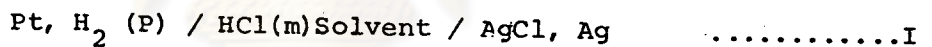


5.1 วิจารณ์

5.1.1 ทัวไป ปัญหาที่พบในการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของ เซลล์ที่ประกอบด้วยขั้วชนิดต่างๆ ที่เตรียมขึ้นมาในงานวิจัยนี้มีความแตกต่างกัน ที่สำคัญที่ควรจะนำมากล่าวถึง เป็นข้อสังเกต ได้แก่ ขั้วไฮโดรเจน ซึ่งการเตรียมนั้นนับว่าง่ายกว่าขั้วอื่น ๆ แต่ขณะที่ใช้งานจะมีตัวแปรที่มีผลกระทบต่อค่าที่วัดได้ ซึ่งในงานประเภทต้องการความละเอียดควรจะต้องนำมาพิจารณาด้วย ตัวแปรดังกล่าวได้แก่ ผลของความดันไออันเนื่องมาจากตัวทำละลาย และผลอันเนื่องมาจากระดับความลึกของตำแหน่งที่กาชไฮโดรเจนปุดขึ้นมาในตัวทำละลาย ส่วนขั้ว Ag, AgCl และ Ag, AgBr นั้น พบว่า ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่วัดได้จะไม่ค่อยเท่าเดิมขึ้นอยู่กับ การเผา Ag_2O ให้เป็น Ag ว่าสามารถจะได้ขั้ว Ag ที่มีผิวเรียบแค่ไหน จึงต้องเตรียมขั้วนี้หลายครั้ง แต่ถ้าวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ดังต่อไปนี้



พบว่าเซลล์ I จะให้ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ค่อนข้างคงที่ วัดได้ง่ายกว่า และมีความน่าเชื่อถือมากกว่า สำหรับการวัดในน้ำและตัวทำละลายผสมพบว่าในน้ำวัดได้ง่ายกว่าในตัวทำละลายผสม ซึ่งเป็นประสบการณ์ของนักวิจัยจำนวนมากเช่นเดียวกัน

5.1.2 ผลการทดลอง จากการหาค่า E° (เมื่อได้มีการแก้ไขค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่วัดได้) พบว่าเมื่อนำมาเทียบกับค่าที่มีผู้ศึกษา (ตารางที่ 4.1 - 4.5) ก็ถือได้ว่าใกล้เคียงกัน แต่เมื่อนำค่า E° มาคำนวณหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ ปรากฏว่า ต่างจากค่าที่มีผู้ศึกษามาก่อนมากพอควร แสดงว่าสมการที่ใช้ในการคำนวณ "ไว" ต่อค่าของแรงเคลื่อนไฟฟ้ามาก

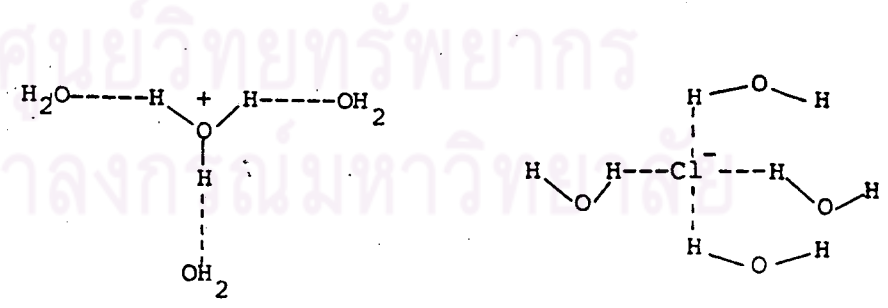
5.1.2.1 ผลของไพรมารี มีเตียม จากที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 ว่าผลของไพรมารี มีเตียมคือ ค่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระในการถ่ายเทหนึ่งโมลของ HX ที่ความเข้มข้นเจือจางยิ่งในน้ำไปสู่ HX ที่ความเข้มข้นเจือจางยิ่งในตัวทำละลายผสม ซึ่งจากการศึกษาของวิชาวิทยุพบว่าผลของไพรมารี มีเตียมของ HX (X = Cl, Br) ในตัวทำละลาย

