

การทดลองที่ 30

สมบัติของสารละลายโพลีอิเล็กโทรไลต์

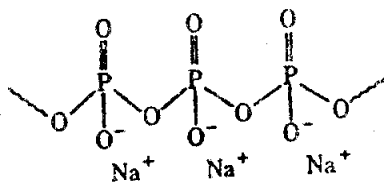
จุดประสงค์

1. ศึกษาสมบัติของสารละลายโพลีอิเล็กโทรไลต์ โดยวิธีวัดศักย์ไฟฟ้า

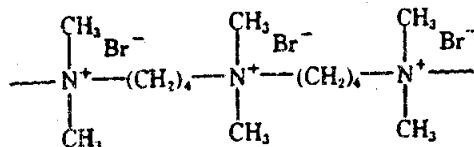
ทฤษฎี

โพลีอิเล็กโทรไลต์ (polyelectrolyte) คือแมโครโมเลกุลที่มีหมู่ไอออนอยู่ในโซ่ มีสมบัติเป็นทั้งโพลีเมอร์และอิเล็กโทรไลต์ แบ่งตามไอออนได้ 3 ชนิด คือ โพลีแอนไอออน (polyanion) โพลีแคตไอออน (polycation) และโพลีแอมไฟไลต์ (polyampholyte) ซึ่งมีทั้งไอออนบวกและลบอยู่ในหน่วยที่ซ้ำกันของโมโนเมอร์

โพลีแอนไอออนเป็นชนิดที่พบส่วนใหญ่ในธรรมชาติ เช่น ไอออนโพลีแซคคาไรด์ ดีเอ็นเอ (DNA) โซเดียมโพลีสไตรีนซัลโฟเนต และโซเดียมโพลีฟอสเฟต (NaPP) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างเป็น



ส่วนโพลีแคตไอออนโดยทั่วไปได้จากการสังเคราะห์ เช่น โพลีไดเมทิลอิมิโนทีลีนโบรไมด์ (PDIBr) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างเป็น



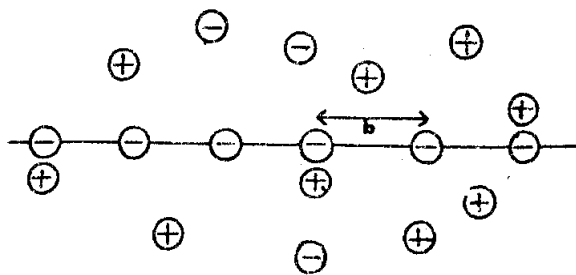
แต่ที่พบในธรรมชาติก็มี เช่น ไพรดีนที่ pH ต่ำ

สมบัติทางเคมีที่แตกต่างจากอิเล็คโทรไลต์ธรรมดา คือ ความใกล้ชิดระหว่างไอออนในโมเลกุล ซึ่งมีแบบจำลองดังรูปที่ 20.1 จะทำให้มีศักย์สูงซึ่งพอที่จะเกิดการล้อมรอบไอออนที่มีประจุตรงข้าม โดยไอออนที่อยู่รอบๆ ส่วนหนึ่งจะทำปฏิกิริยากับไซโฟลิอิเล็กโตรไลต์ในลักษณะจับ (condense) อยู่บนประจุของไซโฟลิอิเล็กโตรไลต์ หรือยึดอยู่ข้างๆ (site bind) ส่วนไอออนที่เหลือจะยังคงอยู่ในลักษณะของ ionic atmosphere ล้อมรอบไซโฟลิอิเล็กโตรไลต์

สมบัติไซโฟลิอิเล็กโตรไลต์ เช่น สมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ยขึ้นกับโครงสร้างความหนาแน่นของประจุ ξ ของไซโฟลิอิเล็กโตรไลต์และการกระจายของไอออนที่อยู่รอบๆ แต่ไม่ขึ้นกับขนาดไซโฟลิอิเล็กโตรไลต์ เป็นที่เชื่อกันว่าไอออนที่อยู่รอบๆ สามารถแตกตัว ถ้า $\xi > \xi_c$ โดย

$$\xi = e^2 / \epsilon k T b \quad (1)$$

เมื่อ e คือประจุของอิเล็คตรอน ϵ คือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลาย k คือค่าคงที่โบลต์ซมันน์ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ และ b คือระยะทางเฉลี่ยระหว่างประจุของไซโฟลิอิเล็กโตรไลต์



รูปที่ 20.1 แบบจำลองสำหรับไซโฟลิอิเล็กโตรไลต์

$$\xi_c = |Z_1|^{-1} \quad (2)$$

เมื่อ Z_1 คือประจุของไอออนที่อยู่รอบๆ (ชนิดเดียวกัน) โดยไอออนที่อยู่รอบๆ จะแตกตัวทั้งหมดอยู่ใน ionic atmosphere และทำปฏิกิริยากับ โพลีไอออนด้วยแรงตีบาย-ฮักเกิล (Debye-Huckel) ถ้า $\epsilon > \epsilon_c$ ไอออนที่อยู่รอบๆ จะจับหรือยึดอยู่ข้างๆ ประจุของโพลีไอออนในลักษณะการเข้าคู่ (ion-pair) แบบ Bjerrum จนกว่า $\epsilon = \epsilon_c$ ถ้าเติมเกลือลงไปในสารละลาย โพลีอิเล็กโทรไลต์ จะมีผลต่อแรงระหว่างประจุของไอออนที่อยู่รอบๆ ไอออนของโพลีอิเล็กโทรไลต์ และสมบัติของสารละลายโพลีอิเล็กโทรไลต์

Manning ได้เสนอทฤษฎีเกี่ยวกับผลของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย γ_{\pm} ต่อค่า ϵ และ x (อัตราส่วนความเข้มข้น) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กรณีที่ $\epsilon > 1$ สำหรับอิเล็กโทรไลต์ชนิด 1:1 ซึ่งเขียนสมการได้เป็น

$$\gamma_{\pm} / \gamma_{\pm}^0 = [(\epsilon^{-1}x + 1) / (x + 1)] \exp(\epsilon^{-1}x / \epsilon^{-1}x + 2) \quad (3)$$

เมื่อเทอมเอกซ์โปเนนเชียล คือแรงกระทำไฟฟ้าสถิตระหว่างไอออนร่วม และไอออนที่อยู่รอบๆ ใช้โพลีอิเล็กโทรไลต์ ส่วนเทอมแรกก็คือ ส่วนของไอออนที่จับอยู่บนโซ่ของโพลีไอออน ซึ่งค่า ϵ คำนวณได้จากการแทนค่า b ลงในสมการ (1) (NaPP มี $b=6.28\text{\AA}$, PDIBBr มี $b=2.50\text{\AA}$)

อุปกรณ์และสารเคมี

ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 และ 250 ลบ.ซม.

ขวดรูปกรวยขนาด 125 ลบ.ซม.

ปิเปตเตอร์ขนาด 150 และ 250 ลบ.ซม.

ขั้วไฟฟ้าโซเดียม (sodium selective solid state electrode)

ขั้วไฟฟ้าโบรไมด์ (bromide ion electrode)

เครื่องวัด pH/Ion (Corning)

อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ

โซเดียมโบรไมด์ (sodium bromide (NaBr))

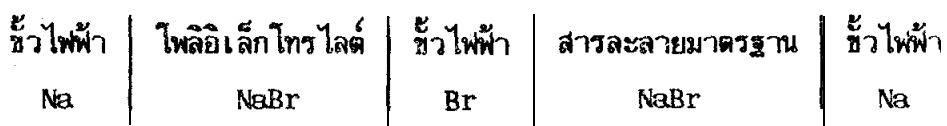
NaPP (sodium polyphosphate)

PdIBBr (polydimethyl iminobutylene bromide)

