



## บทที่ 2

### ผลงานที่มีผู้ศึกษามาก่อน

จากที่ได้อ่านไว้ว่าในบทที่ 1 ว่า ปฏิกิริยาทาง เชลล์เคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะเกี่ยวข้องกับแรงกระทำระหว่างอิออนกับตัวทำละลายหรือความสามารถในการห่อหุ้มอิออนของตัวทำละลาย และความเป็นเบสิกซิตีของตัวทำละลาย ดังนั้นในบทนี้จึงจะขอกกล่าวถึงคุณสมบัติของตัวทำละลาย และการรวบรวมงานที่เคยมีผู้ศึกษามาก่อน โดยแบ่ง เป็นตัวทำละลายผลลัมกับตัวทำละลายบริสุทธิ์

#### 2.1 ลักษณะสำคัญที่ใช้ในการแบ่งประเภทของตัวทำละลาย (9)

2.1.1 ลักษณะโปรติก (Protic Character) ของตัวทำละลายมีความสำคัญเนื่องจากมีมัธยันตร์ (Intermediates) ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ามักจะทำปฏิกิริยาได้เร็วกับโปรตอน ซึ่งอาจจะแบ่งตัวทำละลายเป็นโปรติกกับอะโปรติก ตัวทำละลายที่เป็นโปรติกจะให้พันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรง, แลกเปลี่ยนโปรตอนได้เร็ว, และโครงสร้างในตัวทำละลายจะต้องมีไฮโดรเจนสับกับอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง (Electronegativity) ได้แก่ ไฮโดรเจนฟลูออไรด์, น้ำ, เมธานอล, ฟอรัมาไมด์, และแอมโมเนีย ส่วนตัวทำละลายที่เป็นอะโปรติก ไฮโดรเจนในตัวทำละลายจะสับกับคาร์บอนอะตอมและไม่เกิดพันธะไฮโดรเจน, เป็นกรดที่อ่อนและแลกเปลี่ยนโปรตอนได้ช้า เช่น  $D_2O$ , พวกไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ, ฮีเทอร์, อะซิโตน, ฯลฯ เป็นต้น สำหรับการศึกษาด้านจลนศาสตร์ (kinetic) และเทอร์โมไดนามิกส์ มักใช้ตัวทำละลายที่เป็นโปรติก เพราะมีพลังงานแอคติเวชันสำหรับการแตกตัวหรือแลกเปลี่ยนโปรตอนต่ำ และสามารถเกิดปฏิกิริยากับสปีซีที่มีแอฟฟินิตีกับโปรตอนได้เร็ว ส่วนตัวทำละลายอะโปรติกจะมีผลตรงกันข้าม การศึกษาทางด้านกลไกของปฏิกิริยามักจะใช้ตัวทำละลายอะโปรติกเพราะมัธยันตร์ ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจะเสถียรพอที่จะศึกษาได้โดยวิธีสเปคโตรสโคปิก เช่น อิเล็กตรอน สปิน รีโซแนนซ์ (electron spin resonance), อุลตราไวโอเลต สเปคโตรสโคปี (Ultraviolet spectroscopy)

2.1.2 ค่าคงที่ได้อิเล็กตริก ( $\epsilon$ ) ถ้า  $\epsilon$  มากจะเกิดการแตกตัวของอิเล็กโตรไลต์มาก ตัวทำละลายที่เป็นอะโปรติกจะมีค่า  $\epsilon$  ต่ำ (ใกล้เคียง) ถึงค่าปานกลาง ( $\epsilon \sim 36$ )

ที่  $\epsilon$  ต่ำกว่า 15 อีออนจะเริ่มเกิดการรวมตัว (ion association) Kratochvil (9) แบ่งชั้นตัวทำละลายที่เป็นนอนโพลาร์ (nonpolar) และไดโพลาร์ (dipolar) ด้วยค่า  $\epsilon = 25$  ซึ่งการแบ่งชั้นของตัวทำละลายด้วยค่า  $\epsilon$  นี้ จะไม่แน่นอนเพราะการเปลี่ยนแปลงของการแตกตัวของอิเล็กโตรไลต์จะไม่เห็นเด่นชัด