ผลน้ำกับ 10 % เอธานอล และน้ำกับ 6.583 % ไดออกเซนน้ำหนักโดยน้ำหนัก มีค่ามากกว่า
 ในน้ำ แสดงให้เห็นว่าความโน้มเอียงของ HX ที่จะหนีออกจากตัวทำละลายผสมเพื่อเข้าสู่สถานะ
 ไอริ่มากกว่าเมื่ออยู่ในน้ำ ซึ่งผลการทดลองนี้ก็ตรงกับที่มีผู้เคยศึกษามาแล้วในตัวทำละลายผสม
 ไดออกเซนกับน้ำ (4) และตัวทำละลายผสมอื่นคือน้ำกับเทอร์-0เอธานอล (11) แต่เมื่อเปรียบ-
 เทียบผลของไพรมารี มีเดียม ของ HCl ในน้ำไปสู่ตัวทำละลายผสมน้ำกับ 10% เอธานอล และ
 น้ำไปสู่ตัวทำละลายผสม 6.583% ไดออกเซนน้ำหนักโดยน้ำหนักพบว่าผลของไพรมารี มีเดียม ของ
 HCl ใน 10 % เอธานอลมีมากกว่าใน 6.583 % ไดออกเซน (ตัวทำละลายผสมทั้งสองตัวนี้มีค่า
 ε เท่ากัน) แสดงว่า ความโน้มเอียงของ HCl ที่จะหนีออกจากตัวทำละลายผสม 10 % เอธานอล
 มีมากกว่าในตัวทำละลายผสม 6.583 % ไดออกเซน กรณีของ HBr ก็เช่นเดียวกัน

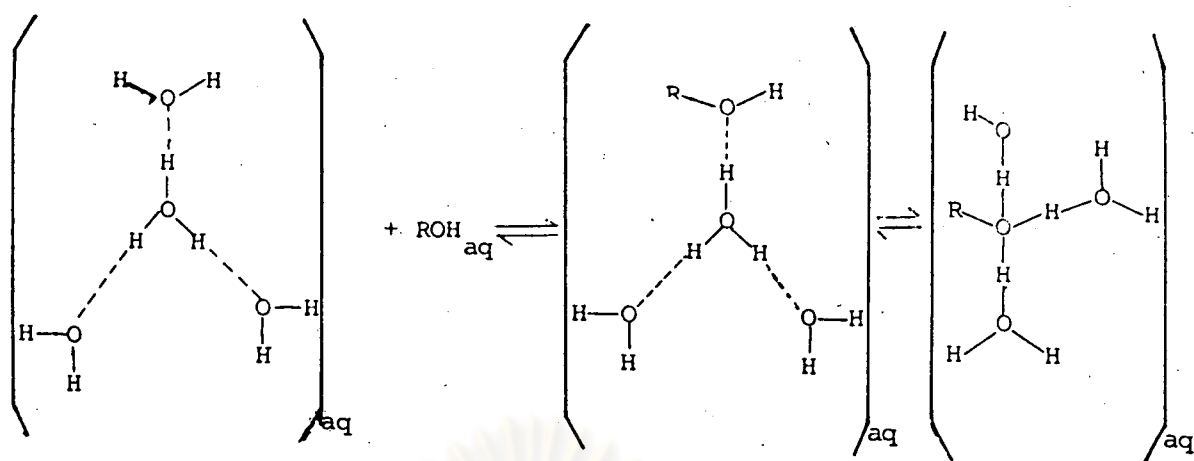
5.1.2.2 กระบวนการถ่ายเทของ HX ในน้ำ มายังตัวทำละลายผสม

ที่สภาวะมาตรฐาน

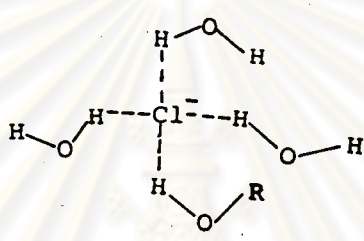
(ก) ค่า ΔG_t° จากการศึกษาพบว่าค่า ΔG_t° ของ HCl ใน
 ตัวทำละลายผสม 10 % เอธานอลน้ำหนักโดยน้ำหนักมีค่าเท่ากับ 620.88 จูล/โมล ซึ่งแสดงว่า
 HCl ในตัวทำละลายผสม 10 % เอธานอลมีสภาวะของพลังงานอิสระที่ต่ำกว่าน้ำ ย่อมจะชี้ให้
 เห็นว่า เอนติตี้ที่อยู่ในน้ำและในตัวทำละลายผสม 10 % เอธานอลนั้นต่างกันเพราะถ้ามีเอนติตี้
 เหมือนกันก็ควรจะได้อ่า ΔG_t° เป็นศูนย์ ในกรณีของ HCl นั้นในเอกสารอ้างอิง (42) ได้กำหนด
 ให้เอนติตี้ของโปรตอนที่อยู่ในน้ำเป็นดังนี้ $H^+(H_2O)_4$ และ Cl^- เมื่ออยู่ในน้ำจะเป็นดังนี้
 $Cl^-(H_2O)_4$ โดยมีลักษณะโครงสร้างเป็นไปตามที่แสดงข้างล่างนี้



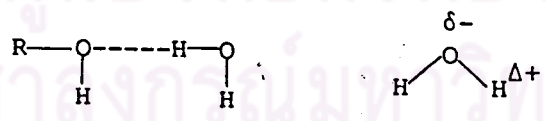
จากการศึกษาทางด้านสเปคโตรโฟโตเมตริกของ โปรตอนในตัวทำละลายผสมแอลกอฮอล์กับน้ำที่
 ความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ไม่สูงมากนัก พบว่า น้ำ 1 โมเลกุลของ $H^+(H_2O)_4$ จะถูกแทนที่
 โดยแอลกอฮอล์ ดังนี้ (22, 43)



ส่วน Cl^- ในตัวทำละลายผลึมน้ำ จะเกิดในลักษณะ ดังนี้



แต่จากการที่ได้ค่า ΔG° เป็นบวกย่อมแสดงว่า HCl มีแอฟฟินิตีกับน้ำมากกว่าในตัวทำละลายผลึมน้ำ ซึ่งในสภาวะดังกล่าว (สภาวะมาตรฐาน) จะมีแต่แรงกระทำระหว่างตัวถูกละลายและตัวทำละลายเท่านั้น ซึ่งหากแรงพอก็จะเกิดเป็นกระบวนการห่อหุ้มอออนอินได์ ทั้งนี้ขึ้นกับสมบัติของทั้งตัวทำละลายและตัวถูกละลาย เพื่อความสะดวก ในที่นี้จะพิจารณาแยกจากกันก่อน โดยเริ่มจากตัวทำละลายผลึมน้ำกับเอธานอล ซึ่งตัวทำละลายผลึมน้ำมีความเป็นเบสิกซิดิ์มากกว่าน้ำ เพราะสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ดังนี้

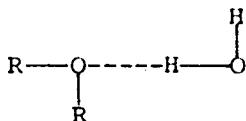


ผลของการเหนี่ยวนำ (inductive) ของหมู่ R จะทำให้อะตอมของออกซิเจนบนแอลกอฮอล์มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมาก ทำให้เกิดการเหนี่ยวนำอะตอมของไฮโดรเจนในน้ำ ให้เกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงและจะทำให้ออกซิเจนอะตอมบนน้ำมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับน้ำบริสุทธิ์ แต่หากจะพิจารณาทางด้านตัวถูกละลายบ้าง สำหรับ HCl นั้น เมื่ออยู่ในตัวทำละลายก็จะให้ H^+ และ Cl^- จำนวนหนึ่งซึ่งจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับ ϵ ของตัวทำละลาย

ดังนั้น ถ้าพิจารณาถึงการห่อหุ้มชั้นแรกของตัวทำละลายที่มีต่อไอออนทั่ว ๆ ไป จะพบว่าแม้จะเป็นตัวทำละลายตัวเดียวกันแต่ถ้าสารอิเล็กโทรไลต์ที่ละลายในนั้นต่างกันก็จะมีผลทำให้มีการสร้างพันธะหรือ ทำลายพันธะในโครงสร้างของตัวทำละลายได้ เช่น Li^+Cl^- จะเป็นตัวสร้างพันธะในน้ำ ส่วน Cs^+I^- จะกลับกัน หรือ Na^+Cl และ Li^+Cl^- ในไดออกเซนผสมน้ำที่สัดส่วนไดออกเซนต่าง ๆ จะเป็นการสร้างพันธะทั้งหมดส่วน $\text{NMe}_4^+\text{Br}^-$ ในไดออกเซนผสมน้ำจะมีค่า $\Delta H_{\text{t}}^{\circ}$ ผ่านจุดสูงสุดอันหนึ่ง (44) เป็นการยืนยันให้เห็นว่าอิเล็กโทรไลต์นั้นจะมีผลต่อโครงสร้างของตัวทำละลายในลักษณะต่าง ๆ กันได้ ดังนั้น ไอออนเมื่อเข้าไปสู่ตัวทำละลาย ตัวทำละลายอาจจะสร้างเซนโตรซิมเมตริกัล (centrosymmetrical) หนึ่งหรือมากกว่าหนึ่งหน่วย เพื่อล้อมรอบไอออนนั้นได้ในกรณี H^+ ในเอธานอลผสมน้ำ การห่อหุ้มชั้นที่หนึ่ง H^+ อาจจะไปจับกับอะตอมของออกซิเจนบนน้ำที่ผสมอยู่หรือ อาจจะไปจับกับออกซิเจนอะตอมบนแอลกอฮอล์ก็ได้ ทำให้พันธะไฮโดรเจนของน้ำที่จับกับแอลกอฮอล์แตกออก ค่า $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$ ที่เกิดจากส่วนนี้จึงควรมีค่าเป็นลบ (เนื่องจากตัวทำละลายผสมเป็นเบสมากกว่าน้ำ ค่า ΔG° จึงน่าจะต่ำกว่า ΔG° ของน้ำ) แต่ถ้าพิจารณาถึงการห่อหุ้มโปรตอนของตัวทำละลายชั้นที่ 2 จะพบว่าโมเลกุลของตัวทำละลายอยู่ห่างจาก H^+ มากขึ้น อิทธิพลของไอออนที่มีต่อตัวทำละลายชั้นที่ 2 จึงน้อยลงไปมากจนกระทั่งสามารถถือได้ว่าโมเลกุลของตัวทำละลายเป็นอิสระ จึงมีค่า ϵ เป็นค่า ϵ ของน้ำทั้งสิ้น (bulk) ซึ่งเท่ากับ 78.54 สูงกว่าของตัวทำละลายผสม (72.8) ดังนั้น ถ้าคำนวณจากสมการของ Born จะพบว่า ΔG° ของน้ำจะต่ำกว่าของตัวทำละลายผสม ผลจะทำให้ $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$ มีค่าเป็นบวกสำหรับการห่อหุ้มชั้นที่ 2 (ซึ่งค่า $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$ ส่วนนี้ คือ $\Delta G_{\text{t}, \text{el}}^{\circ}$)

กรณี Cl^- ที่จะถูกห่อหุ้มโดยตัวทำละลายนั้น ตัวทำละลายจะต้องหันเอาส่วนที่เป็นอะตอมของไฮโดรเจนเข้าหา Cl^- ซึ่งอาจจะจับ H จากแอลกอฮอล์หรือจากน้ำก็ได้ แรงกระทำระหว่าง Cl^- กับโมเลกุลของตัวทำละลายในน้ำบริสุทธิ์จะมีมากกว่าในตัวทำละลายผสม (เพราะในตัวทำละลายผสม ออกซิเจนอะตอมมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากจึงจับ H ที่อยู่ข้างเคียงได้แข็งแรงกว่าในกรณีของน้ำ) ผลทำให้ $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$ เป็นบวกและการห่อหุ้มชั้นที่ 2 ของ Cl^- ก็จะทำให้ค่า $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$ เป็นบวกเช่นเดียวกับกรณี H^+ ดังนั้นผลรวมทั้งหมดจะได้ $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$ เป็นบวกหรือลบบ่อยขึ้นอยู่กับอิทธิพลเหล่านี้ สำหรับค่า $\Delta G_{\text{t}}^{\circ}$ ของ 6.583 % ไดออกเซนน้ำหนักโดยน้ำหนัก พบว่ามีเครื่องหมายเป็นบวกเช่นเดียวกัน (570.86 จูล/โมล) แต่ค่าที่ได้มีค่าต่ำกว่าใน 10 % เอธานอล ทั้งนี้ อาจเนื่องจากว่าตัวทำละลายผสมไดออกเซนมีความเป็นเบสมากกว่าตัวทำละลายผสมเอธานอล (45)

เพราะถ้าหากมาดูโครงการสร้างของไดออกเซนผสมกับน้ำ พบว่า ไดออกเซนถูกจัดอยู่ในพวกอีเทอร์ ซึ่งเมื่อผสมกับน้ำสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้เช่นเดียวกับแอลกอฮอล์ ดังนี้



จะต่างจากแอลกอฮอล์ก็ตรงที่ว่า ไดออกเซนจะไม่มีอะตอมของไฮโดรเจนที่มีพันธะที่อ่อนแอ ฉะนั้นจึงมีสมบัติที่จะรับโปรตอนเพียงอย่างเดียว ส่วนแอลกอฮอล์สามารถที่จะทั้งให้และรับโปรตอนได้ และออกซิเจนอะตอมบนอีเทอร์ถูกเหนี่ยวนำโดยหมู่ R 2 หมู่ ดังนั้นไดออกเซนผสมน้ำจึงมีความเป็นเบสมากกว่าเอธานอลผสมกับน้ำ ส่วนเอนติตี้ของ HCl ในไดออกเซนผสมน้ำคิดว่าน่าจะเหมือนกับเอธานอลผสมน้ำ เจาะกระบวนการห่อหุ้ม H^+ ส่วน Cl^- นั้น คิดว่าน่าที่จะเป็น $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ (เนื่องจากไดออกเซนไม่มีอะตอมของไฮโดรเจนที่อ่อนแอ และผลของขนาดของโมเลกุลของไดออกเซนที่ใหญ่) สำหรับ HBr ใน 10% เอธานอล การศึกษานี้ พบว่า ΔG_t° เป็นบวกต่างกับใน 6.583% ไดออกเซน ซึ่ง ΔG_t° เป็นลบ สาเหตุอาจเนื่องจากเบสิกซิตีของไดออกเซนผสมกับน้ำมีมาก และขนาดของ Br^- มีขนาดใหญ่ ส่วนเอนติตี้ของ HBr ในตัวทำละลายผสมทั้งสองคิดว่าน่าจะเหมือนกับกรณี HCl

(ข) ค่า $\Delta G_{t,el}^\circ$ สำหรับค่า $\Delta G_{t,el}^\circ$ เป็นค่าที่ได้จากการคำนวณ โดยใช้สมการของ Born (1.5) ซึ่งถ้าอิเล็กโตรไลต์เหมือนกัน ค่า $\Delta G_{t,el}^\circ$ นี้จะขึ้นกับค่า ϵ ของตัวทำละลาย ในที่นี้เราใช้ตัวทำละลายผสมที่มีค่า ϵ ต่ำกว่าน้ำ ดังนั้น ค่า $\Delta G_{t,el}^\circ$ จะมีค่าเป็นบวกหมด ซึ่งถ้า $\Delta G_{t,el}^\circ$ มีอิทธิพลมากกว่า $\Delta G_{t,ch}^\circ$ ผลจะทำให้การถ่ายเทเกิดขึ้นไม่ได้ (ΔG_t° เป็นบวก)

5.2.2.3 ค่า $\Delta G_{t,ch}^\circ$ สำหรับค่า $\Delta G_{t,ch}^\circ$ ของ HCl ในตัวทำละลายผสมน้ำกับ 10% เอธานอลและน้ำกับ 6.583% ไดออกเซน นักโดยนักมัก มีเครื่องหมายเป็นลบหมดและความเป็นลบของตัวทำละลายผสมไดออกเซนจะมีมากกว่าในตัวทำละลายผสมเอธานอล แสดงว่าตัวทำละลายผสมทั้งสองมีเบสิกซิตีที่สูงกว่าน้ำ และเบสิกซิตีในตัวทำละลายผสมไดออกเซนกับน้ำจะสูงกว่าในตัวทำละลายผสมน้ำกับเอธานอล (เพราะในที่นี้เราให้ ϵ ของทั้งสองตัวทำละลายเท่ากันแล้ว) ซึ่ง HBr ก็ให้ผลเช่นเดียวกันและผลอันนี้ก็สอดคล้องกับวิธีอื่น (45)

(ค) ΔG_t° จากที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ ๖ ว่า ΔG_t° เป็นความแตกต่างระหว่างพลังงานอิสระของการถ่ายเทของ HCl และ HBr หรืออีกนัยหนึ่งก็คือความแตกต่างระหว่างพลังงานอิสระของการถ่ายเทของ Cl^- และ Br^- จากการศึกษาพบว่า ได้ค่า ΔG_t° ของตัวทำละลายผลึกทั้งสอง เป็นบวกหมด บ่งชี้ให้เห็นว่า พลังงานอิสระของ Cl^- สูงกว่า Br^- ในตัวทำละลายผลึกเดียวกัน แต่เมื่อพิจารณาการห่อหุ้มจะพบว่า Cl^- มีขนาดต่อประจุ น้อยกว่า Br^- ดังนั้น จึงสามารถถูกห่อหุ้มได้ดีกว่า (เนื่องจาก Cl^- มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีที่สูงกว่า Br^-) ค่า ΔG_t° ที่มาจาก การห่อหุ้มต้นแรกนี้จึงควรมีค่าเป็นลบ และถ้าพิจารณาถึงแรงกระทำระหว่างไอออนกับประจุทั้งหมดในตัวทำละลายผลึก ซึ่งในที่นี้จะคำนวณจากสมการของ Born (สมการที่ 1.5) ก็จะพบว่าค่า ΔG_t° ส่วนนี้จะมีค่าเป็นบวก ดังนั้นจากการทดลองที่ได้ค่า ΔG_t° เป็นบวก ก็อาจทำให้กล่าวได้ว่าขนาด/ประจุของ Br^- ที่ถูกห่อหุ้มแล้วก็ยังมีค่ามากกว่า Cl^- ที่ถูกห่อหุ้มโดยตัวทำละลายชนิดเดียวกัน

5.2 สรุป

อาจถือได้ว่าการทดลองนี้ประสบความสำเร็จในแง่ที่สามารถนำการวัดค่าเทอร์โมไดนามิกส์ มาอธิบายคุณสมบัติของตัวทำละลายในขณะที่มีสารอิเล็กโตรไลต์ละลายอยู่ และเนื่องจากมีขีดจำกัดในแง่ของคุณภาพของเครื่องมือและประสิทธิภาพของผู้วิจัยจึงได้เน้นไปที่แนวโน้มของอิทธิพลของตัวถูกละลายที่มีต่อตัวทำละลายมากกว่าที่จะให้ขนาดที่แน่นอนของอิทธิพลดังกล่าว ถึงกระนั้นก็อาจกล่าวได้ว่า การศึกษาที่ได้กระทำมาได้ยืนยันอย่างชัดเจนว่าความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ และค่า ϵ นั้นซับซ้อนพอสมควร และการใช้ตัวทำละลายผลึกได้เพิ่มแพกเตอร์ที่มีอิทธิพลต่อพฤติกรรมของไอออนในสารละลายขึ้นจากที่มีอยู่เดิมในตัวทำละลายบริสุทธิ์ ดังที่อภิปรายมาข้างต้น การจะศึกษาขนาดที่แน่นอนของอิทธิพลดังกล่าว นั้นโดยปกติแล้วนอกจากจะต้องการค่า E° ที่แน่นอนอย่างปึงและสมการที่ใช้คำนวณที่ซับซ้อนมากหรือน้อยแล้วแต่โมเดล ทางทฤษฎี (theoretical model) ที่นำมาใช้แล้วยังขึ้นกับเครื่องมือที่ใช้ที่ต้องไว้มาก เช่น ใช้อิเล็กโตรมิเตอร์เป็น null point indicator แทนกัลวานอมิเตอร์ และใช้เครื่องโพเทนติโอมิเตอร์ที่ควบคุมการวัดโดยไมโครโพรเซสเซอร์ เป็นต้น แต่ "ความถูกต้อง" ของค่าดังกล่าวก็ยังอยู่ภายใต้เงื่อนไข (assumption) บางประการที่นักวิจัยผู้หนึ่ง ๆ จะกำหนดขึ้น การเปรียบเทียบเพื่อหาความถูกต้อง

ในบางกรณีสิ่งทำได้ยากหรือไม่อาจทำได้ หากว่าการทดลอง อยู่ภายใต้เงื่อนไขที่ต่างกันแม้แต่เพียงเล็กน้อย เพราะสมการที่ใช้ในการคำนวณนั้น "ไว" ต่อการเปลี่ยนค่าของแรงเคลื่อนไฟฟ้า นอกจากนี้ การเปลี่ยน E° จากหน่วยความเข้มข้นหนึ่งไปยังอีกหน่วยหนึ่ง ในที่นี้ได้แก่ จาก E_m° เป็น E_N° ก็อาจเห็นความแตกต่างให้ปรากฏชัดเจนในการคำนวณขั้นต่อ ๆ ไป



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย