุ้น (Agar) 0.5 กรัม เติมลงในสารละลายอิ่มตัวของเกลือเช่น KCl KNO₃ หรือ NH₄NO₃ 10-15 มิลลิลิตร ให้ความร้อนและคนจนกว่าวุ้นจะละลายหมด จากนั้นใช้ท่อแก้วที่เป็นภาชนะตั้งรูปหลอดสารละลายขึ้นมา ต้องระวังไม่ให้มีฟองอากาศในท่อแก้ว เอาท่อแก้วนี้ใส่ในตู้เย็นเพื่อให้วุ้นแข็งและพร้อมที่จะใช้ต่อไป

2.20 ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน

อย่างที่ทราบแล้วว่า การวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอันเดียวโดยตรงนั้น ทำไม่ได้ เพราะเราไม่มีทางที่จะต่อไฟฟ้าให้ครบวงจรโดยใช้ขั้วไฟฟ้าอันเดียวได้ โดยปกติศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าจะวัดจากการวัด โดยเทียบกับขั้วไฮโดรเจนมาตรฐานที่มีความดันของก๊าซไฮโดรเจนเป็น 1 บรรยากาศ จะทำให้เกิดฟองในสารละลายที่มีไฮโดรเจนไอออน ซึ่งโดยมากใช้กรดไฮโดรคลอริกที่มีแอกติวิตีเป็น 1 ขั้วไฟฟ้านี้จะถือว่าเป็นศักย์ไฟฟ้าเป็นศูนย์ ดังนั้นถ้าไม่คำนึงถึงศักย์ไฟฟ้ารอยต่อ แรงเคลื่อนไฟฟ้าที่วัดได้ก็จะเป็นของขั้วไฟฟ้าที่นำมาต่อกับขั้วไฮโดรเจนมาตรฐานนั้น ดังนั้นถ้าขั้วไฟฟ้าที่ต่อกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน มีแอกติวิตีเป็น 1 ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่วัดออกมาได้จะเป็นศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (standard potential, E°) ของขั้วไฟฟ้าอันนั้น

โดยทั่วไป ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าจะหมายถึง E_{red} และในการวัดจะเขียนได้ดังตัวอย่าง



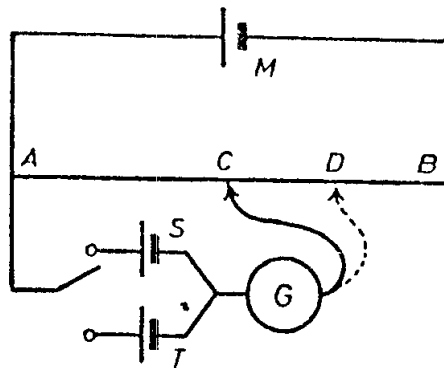
|| หมายถึง ไม่มีศักย์ไฟฟ้ารอยต่อในการวัด

ในตัวอย่างนี้ จะเห็นว่าขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐานจะเขียนไว้ข้างซ้าย ค่าที่ได้จากการวัดจะบ่งบอกถึงแนวโน้มที่ขั้วไฟฟ้าทางด้านขวาจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยที่ปฏิกิริยา

ในชั้วดังกล่าว ไม่สามารถเกิดได้เอง ดังนั้นศักย์ไฟฟ้า (reduction potential) ของ Zn/Zn^{2+} ที่วัดได้จะมีค่าติดลบ

2.2 การวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า

การวัดค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า ทำได้โดยใช้โพเทนทิโอมิเตอร์ โดยเปรียบเทียบกับแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ทราบค่าแน่นอนแล้ว รูปที่ 2.12 แสดงวงจรของโพเทนทิโอมิเตอร์ M จะเป็นตัวเก็บพลังงานไฟฟ้า เช่น แบตเตอรี่ AB เป็นลวดของโพเทนทิโอมิเตอร์ลวดนี้จะถูกเทียบสเกล โดยใช้เซลล์มาตรฐาน S เป็นหลัก โดยต่อเข้ากับวงจรเพื่อที่จะหาจุด C ซึ่งจะเป็จุดที่เข็มของกัลวานิโอมิเตอร์ G ไม่เบี่ยงเบน จากนั้นแทนที่เซลล์มาตรฐานด้วยเซลล์ที่เราต้องการวัด T โดยเลื่อนหาตำแหน่ง D ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เข็มของกัลวานิโอมิเตอร์ไม่เบี่ยงเบน



รูปที่ 2.12 การวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า

ถ้าให้ แรงเคลื่อน ไฟฟ้าของเซลล์มาตรฐานและเซลล์ที่จะวัดเป็น E_s และ E_t ตามลำดับ

$$\frac{E_s}{E_t} = \frac{AC}{AD}$$

สมการนี้แสดงว่า ถ้ารู้ E_s AC และ AD จะสามารถหา E_t ได้ เซลล์ที่ใช้เป็นมาตรฐานคือ เซลล์เวสต์ตัน (Weston cell) ซึ่งมีค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้า 1.0183 โวลท์ ที่ 25 องศาเซลเซียส

ข้อควรระวังคือ ในระหว่างการวัดไม่ควรใช้กระแสไฟฟ้าในเซลล์มาตรฐานมากเกินไป เพราะอาจจะทำให้เซลล์มาตรฐานนี้เสื่อมคุณภาพได้

2.22 การเขียนสมการเพื่อหาค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้า

ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์แต่ละชนิดจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น แยกตัวตีของสารชนิดต่างๆที่ใช้ และอุณหภูมิของเซลล์ วิธีการเขียนสมการของแรงเคลื่อนไฟฟ้าได้กล่าวไว้ข้างแล้ว ถ้าพิจารณาแดเนียลเซลล์เป็นตัวอย่างอาจสรุปได้ดังนี้

1) เขียนชื่อของขั้วไฟฟ้า ซึ่งทราบก่อนแล้วจากการทดลอง โดยให้ขั้วไฟฟ้าบวกอยู่ทางด้านขวาเสมอ

2) เขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแต่ละอัน โดยต้องไม่ลืมว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดที่ขั้วลบ และปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นที่ขั้วบวก

3) เขียนผลรวมของปฏิกิริยาที่ขั้วทั้งสอง เพื่อที่จะได้ปฏิกิริยารวมทั้งเซลล์

4) เขียนการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (free energy change)

ΔG พิจารณาสมการ



โดยที่ a b c และ d หมายถึง จำนวนโมลของ A B C และ D ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา ตามลำดับ

$$\Delta G = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B$$

แต่เราทราบว่า $\mu = \mu^\circ + RT \ln a$

เพราะฉะนั้น

$$\Delta G = (c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ) + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

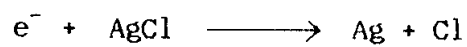
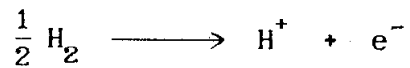
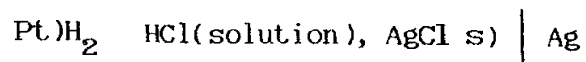
ส่วนที่อยู่ในวงเล็บ จะเป็นการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระมาตรฐาน (standard free energy change, ΔG°) สำหรับปฏิกิริยานี้

5) จากสมการ (2.4 1) และสมการข้างบน

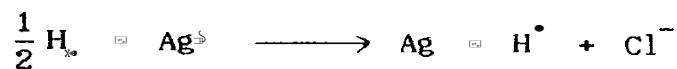
$$E = E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \tag{2.46}$$

ต่อไปนี้จะแสดงตัวอย่างการใช้ขั้นตอนที่กล่าวไว้ตั้งแต่ 1 - 5

2.22.1 เซลล์ไมเซลล์ไฟฟ้ารายต่อ



จากการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl แสดงคุณสมบัติเป็นขั้วบวกในปฏิกิริยา
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดคือ



ดังนั้น

$$\Delta G = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{AgCl}}$$

หรือ

$$\Delta G = \mu_{\text{Ag}}^{\circ} + \mu_{\text{H}^+}^{\circ} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\circ} - \mu_{\text{AgCl}}^{\circ} + RT \ln \frac{a_{\text{Ag}} a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{H}_2}^{1/2} a_{\text{AgCl}}}$$

โดยปกติแล้ว เราให้แอกติวิตีของของแข็งมีค่าเป็น 1 และแอกติวิตีของก๊าซเป็น
ความดันย่อยในหน่วยบรรยากาศ

ดังนั้น

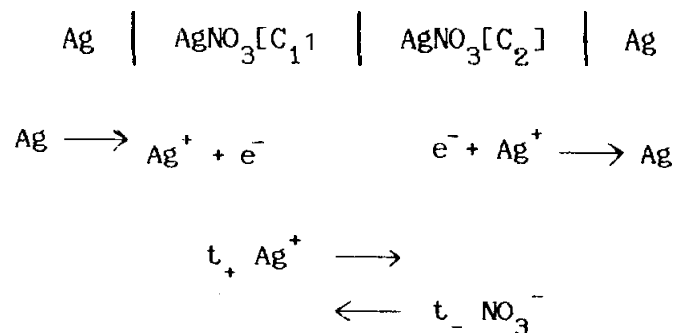
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{p^{1/2}}$$

ใช้สมการ (2.41) และแทนค่า $a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$ ด้วย $(a_{\pm})^2$ ซึ่งเป็นกำลังสองของตัวกลางแยกตัวดีของ HCl เพราะฉะนั้น

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(a_{\pm})^2}{p^{1/2}} \right] \quad (2.47)$$

โดยที่ E เป็นแรงเคลื่อนไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์

2.22.2 เซลล์ความเข้มข้นที่มีการนำพาไอออน



ในกรณีนี้ เครื่องเซลล์ทั้งสองประกอบด้วยสารชนิดเดียวกัน แต่มีความเข้มข้นต่างกัน และแยกจากกันโดยแก้วพรุน ซึ่งเป็นตัวแบ่งไม่ให้สารในเครื่องเซลล์ผสมกัน จะมีแต่การนำไฟฟ้าถึงกันได้ ดังนั้นจะเกิดศักย์ไฟฟ้ารอยต่อเนื่องจากไอออนบวกและไอออนลบ มีค่าการนำพา (t_+ และ t_-) ไม่เท่ากัน

ถ้ามีกระแสไฟฟ้าผ่านเซลล์ 1 ฟาราเดย์ 1 กรัมสมมูลของ Ag^+ จะเคลื่อนที่จากความเข้มข้น $[C_2]$ ไปยัง $[C_1]$ และ t_+ สมมูล ของ Ag^+ จาก $[C_1]$ ไปยัง

$[C_2]$ ในขณะที่ t_- สมมูลของ NO_3^- เคลื่อนย้ายจาก $[C_2]$ ไป $[C_1]$

การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระ จะเขียนได้ว่า

$$\Delta G = (\mu_1 - \mu_2)_+ + t_+(\mu_2 - \mu_1) + t_-(\mu_1 - \mu_2)_-$$

ในที่นี้ ตัวเลข 1 และ 2 หมายถึง สารละลายทางซ้ายและขวาของเซลล์ ส่วนเครื่องหมายบวกและลบ จะหมายถึง Ag^+ และ NO_3^- ตามลำดับ