2.1.3 กัทมานน์ โดเนอร์ นัมเบอร์ (Gutmann Donor Number) ตัวทำละลายโดเนอร์หรือไอโอไนซิง (ionizing) จะไอโอไนซ์ สารประกอบโควาเลนต์ให้อยู่ในรูปของอีออนคู่ซึ่งสามารถแบ่งชั้นของตัวทำละลายออกเป็น ตัวทำละลายโดเนอร์ (donor solvent) หรือ Lewis เบส และตัวทำละลายแอกเซฟเตอร์ (acceptor solvent) หรือกรด Lewis ตัวทำละลายโดเนอร์จะห่อหุ้มอีออนบวกและตัวทำละลายแอกเซฟเตอร์จะห่อหุ้มอีออนลบ คุณสมบัติของ โดเนอร์และลักษณะ โพรติกของตัวทำละลายจะมีความสัมพันธ์กันเพราะตัวทำละลายโพรติกสามารถห่อหุ้มอีออนลบ โดยพันธะไฮโดรเจนและโดยแรงกระทำของอีออนที่มีขั้ว (ion-dipole interaction) การห่อหุ้มจะเพิ่มหากลดขนาดและเพิ่มอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอีออนลบดังนี้  $SCN^- < I^- < N_3^- < Br^- < Cl^- \ll F^- \approx OH^-$  ในตัวทำละลายอะโพรติก ความสามารถในห่อหุ้มอีออนลบจะกลับข้างบน ในตัวทำละลายโพรติกอีออนบวกถูกห่อหุ้มน้อยกว่าอีออนลบ แต่ตัวทำละลายอะโพรติกจะตรงกันข้าม และตัวทำละลายที่ทำให้เกิดการแตกตัวของอีออนได้ดี ( $\epsilon$  สูง) ไม่จำเป็นที่จะเป็นตัวทำละลายไอโอไนซ์ที่ดี (ตัวทำละลายโดเนอร์)

จะเห็นว่า การแบ่งชั้นของตัวทำละลายจะไม่มีหลักเกณฑ์ที่แน่นอนและขึ้นอยู่กับว่าจะยึดถืออะไรเป็นหลักในการแบ่ง Bates (9) ได้แบ่งโดยใช้กรด-ต่างของ Bronsted ซึ่งจะแบ่งตัวทำละลายได้ 4 ชนิด คือ 1. โพรโตจีนิก (protogenic) หรือ โพรตอน (proton donating), 2. โพรโตฟิลิก (protophilic) หรือรับโปรตอน (proton accepting), 3. แอมฟิโพรติก (amphiprotic, ให้หรือรับโปรตอน), 4. อะโพรติก (ไม่ให้และไม่รับโปรตอน) Bronsted ยังได้แบ่งชั้นของตัวทำละลายย่อยลงไปอีก โดยใช้ค่า  $\epsilon = 30$  เป็นตัวแบ่ง Kratochvil ได้แบ่งชั้นของตัวทำละลายโดยการแทนกรด Bronsted (ให้โปรตอน) ด้วยกรด Lewis (การรับอิเล็กตรอน) และ Bronsted เบส ด้วย Lewis เบส (ให้อิเล็กตรอน) ควรจะทราบด้วยว่า แม้กรด Bronsted ส่วนใหญ่จะเป็นกรด Lewis แต่ไม่จำเป็นจะต้องเป็นเช่นนั้นทุกกรณี



สำหรับตัวทำละลายที่ศึกษาในที่นี้ คือ ตัวทำละลายผสมน้ำและ เออานอล ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ จึงเป็นตัวทำละลายที่มีลักษณะ โปรติก และจัดเป็นแอมฟิโปรติก ด้วย ส่วนตัวทำละลายผสมน้ำ ซึ่งไดออกเซนเป็นอีเทอร์เมื่อผสมกับน้ำสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้เช่นเดียวกับเออานอลผสมกับน้ำจึงจัดเป็นตัวทำละลายที่มีลักษณะ โปรติก แต่จัดเป็นโปรโตฟิลิก (10)

2.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง งานที่เคยมีผู้ศึกษาทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์ที่จะกล่าวต่อไปนี้จะเป็นการศึกษาพฤติกรรมของอิเล็กโทรไลต์ โดยการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า