วิธีการทดลอง

1. เตรียมมาตรฐานของขั้วไฟฟ้าที่จะใช้ ในการทดลองกับขั้วอ้างอิง
2. เตรียมสารละลาย NaBr ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 0.0005, 0.0010, 0.005 และ 0.010 นอร์แมล
3. นำสารละลายทั้งหมดในข้อ 2 ไปแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ ให้สมดุลที่ 25° ซ ขณะเดียวกันผ่านอากาศหรือก๊าซ ใน ไตรเจน ลงไป ในสารละลาย
4. จากนั้นวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายทั้งหมดอย่างรวดเร็วด้วยเครื่องวัด pH/Ion (ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ควรคงที่ภายในเวลาประมาณ 10 นาที)
5. เตรียมสารละลาย โพลีอิเล็กโทรไลต์ (NaPP หรือ PDIBBr) - NaBr ที่ความเข้มข้นต่างๆ (ให้ความเข้มข้น NaBr คงที่) ในรูปอัตราส่วนนอร์แมล $X = n_p/n_s$ เมื่อ n_p และ n_s คือความเข้มข้นเป็นนอร์แมลของ โพลีอิเล็กโทรไลต์ และ NaBr ตามลำดับ (กำหนดให้ น.น. สมมูลของ PDIBBr และ NaPP เท่ากับ 180 กรัม และ 206 กรัม ตามลำดับ)
6. จากนั้นทำให้สารละลายในข้อ 5 อยู่ในสมดุลความร้อนที่อุณหภูมิ 25° ซ และผ่านอากาศหรือก๊าซใน ไตรเจน วัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายทั้งหมดอย่างรวดเร็ว บันทึกผลการทดลอง

แผนภาพเซลล์สำหรับการวัดศักย์ไฟฟ้าในข้อ 4 และข้อ 6 คือ



การวิเคราะห์ผลและการคำนวณ

1. เขียนกราฟระหว่างศักย์ไฟฟ้า กับ $\log a_{\pm}$ สำหรับสารละลาย NaBr หรือจะใช้วิธีลีสต์สแควร์ ของสมการเส้นตรง

$$\log a_{\pm} = [\text{ศักย์ไฟฟ้า (mV)} - \text{จุดตัดแกนตั้ง (mV)}] / \text{ความชัน}$$

2. คำนวณความเข้มข้นของสารละลาย โพลีอิเล็กโทรไลต์ NaBr ที่สังเกต
3. หาค่าเอกวัตต์เฉลี่ยของสารละลายในข้อ 2 โดยอาจจะเทียบจากกราฟมาตรฐานในข้อ 1 จากนั้นหาค่าสัมประสิทธิ์เอกวัตต์เฉลี่ย โดย

$$\gamma_{\pm} = a_{\pm}/c \quad \text{เมื่อ } c \text{ คือ } [(n_p + n_c)n_s]^{1/2}$$

4. เขียนกราฟระหว่าง $\gamma_{\pm}/\gamma_{\pm}^0$ กับ X เมื่อ γ_{\pm}^0 คือ สัมประสิทธิ์เอกวัตต์เฉลี่ยของเกลือ NaBr โดยไม่มีโพลีอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งคำนวณได้จากกฎข้อจำกัดของดีบาย-ฮักเกล
5. เปรียบเทียบกราฟของข้อ 4 ระหว่างสารละลาย NaPP และ PDIBr

คำถาม

1. เหตุใดจึงต้องผ่านอากาศหรือก๊าซไนโตรเจนขณะที่วัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย
2. ท่านคิดว่าทฤษฎีของ Manning สอดคล้องกับผลการทดลองหรือไม่อย่างไร

แบบรายงานการทดลองที่ 20
สมบัติของสารละลาย โพลีอิเล็กโทรไลต์

ชื่อนักศึกษา รหัสประจำตัว

ชื่อผู้ร่วมงาน 1. รหัสประจำตัว

2. รหัสประจำตัว

กลุ่มที่ ตอนที่

วันที่ทำการทดลอง

อุณหภูมิห้อง °C

อุณหภูมิทำการทดลอง °C

ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐาน NaBr

ความเข้มข้น (นอร์แมล)	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)

ศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย NaPP-NaBr และ PDIBBr-NaBr

ความเข้มข้น NaPP-NaBr	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)	ความเข้มข้น PDIBBr-NaBr	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)

แบบรายงานการทดลองที่ 20
สมบัติของสารละลาย โพลีอิเล็กโทรไลต์

ชื่อนักศึกษา รหัสประจำตัว

ชื่อผู้ร่วมงาน 1. รหัสประจำตัว

2. รหัสประจำตัว

กลุ่มที่ ตอนที่

วันที่ทำการทดลอง

อุณหภูมิห้อง °C

อุณหภูมิที่ทำการทดลอง °C

ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐาน NaBr

ความเข้มข้น (นอร์แมล)	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)

ศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย NaPP-NaBr และ PDIBBr-NaBr

ความเข้มข้น NaPP-NaBr	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)	ความเข้มข้น PDIBBr-NaBr	ศักย์ไฟฟ้า (มิลลิโวลต์)