โดยที่ $1 - t_+ = t_-$
ดังนั้น

$$\Delta G = t_- [(\mu_1 - \mu_2)_+ + (\mu_1 - \mu_2)_-]$$

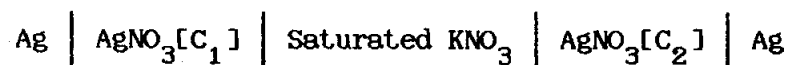
$$= t_- RT \left(\ln \frac{(a_1)_+}{(a_2)_+} - \ln \frac{(a_1)_-}{(a_2)_-} \right)$$

พจน์ที่อยู่ในวงเล็บอาจแทนได้ด้วย $\ln \frac{(a_{\pm})_1^2}{(a_{\pm})_2^2}$ โดยที่ (a_{\pm}) เป็นตัวกลาง

แยกตัวตีของ AgNO_3 ในกรณีของเซลล์ที่กำลังพิจารณาอยู่นี้ $Z = 1$ ดังนั้นจากสมการ (2.41)

$$E = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (2.48)$$

ถ้าใช้สะพานเกลือที่เหมาะสมเช่น KNO_3 กับเซลล์อื่น



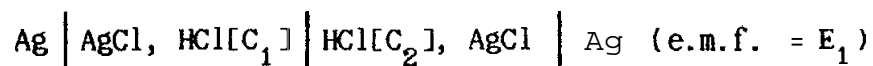
ค่าการเคลื่อนย้ายของไอออนของ KNO_3 มีค่าเกือบเท่ากัน คือ ประมาณ 0.5 ดังนั้นสมการสำหรับแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์

$$E' \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} \quad (2.49)$$

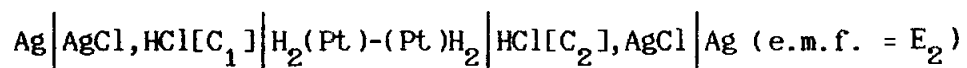
ความแตกต่างของ E และ E' จะเป็นค่าของศักย์ไฟฟ้ารอยต่อ และ $\frac{E}{2E_1}$

จะเท่ากับค่าการนำพา t_- ในทางปฏิบัติ สะพานเกลือจะสามารถลดศักย์ไฟฟ้ารอยต่อได้เพียงบางส่วนเท่านั้น จะมีวิธีที่ดีกว่าใช้สะพานเกลือคือ

ถ้าเราพิจารณาเซลล์



เราสามารถกำจัดศักย์ไฟฟ้ารอยต่อ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนที่มีความดันเท่ากันมาต่อเป็นสะพาน



$\frac{E_1}{E_2}$ จะมีค่าเท่ากับตัวกลางค่าการนำพา (mean transport number)

ของไฮโดรเจนไอออน

คำถามท้ายบท

- 1) จงอธิบายคำต่อไปนี้
 - สารอิเล็กทรอนิกส์
 - กฎกำลังสองผกผัน
 - ความนำไฟฟ้า
 - ปฏิกิริยาการแผ่รังสีอิเล็กตรอนโฟโตติก
 - องค์การแตกตัว
 - กฎเจือจางของสัทวาลด์
 - ค่าการนำพา
 - จุดโฮไซเบสติก
- 2) ทำไมเราจึงควรหาค่าคงที่ของเซลล์ความนำไฟฟ้าเองในห้องทดลอง
- 3) เราต้องคำนึงถึงอะไรบ้างเมื่อเลือกลักษณะของเซลล์ความนำไฟฟ้า
- 4) ทำไมเราจึงใช้กระแสไฟฟ้าสลับในการวัดค่าความนำไฟฟ้าในสารละลาย
- 5) มีปัจจัยอะไรบ้าง ที่ทำให้ไอออนในสารละลายเคลื่อนที่ด้วยความเร็วไม่เท่ากัน
- 6) จงอธิบายการเกิดศักย์ไฟฟ้ารอยต่อและวิธีการก็ไม่ให้ศักย์ไฟฟ้ารอยต่อ
- 7) ทำไมเราจึงนิยมใช้ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนเป็นขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน
- 8) จงอธิบายวิธีการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า