2.2.1 สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในตัวทำละลายผสม Elsmongy และ คณะ(4) ได้ศึกษาสมบัติ เทอร์โมไดนามิกส์ของ HCl ในตัวทำละลายผสมไดออกเซนกับน้ำ ที่มีความเข้มข้น 10-90% ไดออกเซนน้ำหนักโดยน้ำหนัก โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระในการถ่ายเทหนึ่ง โมลของ HCl ที่ความเข้มข้นเจือจางยิ่ง (infinite dilution) ในน้ำไปสู่ HCl ที่ความเข้มข้นเจือจางยิ่งในตัวทำละลายผสม ผลที่ได้เรียกว่าผลของไพรมารี มีเดียม (primary medium effect) โดยใช้สมการ

$$\log_w^s \gamma_{\pm}^{\circ} = ({}^w E_m^{\circ} - {}^s E_m^{\circ}) / 2k$$

$\gamma_{\pm}^{\circ}$  เป็นตัวกลางสัมประสิทธิ์ของแอคติวิตี (mean activity coefficient) ของ HCl ที่ความเข้มข้นเจือจางยิ่งในตัวทำละลายผสม และให้  $\gamma_{\pm}^{\circ}$  ของ HCl ที่ความเข้มข้นเจือจางยิ่งในน้ำมีค่า = 1 ( $\log_w \gamma_{\pm}^{\circ} = 0$ )  ${}^w E_m^{\circ}$ ,  ${}^s E_m^{\circ}$  เป็นศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานในหน่วยโมแลล (molality) ของน้ำและตัวทำละลายผสม ตามลำดับ k เป็นค่าคงที่มีค่าเท่ากับ  $2.3026RT/F$  ที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์เจือจางยิ่งจะไม่มีแรงกระทำระหว่างไอออน จะมีก็เฉพาะแรงกระทำระหว่างไอออนกับตัวทำละลายเท่านั้น การศึกษาแรงกระทำในสารละลายเจือจางยิ่งจึงเป็นการศึกษาผลของไพรมารี มีเดียม เขาได้พบว่า ผลของไพรมารีมีเดียมของ HCl ในไดออกเซนผสมน้ำจะมากขึ้นเมื่อค่อย ๆ เพิ่มไดออกเซนในน้ำ เป็นการชี้ให้เห็นถึงความโน้มเอียงของ HCl ที่จะหนีออกจากตัวทำละลายผสมเพื่อเข้าสู่สถานะไอมีมากกว่าเมื่ออยู่ในน้ำ ซึ่งการศึกษาผลของไพรมารี มีเดียมของ HCl ในตัวทำละลายผสมเทอร์-บิวรานอล

(t-butanol) กับน้ำที่ความเข้มข้น 10-90% น้ำหนักโดยน้ำหนักของเทอร์-บิวรานอล โดย Roy และคณะ (11) ก็ให้ผลเช่นเดียวกัน (ตัวทำละลายผสมไดออกเซนกับน้ำและ เทอร์-บิวรานอลกับน้ำ มีค่า  $\epsilon$  ต่ำกว่าน้ำ)

สำหรับกระบวนการถ่ายเทปริมาณทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่สภาวะมาตรฐานของระบบ HX ในน้ำมายัง HX ในน้ำผสมกับตัวทำละลายที่สัดส่วนต่าง ๆ กัน มีผู้ศึกษามากพอสมควร ในที่นี้จะรายงานเฉพาะกรณีที่ศึกษาในตัวทำละลายผสมน้ำกับไดออกเซนที่สัดส่วนไดออกเซนต่างๆ กัน (ที่มีค่า  $\epsilon$  ต่ำกว่าน้ำ) ก่อน ได้แก่ งานที่ทำโดย Elsmongy และคณะ (4) ซึ่งศึกษา ในขณะที่ Das (12,13) ศึกษา HCl, HBr, HI และ HSCN ปรากฏว่า  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$  ของ HCl HBr มีค่าเป็นบวกหมดที่ทุกความเข้มข้นของไดออกเซน และจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นหรือเมื่อเพิ่มปริมาณของไดออกเซนในตัวทำละลายผสม ค่า  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$  เป็นบวกแสดงว่า HCl, HBr ในตัวทำละลายผสมไดออกเซนกับน้ำมีสภาวะของพลังงานอิสระ (free energy state) ที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับน้ำ จะเห็นสิ่งมีแอฟฟิติดกับน้ำมากกว่าตัวทำละลายผสมไดออกเซนกับน้ำ ส่วน  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$  ของ HI และ HSCN นั้น ผลจะตรงข้ามกับใน HCl และ HBr คือมีเครื่องหมายเป็นลบหมด และการถ่ายเทของ  $\text{I}^-$  และ  $\text{SCN}^-$  จะเกิดได้ดีกว่า  $\text{Cl}^-$  และ  $\text{Br}^-$  โดยขนาดของ  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$  จะเพิ่มตามดังนี้  $\text{HCl} > \text{HBr} > \text{HSCN} > \text{HI}$

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาพฤติกรรมของสารอิเล็กโตรไลต์ในตัวทำละลายผสมชนิดอื่น ซึ่งมีค่า  $\epsilon$  ต่ำกว่าน้ำอีก เช่น Roy และคณะ (11), Khoo และ Chan (14), Box และคณะ (15), ได้หา  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$  ของ HX ในตัวทำละลายผสมน้ำกับเทอร์-บิวรานอลที่สัดส่วนเทอร์-บิวรานอลต่าง ๆ กัน, Sen และคณะ (16) ได้ใช้วิธีการเดียวกันศึกษา  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$  ของ HCl ในตัวทำละลายผสมน้ำกับเอธิลีน ไกลคอล (ethylene glycol) ที่ 10-90% ไกลคอล น้ำหนักโดยน้ำหนัก, หรือ Box และคณะ (17-18) ได้ศึกษา  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$  ของ HX ในตัวทำละลายผสมน้ำกับเอธานอล และน้ำกับ 2-โพรพานอล ที่สัดส่วนแอลกอฮอล์ต่าง ๆ กัน พบว่าผลที่ได้เหมือนกับที่ Elsmongy และคณะ (4) กับ Das (12,13) ทำการศึกษาในไดออกเซนผสมกับน้ำที่กล่าวมาข้างต้น ยกเว้น HBr ในเอธานอลผสมกับน้ำที่มีค่า  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$  เป็นลบหมด

สำหรับการศึกษา  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$  ในตัวทำละลายที่มีค่า  $\epsilon$  สูงกว่าน้ำ เช่น ยูเรีย ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) ผสมกับน้ำซึ่งศึกษาโดย Kundu และ Mazumdar (5) พบว่า  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$

เป็นลบหมด และเป็นลบมากขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของยูเรีย เพราะฉะนั้นการถ่ายเทจากน้ำ ไปสู่ยูเรียมผลลัมกับน้ำจะเกิดได้ดี ซึ่งผลจะตรงข้ามกับตัวทำละลายผลลัมที่ได้กล่าวข้างต้น

จากที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 1 ว่า  $\Delta G_{t,e}^{\circ}$  นั้นประกอบด้วย 2 ส่วน คือ  $\Delta G_{t,e1}^{\circ}$  และ  $\Delta G_{t,ch}^{\circ}$  โดยที่  $\Delta G_{t,e1}^{\circ}$  ได้จากสมการของ Born และ  $\Delta G_{t,e}^{\circ}$  ได้จากการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ ดังนั้นเมื่อทราบ  $\Delta G_{t,e}^{\circ}$  และคำนวณหา  $\Delta G_{t,e1}^{\circ}$  จากสมการของ Born ก็สามารที่จะหา  $\Delta G_{t,ch}^{\circ}$  ได้ จากการศึกษา  $\Delta G_{t,ch}^{\circ}$  ของ HCl ในไดออกเซนผลลัมกับน้ำ (4) พบว่า  $\Delta G_{t,ch}^{\circ}$  มีเครื่องหมายเป็นบวกหมด และมีค่าเพิ่มเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไดออกเซน แสดงว่าตัวทำละลายผลลัมไดออกเซนกับน้ำเป็นกรดมากกว่าน้ำ ซึ่งการแปลความหมายของผลอันนี้จะตรงข้ามกับที่ศึกษาโดยวิธีอื่น (13, 19) ซึ่งใช้วิธีการหา  $\Delta G_{t,e}^{\circ}(H^+)$  โดยใช้สมการ (8) ของบทที่ 1 และพบว่า  $\Delta G_{t,e}^{\circ}(H^+)$  มีค่าเป็นลบ แสดงว่าตัวทำละลายผลลัมน้ำกับไดออกเซนเป็นเบสมากกว่าน้ำ ทั้งนี้สอดคล้องกับผลของการศึกษาทางด้านสเปคโตรโฟโตเมตริก (spectrophotometry) และจลนศาสตร์ (20-22) ซึ่งพบว่าไดออกเซนผลลัมน้ำเป็นเบสมากกว่าน้ำ จากการศึกษา  $\Delta G_{t,ch}^{\circ}$  ของ HBr ในตัวทำละลายผลลัมไดออกเซนกับน้ำ พบว่า  $\Delta G_{t,ch}^{\circ}$  เป็นลบหมดซึ่งสอดคล้องกับงานทำนองเดียวกันในตัวทำละลายผลลัมอื่นที่กล่าวมาข้างต้น (5, 11, 12, 16, 18) และขนาดของลบจะเพิ่ม เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวทำละลาย (ยกเว้นเอริลีนไกลคอล) แสดงว่าตัวทำละลายแอลกอฮอล์และยูเรียเป็นตัวทำละลายที่เป็นเบสมากกว่าน้ำ และความเป็นเบสิกขี้ดจะเพิ่มดังนี้ เทอร์-นิวรานอล > 2-โพรพานอล > เอรานอล > เมรานอล (17) สำหรับเอริลีน ไกลคอลนั้น ค่า  $\Delta G_{t,ch}^{\circ}$  ผ่านจุดต่ำสุดที่ประมาณ 70% ไกลคอลน้ำหนัก โดยน้ำหนัก ซึ่งแสดงว่าเบสิกขี้ดจะค่อย ๆ เพิ่มและลดเมื่อเลย 70% ไกลคอลไป ซึ่งมีลักษณะคล้ายพฤติกรรมของกรดหลายตัวในตัวทำละลายผลลัมเมรานอลกับน้ำ (23-34) ที่มีเบสิกขี้ดเพิ่มผ่านจุดสูงสุดอันหนึ่งเช่นกัน

สำหรับ  $\Delta H_{t,e}^{\circ}$  และ  $\Delta S_{t,e}^{\circ}$  ของ HCl และ HBr นั้น ในตัวทำละลายผลลัมน้ำกับไดออกเซนที่สัดส่วนไดออกเซนต่าง ๆ กัน (4, 12) จะเป็นลบหมด และขนาดของลบจะเพิ่มเมื่อเพิ่มตัวทำละลายผลลัม นั่นคือ  $\Delta H^{\circ}$  ในตัวทำละลายผลลัมมีค่าต่ำกว่าน้ำ นั่นก็คือ เมื่ออยู่ในน้ำ HX จะมีโครงสร้างที่อ่อนแอกว่าในตัวทำละลายผลลัมหรือ โครงสร้างในตัวทำละลายผลลัมจะมีการสร้างพันธะที่เป็นระเบียบได้ดีกว่าน้ำ ซึ่ง Roy และคณะ (25) อธิบายว่า กระบวนการ



ทั้งหมดเป็นการสร้างพันธะ (structure forming) รวมทั้งการห่อหุ้มของอออนเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และค่า  $\Delta S^\circ$  มีค่าลดลงแสดงว่า ความเป็นระเบียบในตัวทำละลายผสมน้ำกับไดออกเซนมีมากกว่าในน้ำ เมื่อเปลี่ยนเป็นแอลกอฮอล์ผสมกับน้ำ (11, 15, 17) และยูเรีย (5) ปรากฏว่าค่า  $\Delta H_{t, T}^\circ$ ,  $T\Delta S_{t, T}^\circ$  ของไฮโดรเจนเฮไลด์ในน้ำผสมเอธานอล, 2-โพรพานอล, เทอร์บิวทานอล, ยูเรียจะผ่านจุดต่ำสุดโดยเริ่มจากบวกไปสู่ลบมากที่สุดและกลับมีค่าลดลง โดยจุดต่ำสุดจะเกิดที่ 4% โมลของ เทอร์-บิวทานอล, 7% โมลของ 2-โพรพานอล, และ 10% โมลของ เอธานอล ส่วนยูเรียจุดต่ำสุดอยู่ที่สัดส่วนโมลของยูเรียประมาณ 0.1 ซึ่งอธิบายได้ว่า ในช่วงความเข้มข้นของตัวทำละลายต่ำ ๆ ความไม่เป็นระเบียบจะมีมากกว่าในน้ำจนถึงจุดต่ำสุดของแต่ละตัวทำละลายและเมื่อเพิ่มตัวทำละลายลงไปสัดส่วนผสมมากกว่าจุดต่ำสุด ความเป็นระเบียบของตัวทำละลายผสมจะกลับมีมากขึ้น จนมีระเบียบมากกว่าน้ำหรือจะกล่าวว่าในช่วงสัดส่วนโมลของตัวทำละลายต่ำ ๆ จะมีการเพิ่มโครงสร้างของน้ำในตัวทำละลายผสมให้ระเบียบขึ้น แต่ตัวทำละลายอีกตัวนั้นกลับไม่มีระเบียบจนกระทั่งเลยจุดต่ำสุด การเพิ่มตัวทำละลายจะเป็นการทำลายโครงสร้างของน้ำและทำให้ตัวทำละลายตัวนั้นมีความเป็นระเบียบขึ้น

จากการหาค่า  $\Delta H_{t, el}^\circ$ ;  $\Delta H_{t, ch}^\circ$  และ  $\Delta S_{t, el}^\circ$  และ  $\Delta S_{t, ch}^\circ$  โดยวิธีเดียวกับการหา  $\Delta G_{t, el}^\circ$  และ  $\Delta G_{t, ch}^\circ$  พบว่าค่าที่ได้ไม่แน่นอน ทั้งนี้เนื่องจากค่ารัศมีของอออนที่ใช้ไม่แน่นอนเพียงพอ จึงจะไม่กล่าวในที่นี้

เนื่องจากการแบ่งค่า  $\Delta G_t^\circ$  ออกเป็นอออนจะช่วยให้เข้าใจแรงกระทำระหว่างอออนและตัวทำละลายง่ายขึ้น จึงได้มีการหา  $\Delta G_t^{\circ'}$  ซึ่งเป็นความแตกต่างระหว่างพลังงานอิสระของการถ่ายเทของ HCl และ HBr จะได้ความแตกต่างระหว่างพลังงานอิสระของการถ่ายเทของ  $Cl^-$  และ  $Br^-$  ( $\Delta G_{t, el}^\circ(Cl^-)$  และ  $\Delta G_{t, el}^\circ(Br^-)$  ตามลำดับ) ดังสมการ

$$\Delta G_t^{\circ'} = \Delta G_{t, el}^\circ(HCl) - G_t^\circ(HBr) = G_{t, el}^\circ(Cl^-) - G_{t, el}^\circ(Br^-)$$

Das (12) ได้หา  $\Delta G_t^{\circ'}$  ในตัวทำละลายผสมไดออกเซนกับน้ำที่สัดส่วนไดออกเซนต่าง ๆ กัน; Khoo และ Chan (14) หา  $\Delta G_t^{\circ'}$  ในตัวทำละลายผสมน้ำกับเทอร์-บิวทานอลที่สัดส่วนเทอร์-บิวทานอลต่าง ๆ กัน พบว่า  $\Delta G_t^{\circ'}$  ในตัวทำละลายผสมไดออกเซน

กับน้ำทั้งหมดเป็นบวกและเพิ่มตามความเข้มข้นของไดออกเซน แสดงว่า  $\text{Br}^-$  จะมีสถานะพลังงานอิสระที่ต่ำกว่า  $\text{Cl}^-$  ในตัวทำละลายผสม และสะท้อนให้เห็นว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในไดออกเซนผสมกับน้ำ ในตัวทำละลายผสมเทอร์-ปิรานอลที่ความเข้มข้นของ เทอร์-ปิรานอลต่ำ ๆ  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$  จะมีเครื่องหมายเป็นบวกและความเป็นบวกจะมีมากขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ เทอร์-ปิรานอล ถึงประมาณ 20% น้ำหนักโดยน้ำหนักเทอร์-ปิรานอล (ประมาณ 0.05 สัดส่วนโมลของ เทอร์-ปิรานอล) และถ้าเพิ่มเทอร์-ปิรานอลเลย 20% น้ำหนักโดยน้ำหนักจะพบว่า  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$  จะค่อย ๆ ลดจนเป็นลบ เมื่อเลย 50% เทอร์-ปิรานอล ซึ่งผลอันนี้จะสะท้อนให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวทำละลายที่เกิดขึ้น เพราะจากการศึกษาปริมาตรที่มากเกินไป (excess volume) (26) และค่า  $P_{\text{Ka}}$  ของกรดอะซิติกและกรดเป็นโซอิก (27) ของตัวทำละลายผสมนี้ ก็พบว่ามีการเปลี่ยนโครงสร้างของตัวทำละลายที่บริเวณนี้เช่นกัน

สำหรับการศึกษา  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$  ของ  $\text{AgCl}$  ในตัวทำละลายผสมน้ำกับเมธานอลที่ 10-43.12% น้ำหนักโดยน้ำหนักเมธานอล และศึกษาในตัวทำละลายผสมไดออกเซนกับน้ำ ที่ 20% น้ำหนักโดยน้ำหนักไดออกเซน โดย Feakins และคณะ (28-30) ผลที่ได้เหมือนกันหมดคือ  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$  เป็นบวกและมีค่าใกล้เคียง  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$  ของ  $\text{LiCl}$  แต่น้อยกว่า  $\text{NaCl}$  และ  $\text{KCl}$  ทั้งนี้เนื่องจากขนาดของแรงกระทำของ  $\text{Ag}^+$  กับของอะตอมออกซิเจนบนตัวทำละลายจะมากกว่าพวกแคทไอออนประเภท  $d^0$  (รัศมีของ  $\text{Ag}^+$  อยู่ระหว่าง  $\text{Na}^+$  และ  $\text{K}^+$ )

2.2.2 สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ในตัวทำละลายบริสุทธิ์ Sen และคณะ (16) ได้ศึกษา  $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$ ,  $\Delta G_{\text{t, ch}}^{\circ}$  ของ  $\text{HCl}$  ในเอริลิน โกลคอลที่บริสุทธิ์ พบว่ามีเครื่องหมายเป็นบวกหมด ดังนั้นโกลคอลบริสุทธิ์จะเป็นกรดมากกว่าน้ำ ซึ่งผลตรงข้ามกับในตัวทำละลายผสมโกลคอลกับน้ำดังได้กล่าวมาแล้ว ซึ่งจะเห็นว่า เบสิกซิตีจะเพิ่มผ่าน 70% โกลคอลและจะลดลงตอนหลัง Dash และ Nayak (31) ได้ศึกษา  $\Delta G^{\circ}$  ของ  $\text{HX}$  (เมื่อ  $x = \text{Br}, \text{I}$ ) ในฟอร์มามิด และได้มีการเปรียบเทียบค่า  $-\Delta G^{\circ}$  หรือ  $E_{\text{m}}^{\circ}$  กับตัวทำละลายอื่น พบว่าค่า  $E_{\text{m}}^{\circ}$  อยู่ในขนาดดังนี้  $\text{ฟอร์มามิด} > \text{น้ำ} > \text{เอริลิน โกลคอล} > \text{เมธานอล} > \text{โปรพิลีน โกลคอล} > \text{เอธานอล}$  ซึ่งขนาดของค่า  $E$  ก็เป็นดังนี้ด้วย จะเห็นว่าค่า  $-\Delta G^{\circ}$  นั้นจะขึ้นอยู่กับค่า  $E$  มากกว่า เบสิกซิตีของตัวทำละลาย แต่จากการศึกษาโดย Agarwal และ Nayak (32) ซึ่งศึกษา  $\text{HCl}$  ในฟอร์มามิด เปรียบเทียบกับตัวทำละลายอื่น พบว่า  $\Delta G^{\circ}$  จะขึ้นกับ เบสิกซิตีของตัวทำละลายมากกว่าค่า  $E$  ในลักษณะต่อไปนี้  $\Delta G_{\text{H-C-NH}_2}^{\circ} > \Delta G_{\text{NMA}}^{\circ} > \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$

(แต่เบสิกซิตี  $\text{H}_2\text{O} > \text{NMA} > \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ ) ซึ่งผลของการศึกษาของ HCl แตกต่างจาก HBr และ HI ทั้งนี้อาจเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานของการห่อหุ้มของ HBr และ HI ไร้เหมือน HCl เนื่องจาก  $\text{Br}^-$  และ  $\text{I}^-$  มีขนาดใหญ่กว่า  $\text{Cl}^-$  และ  $\Delta G_{\text{t}}^\circ$  ของ HBr และ HI จะมีค่าเป็นลบ



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย