

## บทที่ 1

### บทนำ

#### บทนำค้นเรื่อง

ในการศึกษาเรื่องการนำไฟฟ้าของสารละลาย ถ้าต่อแหล่งกำเนิดไฟฟ้าจากภายนอก เช่น แหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงกับโลหะตัวนำสองขั้ว ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลาย เมื่อปิดวงจรให้กระแสไฟฟ้าไหล พบว่า ไอออนบวกในสารละลายจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าลบและไอออนลบจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าบวก ซึ่งการนำไฟฟ้าในที่นี้ เกิดจากการเคลื่อนที่ของไอออนบวกและไอออนลบในสารละลาย เมื่อไอออนในของเหลวเคลื่อนที่เข้าสัมผัสกับอิเล็กโทรด ปฏิกริยาเคมีจะเกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าบวกหรือขั้วไฟฟ้าที่ขาดแคลนอิเล็กตรอน ไอออนลบจะให้อิเล็กตรอนแก่ขั้วนั้น ส่วนที่ขั้วไฟฟ้าลบหรือขั้วไฟฟ้าที่มีอิเล็กตรอนเหลือเพื่อ ไอออนบวกจะรับอิเล็กตรอนจากขั้วนั้น การเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลาย สามารถสังเกตได้จากชุดทดลองสนามไฟฟ้า บุญเหลือ พงศ์คารา (1998) และจินดา ดวงแป้น (2546) นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาฟิสิกส์ได้สร้างชุดทดลองสนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถหาเส้นสมศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้า และเส้นที่ตั้งฉากกับเส้นสมศักย์คือ เส้นแรงไฟฟ้า

เมื่อหยดสารละลายในถาดน้ำซึ่งมีสนามไฟฟ้าอยู่ ไอออนในสารละลายทั้งสองจะแตกตัวแล้วเคลื่อนที่ไปขั้วไฟฟ้าตรงข้ามกับขั้วของประจุของไอออนนั้น ผู้ทำงานวิจัยจึงได้พัฒนาโปรแกรมรับ-ส่งข้อมูลและโปรแกรมคำนวณเชิงตัวเลข ซึ่งสามารถเก็บข้อมูลไว้ในหน่วยความจำของคอมพิวเตอร์ และนำมาพล็อตกราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้าในสารละลาย เพื่อศึกษาการเคลื่อนที่ของไอออนในถาดน้ำที่มีอิเล็กโทรดสองขั้ว เมื่อหยดสารละลายที่ตำแหน่งต่างๆ โดยโปรแกรมสามารถบันทึกเวลาที่ต้องการใช้ในการทดลองของข้อมูลแต่ละชุดได้

## การตรวจเอกสาร

Castillo (1998) แห่งมหาวิทยาลัย New Mexico State ได้ออกแบบชุดการทดลองพื้นฐานเรื่องสนามไฟฟ้า (electric field) ที่เพื่อหาเส้นสมศักย์ และหาสนามไฟฟ้า โดยวางขั้วไฟฟ้า A และ B ทั้งสองกึ่งกลางถาดน้ำเกลือ ซึ่งมีความต่างศักย์ 6-12 โวลต์ ของกระแสสลับ (AC Source) probe C และ D ต่อเข้ากับ Sensor เชื่อมโยงกับเครื่องไมโครคอมพิวเตอร์ โดยวาง probe C ห่างจากขั้วไฟฟ้า A เป็นระยะ 2 เซนติเมตร เลื่อนตำแหน่ง probe D จนกระทั่ง Amplitude ที่บันทึกลงเครื่องไมโครคอมพิวเตอร์ มีค่าใกล้ศูนย์ที่สุด พล็อตจุดบนกราฟที่ตำแหน่งตรงกับศักย์ไฟฟ้าที่เท่ากัน วาดเส้นสมศักย์ และเส้นแรงไฟฟ้าระหว่างขั้ว A และ ขั้ว B วิธีการนี้อาศัยกระแส สลับและคูศักย์ไฟฟ้าจาก Amplitude ที่บันทึกลงเครื่องไมโครคอมพิวเตอร์ จึงนำข้อมูลมาพล็อต กราฟหาสนามไฟฟ้า

การทดลองเช่นนี้วิธีการคล้ายคลึงกันขึ้นอยู่กับลักษณะการออกแบบว่าจะใช้วิธีใดในการหาจุดที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากัน แต่ข้อบกพร่องที่เหมือนกันคือใช้เวลานานในการค้นหาจุดที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากัน ดังนั้น บุญเหลือ พงศ์ดารา (1998) ได้พัฒนาชุดปฏิบัติการพื้นฐานเรื่องสนามไฟฟ้า (electric field) ขึ้นมาเพื่อหาดำแหน่งเส้นแรงไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าอยู่ในถาดน้ำโดยมีความต่างศักย์ 5 โวลต์ รับข้อมูลเป็นเงื่อนไขขอบเขต (boundary condition) ผ่าน ADC เชื่อมโยงกับ ไมโครคอนโทรลเลอร์ เบอร์ 8031 ส่งข้อมูลผ่านสายสื่อสารแบบอนุกรม (serial port) ผู้เครื่อง ไมโครคอมพิวเตอร์ นำข้อมูลที่ได้คำนวณเชิงตัวเลขจากการแก้สมการ Laplace (Laplace's equation) ข้อมูลที่ได้จากการคำนวณดังกล่าว นำไปพล็อตกราฟแสดงเส้นสมศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองด้วยโปรแกรม Matlab

วิธีการดังกล่าวใช้เวลาทดลองเรื่องสนามไฟฟ้าน้อยลง แต่วิธีการนี้อาศัยการรับข้อมูลจาก probe ตามขอบเขตที่กำหนดที่ละจุด ทำให้การทดลองใช้เวลานานมาก ระยะห่างระหว่าง grid มาก ทำให้เส้นแรงไฟฟ้าที่ได้ไม่ละเอียดเท่าที่ควร โปรแกรมที่ใช้ในการพลอตเส้นสมศักย์และโปรแกรมที่ใช้รับและส่งข้อมูลไม่เป็นโปรแกรมเดียวกัน ทำให้ไม่สะดวกในการทำงาน

ต่อมาจินดา ดวงแป้น (2546) นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาฟิสิกส์ ได้แนวคิดออกแบบและสร้างชุดการทดลองขึ้นมาใหม่โดยพัฒนาต่อจาก บุญเหลือ พงศ์ดารา (1998) โดยยังคงใช้วิธีการหลักการเงื่อนไขขอบเขต (boundary condition) เช่นเดิม แต่ได้พัฒนาการรับสัญญาณไฟฟ้า หรือ probe ขึ้นมาใหม่ให้รับสัญญาณได้โดยอัตโนมัติที่เดียวพร้อมกันมีขนาด 21x21 ช่องสัญญาณ ระยะห่าง 0.5 เซนติเมตร ผ่านวงจรมัลติเพลกเซอร์ (multiplexer) ต่อเข้ากับไมโคร คอนโทรลเลอร์ เบอร์ 68HC11 ได้ถูกออกแบบมาโดยรวมอุปกรณ์ที่จำเป็น โดยมีระบบ ADC ซึ่งเป็นวงจรแปลง

สัญญาณอนาล็อก(analog) เป็นดิจิตอล (digital) ทำให้การรับส่งสัญญาณมีความเที่ยงตรง แม่นยำสูง แล้วต่อเชื่อมโยงผ่านพอร์ตสื่อสารแบบอนุกรม (serial port) เข้ากับเครื่อง ไมโครคอมพิวเตอร์ สำหรับเป็นตัวจัดเก็บและวิเคราะห์ข้อมูล พล็อตกราฟด้วยโปรแกรมภาษาซี (Turbo C++) สุดท้ายนำผลการทดลองไปเปรียบเทียบกับผลที่ได้รับจากการวิเคราะห์ด้วยวิธีการเชิงตัวเลข (Numerical Method) โดยใช้สมการ Laplace (Laplace 's equation)

ดังนั้น ผู้ทำงานวิจัยจึงได้พัฒนาโปรแกรมภาษาซี (Turbo C++) ต่อจากงานวิจัยของจินดา ดวงแป้น (2546) โดยได้เปลี่ยนโปรแกรมดังกล่าว เป็นโปรแกรม Matlab Version 6.5 ซึ่งผู้ทำงานวิจัยได้ศึกษาและพัฒนาโปรแกรม matlab ต่อจากบุญเหลือ พงศ์ดารา (1998) โดยโปรแกรมดังกล่าวนี้ สามารถรับและบันทึกข้อมูล และอ่านข้อมูลพร้อมทั้งพล็อตกราฟแสดงเส้นแรงไฟฟ้า เพื่อศึกษาพฤติกรรมเคลื่อนที่ของไอออนในช่วงเวลาต่างๆได้

### ทฤษฎีสนามไฟฟ้า (Electric Field)

เมื่อวางประจุไฟฟ้าอยู่ใกล้กันย่อมเกิดแรงกระทำระหว่างประจุไฟฟ้าขึ้น ซึ่งเป็นไปตามกฎของคูลอมบ์ (Coulomb 's law) กฎนี้ใช้อธิบายหาแรงที่เกิดขึ้นระหว่างประจุไฟฟ้าตั้งแต่สองประจุขึ้นไป ดังนั้นถ้ามีประจุ  $q_a$  และ  $q_b$  วางอยู่ในตัวกลางหนึ่งด้วยระยะทาง  $r$  หาแรงที่กระทำบนประจุ  $q_b$  เนื่องจาก  $q_a$  ได้ดังสมการที่ (1)

$$F^{\omega} = k \frac{q_a q_b}{R^2} \hat{r} \quad (1)$$

โดย  $R$  คือ เวกเตอร์ที่มีขนาดระยะทางและทิศชี้จากประจุ  $q_a$  ไปยังประจุ  $q_b$

$$k \text{ คือ ค่าคงที่ มีค่าเท่ากับ } \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

$$\epsilon_0 \text{ คือ เฟอร์มิตติวิตี (permittivity) ของสุญญากาศ มีค่าเท่ากับ } 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$$

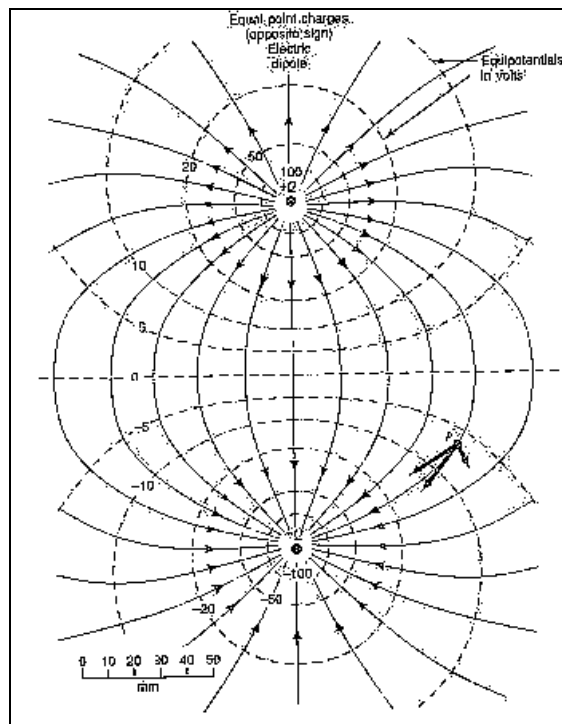
$$\hat{r} \text{ คือ เวกเตอร์หนึ่งหน่วยหรือ } \frac{\vec{R}}{|R|}$$

สมการที่ (1) แสดงให้เห็นว่ากฎของคูลอมบ์คือแรงที่เกิดขึ้นบนประจุตัวหนึ่งอันเนื่องมาจากประจุอีกตัวหนึ่งมีค่าแปรผันตรงตามประจุทั้งสอง และยังแปรผกผันตามระยะห่างระหว่างประจุกำลังสอง (Lorrain and Corson, 1970)

สมมุติว่ามีประจุไฟฟ้า  $q_a$  วางอยู่ที่จุดใดจุดหนึ่งซึ่งระบุตำแหน่งที่แน่นอน นำประจุทดสอบ  $q_t$  เลื่อนเข้ามาใกล้รอบ ๆ ประจุ  $q_a$  พบว่ามีแรงกระทำที่เกิดจากประจุไฟฟ้า  $q_a$  กระทำต่อประจุทดสอบ  $q_t$  แสดงให้เห็นว่ามีอำนาจแผ่ขยายไปรอบ ๆ ประจุไฟฟ้า  $q_a$  เรียกว่า สนามไฟฟ้า (electric field) ใช้สัญลักษณ์  $\vec{E}$  ดังสมการที่ (2)

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{q_t} = \frac{q_a}{4\pi\epsilon_0 R^2} \hat{r} \quad (2)$$

โดยค่าสนามไฟฟ้า ( $\vec{E}$ ) ที่ตำแหน่งใด ๆ นิยามได้ว่า เวกเตอร์ของแรง ( $\vec{F}$ ) ที่กระทำต่อหนึ่งหน่วยประจุบวกของประจุทดสอบ ณ ที่ตำแหน่งนั้น (สันติ อัสวศรี พงศ์ธร, 2533)



ภาพที่ 1 แสดงตัวอย่างเส้นสมศักย์และเส้นแรงไฟฟ้าที่ปรากฏระหว่างขั้วลบกับขั้วบวกของตัวนำไฟฟ้า ที่มา : Kraus, 1988 : 69

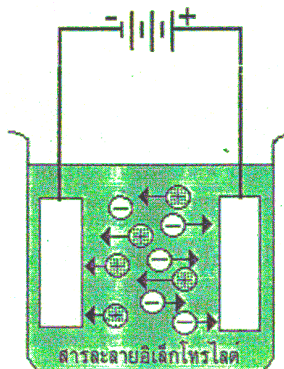
ถ้าลากต่อจุดต่างๆ ในสนามไฟฟ้าซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าเท่ากัน จะได้เส้นหรือผิวที่เรียกว่า เส้นสมศักย์ไฟฟ้า ซึ่งสนามไฟฟ้าหนึ่งๆ จะสามารถหาเส้นสมศักย์หรือผิวสมศักย์ได้หลายเส้น หรือหลายผิว โดยแต่ละเส้นหรือแต่ละผิวมีศักย์ไฟฟ้าไม่เท่ากัน ดังภาพที่ 1

ดังนั้น สนามไฟฟ้า ( $E^U$ ) ณ จุดใดๆ จะมีทิศทางตั้งฉากกับเส้นสมศักย์ที่ลากผ่านจุดนั้นเสมอ และเส้นที่ซึ่งเกิดจากการลากต่อเวกเตอร์  $E^U$  นี้เรียกว่า เส้นแรงไฟฟ้า ซึ่งทิศทางของเส้นแรงไฟฟ้า และขนาดความหนาแน่นของเส้นแรงไฟฟ้าที่บริเวณหนึ่งจะสัมพันธ์สอดคล้องกับทิศและขนาดของสนามไฟฟ้าที่บริเวณเดียวกัน ดังภาพที่ 1

### การนำพาไอออนในสารละลาย (Mass transfer)

ไอออนของอิเล็กโทรไลต์ในสารละลาย ถูกพาไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ด้วย 3 กลไกด้วยกัน คือ ไมเกรชัน (migration) คอนเวกชันหรือการพา (convection) และการแพร่ (diffusion) กระบวนการนำพาไอออนทั้งสามกลไกนี้ เกิดขึ้นทั้งกับขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ตัวอย่างต่างๆ ที่ใช้อธิบายต่อไปนี้จะแสดงเฉพาะขั้วแคโทดเท่านั้น

**ไมเกรชัน (migration)** เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารละลายนั้น โดยไอออนบวกเคลื่อนที่เข้าหาขั้วลบ และไอออนลบเคลื่อนที่ไปทางขั้วบวก ดังแสดงในภาพที่ 2 ความเร็วไอออนที่เคลื่อนที่เข้าหา หรือเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า อาจเพิ่มหรือลดลงไปตามแต่ศักย์ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้น ซึ่งมีผลทำให้การไหลของกระแสในวงจรของเซลล์นั้น เพิ่มหรือลดลงไปด้วย นอกจากนี้ ถ้ามีไอออนอื่นที่มีประจุชนิดเดียวกับไอออนที่ต้องการอยู่ในสารละลายด้วย จะเกิดการแย่งกันเคลื่อนที่แบบไมเกรชัน ทำให้การไหลของกระแสในวงจรอันเนื่องมาจากไอออนที่ต้องการลดลงไปด้วย

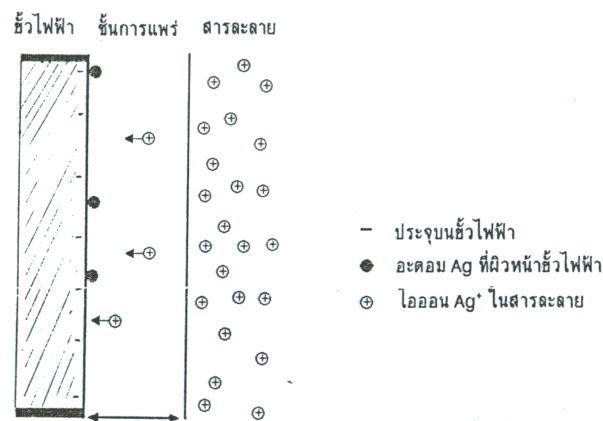


ภาพที่ 2 แสดงการเคลื่อนที่ของไอออนแบบไมเกรชัน

ที่มา : เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ , 2542 : 10

**คอนเวกชัน หรือการพา (convection)** การที่ไอออนในสารละลายถูกพาเข้าหาหรือออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้า อันเป็นผลจากความแตกต่างของอุณหภูมิหรือความหนาแน่นของสารละลาย หรือด้วยกลไกภายนอก เช่น โดยการคน หรือเขย่าสารละลาย ซึ่งเป็นการเร่งการเคลื่อนตัวของไอออนภายในสารละลาย

**การแพร่ (diffusion)** เป็นการเคลื่อนที่ของไอออน หรือโมเลกุลในสารละลายจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่า ไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า อัตราความเร็วของการแพร่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นที่ต่างกัน ตัวอย่างเช่น การพอกพูนของซิลเวอร์ที่ขั้วแคโทด ดังในภาพที่ 3 ในสารละลายซึ่งประกอบด้วย  $Ag^+$  ในความเข้มข้นที่มากกว่าที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า จึงเกิดการแพร่ของ  $Ag^+$  ไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ยิ่งความเข้มข้นของ  $Ag^+$  ในสารละลาย และที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าต่างกันมากเท่าใด การแพร่ก็ยิ่งเกิดอย่างรวดเร็วเท่านั้น และการเคลื่อนที่ของสารโดยการแพร่นี้เป็นต้นเหตุให้เกิดการถ่ายเทมวลขึ้น



ภาพที่ 3 แสดงการนำพาไอออนจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยการแพร่

ที่มา : เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ , 2542 : 11

## การแพร่

การแพร่มี 2 ชนิด คือ

1. โมเลกูลาร์ ดิฟฟิวชัน (Molecular diffusion)

## 2. เอ็ดดี ดิฟฟิวชัน (Eddy diffusion)

โมเลกูลาร์ ดิฟฟิวชัน เป็นกระบวนการที่เกิดซ้ำๆ ทำให้เกิดการถ่ายเทมวลแบบ การนำ (conductive mass transfer) เมื่อมีความแตกต่างของความเข้มข้นของสารในสารละลาย หรือ ของผสมที่อยู่หนึ่งจะเกิดโมเลกูลาร์ ดิฟฟิวชันจากจุดที่มีความเข้มข้นสูงไปสู่จุดที่มีความเข้มข้นต่ำ และโมเลกูลาร์ ดิฟฟิวชัน จะสิ้นสุดเมื่อความเข้มข้นของสารทุกจุดในสารละลายหรือของผสมเท่า กัน โมเลกูลาร์ ดิฟฟิวชัน ยังเกิดขึ้นในกรณีที่มีวัฏภาคสองวัฏภาคสัมผัสกันอยู่โดยที่วัฏภาคหนึ่ง เคลื่อนที่ช้าๆเทียบกับอีกวัฏภาคหนึ่ง คือ การเคลื่อนที่เป็นแบบลามินาร์ (laminar) จะเกิดโมเลกูลาร์ ดิฟฟิวชันของสารระหว่างสองวัฏภาคนี้ เช่น กรณีที่น้ำไหลช้าๆ ผ่านไปในอากาศที่มีส่วนผสมของ แอมโมเนียอยู่ จะเกิดโมเลกูลาร์ ดิฟฟิวชันของแอมโมเนียเข้าสู่ น้ำ เป็นต้น

เอ็ดดี ดิฟฟิวชัน เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นเร็วกว่าโมเลกูลาร์ ดิฟฟิวชัน หรืออีกนัย หนึ่ง ทำให้เกิดการถ่ายเทมวลแบบการพา (convective mass transfer) นั้นเอง เช่น ในกรณีที่มีความ ต่างของความเข้มข้นของสาร ในสารละลายหรือของผสม แล้วเราทำการกวนหรือคนสาร ละลายหรือของผสมนั้นด้วยใบพัด ในกรณีที่กวนจะทำให้เกิดกลุ่มของของไหลที่เรียกว่า เอ็ดดี เกิด ขึ้น ซึ่งเอ็ดดี นี้จะเคลื่อนที่และจะพัดพาเอาองค์ประกอบในสารละลายหรือของผสมนั้นไปด้วย จะ ทำให้เกิดการผสมปนเปของสารละลายหรือของผสมและทำให้เกิดการถ่ายเทมวลได้เร็วขึ้น หรือ ในกรณีที่มีวัฏภาคสองวัฏภาคสัมผัสกันอยู่ เอ็ดดี ดิฟฟิวชันเกิดขึ้นเมื่อวัฏภาคใดวัฏภาคหนึ่งเคลื่อน ที่เร็วมากเมื่อเทียบกับอีกวัฏภาคหนึ่ง คือ การเคลื่อนที่เป็นแบบเทอร์บูเลนซ์ (turbulence) นั้นเอง ซึ่ง ปกติขณะที่เกิดเอ็ดดี ดิฟฟิวชันนั้นจะเกิดโมเลกูลาร์ ดิฟฟิวชันควบคู่ไปด้วย แต่การเกิดโมเลกูลาร์ ดิฟฟิวชัน จะน้อยมากเมื่อเทียบกับเอ็ดดี ดิฟฟิวชัน จึงถือว่าเกิดเฉพาะเอ็ดดี ดิฟฟิวชัน ซึ่งปัจจัย สำคัญที่ทำให้เกิดการแพร่ คือ ความแตกต่างของความเข้มข้น

ในสารละลายหรือของผสมที่มีหลายองค์ประกอบนั้น ความเข้มข้นอาจแสดงได้ใน หลายรูป เช่น อยู่ในรูปของความเข้มข้นโดยมวล (mass concentration) หรือความเข้มข้นโดยโมล (molar concentration) ก็ได้ ถ้าอยู่ในรูปของสัดส่วนโดยมวล (mass fraction ,W) และถ้าอยู่ในรูป ของความเข้มข้นโดยโมล ความเข้มข้นจะอยู่ในรูปของสัดส่วนโดยโมล (mole fraction X ,Y)

โดยที่

$$W_a = \frac{P_a}{\sum_{i=1}^n P_i} = \frac{P_a}{P} \quad (3)$$

เมื่อ  $W_a =$  สัดส่วนโดยมวลขององค์ประกอบ  $a$

$$\begin{aligned}
 P_a &= \text{ความหนาแน่นขององค์ประกอบ } a \\
 P &= \text{ความหนาแน่นของสารละลายหรือของผสม} \\
 n &= \text{จำนวนองค์ประกอบในสารละลายหรือของผสมนั้น} \\
 \sum_{i=1}^n W_i &= 1 \text{ เสมอ} \quad \text{และ } C_a = \frac{P_a}{M_a} \text{ เมื่อ } M_a = \text{มวลโมเลกุลขององค์ประกอบ } a
 \end{aligned}$$

### หลักของโมเลกูลาร์ ดิฟฟิวชัน และกฎการแพร่ของฟิค

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าจะเกิดโมเลกูลาร์ดิฟฟิวชันขึ้นเมื่อเกิดความแตกต่างของความเข้มข้นขององค์ประกอบของสารในสารละลายหรือของผสมที่อยู่หนึ่ง หรือจะเกิดเอ็ดดี ดิฟฟิวชัน ในกรณีที่ช่วยคนหรือกวนสารละลายหรือของผสมนั้น

ปกติอัตราเร็วในการแพร่ของสารที่เคลื่อนที่ไปที่จุดใดในทิศทางใด ก็จะขึ้นอยู่กับความแตกต่างของความเข้มข้น ที่จุด นั้น กับ จุด เดิม ในทิศทางนั้น ๆ และอัตราเร็วของการแพร่ ส่วนมากจะอธิบายในเทอมของโมลาร์ฟลักซ์ (molar flux) ซึ่งจะมีหน่วยเป็นจำนวน โมล/(พื้นที่)(เวลา) และพื้นที่จะวัดในทิศทางที่เกิดการแพร่ อีกนัยหนึ่งโมลาร์ฟลักซ์ ก็หมายถึง อัตราการเคลื่อนที่ของมวลต่อพื้นที่ หรือ อัตราการแพร่ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่นั่นเอง

สำหรับสารละลายหรือของผสมที่มีสององค์ประกอบ (binary mixture) เมื่อมีความแตกต่างของความเข้มข้นขององค์ประกอบทั้งสองในสารละลาย ก็จะเกิดการแพร่เพื่อให้ความเข้มข้นเท่ากันทั่วทุกจุด ในที่นี้จะนิยามค่าฟลักซ์ (flux) ออกเป็นสองอย่างสำหรับแต่ละองค์ประกอบคือ

$N$  = ฟลักซ์ที่เกิดขึ้นเทียบกับสิ่งที่อยู่กับที่

$J$  = ฟลักซ์ที่เกิดขึ้นเทียบกับค่าเฉลี่ยของความเร็วของโมเลกุลทั้งหมด

กฎข้อที่หนึ่งของฟิค (Fick's first law) ได้ให้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$J_a = -D_{ab} \frac{\partial C_a}{\partial z} = -CD_{ab} \frac{\partial X_a}{\partial z} \quad (4)$$

เมื่อ  $J_a$  = ฟลักซ์ขององค์ประกอบ  $a$  เทียบกับค่าเฉลี่ยของความเร็วของโมเลกุลทั้งหมดในสารละลายหรือของผสม

$D_{ab}$  = สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusivity หรือ diffusion coefficient) ขององค์ประกอบ  $a$  ในสารละลาย  $b$



สมการที่ (4) เป็นกฎข้อที่หนึ่งของฟิค เขียนขึ้นสำหรับในทิศทาง  $z$  ค่าเป็นลบ เพราะการแพร่เกิดในทิศทางที่มีความเข้มข้นลดลง และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ จะเป็นค่าเฉพาะตัว สำหรับองค์ประกอบนั้น ณ สิ่งแวดล้อมนั้นๆ

### สัมประสิทธิ์การแพร่ของของเหลว

ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ในของเหลว มีหน่วยเป็น ความยาว/เวลา และจะแปรตาม ความเข้มข้น ซึ่งแสดงให้เห็นดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สัมประสิทธิ์การแพร่ของของเหลว (ที่มา :จริพร สัตยาวิภู, 2536 : 25)

Solute	Solvent	Temp (°C)	Solute concentration (kmol / m <sup>3</sup> )	Diffusivity (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>-9</sup>
Cl <sub>2</sub>	Water	16	0.12	1.26
HCl	Water	0	9	2.7
			2	1.8
			10	3.3
			2.5	2.5
			0.5	2.44
NH <sub>3</sub>	Water	5	3.5	1.24
			1.0	1.77
CO <sub>2</sub>	Water	10	0	1.46
			0	1.77
NaCl	Water	18	0.05	1.26
			0.2	1.21
			1.0	1.24
			3.0	1.36
			5.4	1.54
Methanol	Water	15	0	1.28
Acetic acid	Water	12.5	1.0	0.82

			0.01	0.91
		18.0	1.0	0.96
Ethanol	Water	10	3.75	0.50
			0.05	0.83
		16	2.0	0.90
n – Butanol	Water	15	0	0.77
CO <sub>2</sub>	Ethanol	17	0	3.2
Chloroform	Ethanol	20	2.0	1.25

For example , D for Cl<sub>2</sub> in water is  $1.26 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Wilke และ Thang ได้ประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ สำหรับสารละลาย เจื่อ  
จางของสารละลายที่ไม่นำไฟฟ้า เป็นสมการ ดังนี้

$$D_{ab}^{\circ} = \frac{(117.3 \times 10^{-18}) (\psi M_b)^{0.5} T}{\eta v_a^{0.6}} \quad (4)$$

เมื่อ  $D_{ab}^{\circ}$  = สัมประสิทธิ์การแพร่ของ  $a$  ในสารละลาย  $b$  ( $a$  เจื่อจางมาก),  $\text{m}^2 / \text{s}$

$M_b$  = มวลโมเลกุลของสารละลาย  $b$  ,  $\text{kg} / \text{kmole}$

$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์ ,  $K$

$\eta$  = ความหนืดของสารละลาย ,  $\text{kg} / \text{m} \cdot \text{s}$

$v_a$  = ปริมาตรเชิงโมลของ  $a$  ที่จุดเดือดปกติ  $\text{m}^3 / \text{kmol}$

ถ้า  $a$  เป็นน้ำ  $v_a = 0.0756 \text{ m}^3 / \text{kmol}$

$\psi$  = แฟกเตอร์ร่วมสำหรับ  $b$

ถ้า  $b$  เป็นน้ำ

$$\psi = 2.26$$

เมทานอล

$$\psi = 1.9$$

เอทานอล

$$\psi = 1.5$$

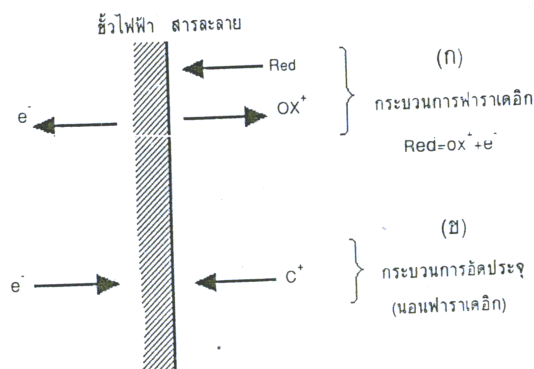
สารที่ไม่แตกตัว เช่น เบนซีน ไดเอทิลอีเทอร์

$$\psi = 1.0$$

กระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

ไม่ว่าไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์ จะถูกนำมาจากสารละลายมายังผิวหน้าของ

ขั้วไฟฟ้า ด้วยกลไกใดที่ได้กล่าวมาแล้วก็ตาม กระบวนการที่เกิดขึ้นที่ตรงผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เป็นไปได้บางอย่างใดอย่างหนึ่ง ดังแสดงในภาพที่ 4 ดังนี้ คือ



ภาพที่ 4 แสดงรูปแบบกระบวนการที่ขั้วไฟฟ้า

ที่มา : เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ , 2542 : 12

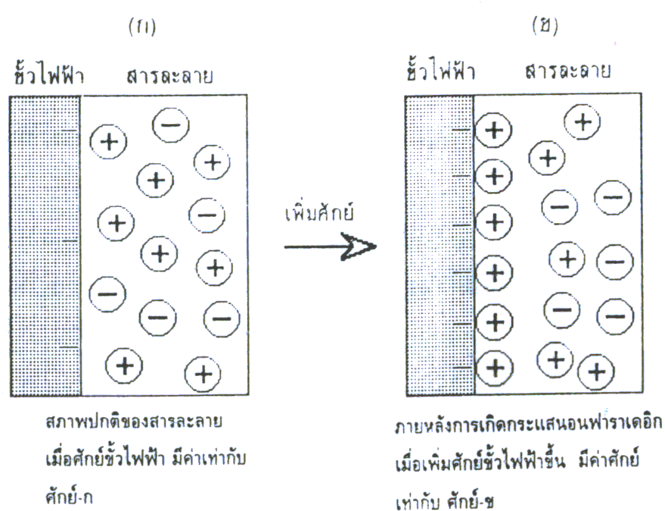
ถ้าไอออนหรือประจุที่ตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้า สามารถข้ามรอยต่อระหว่างสารละลายกับผิวหน้าขั้วไฟฟ้านั้น และมีปฏิกิริยาของการรับและคายอิเล็กตรอนเกิดขึ้น (ปฏิกิริยารีดอกซ์) ซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่า “ กระบวนการฟาราเดอิก (Faradaic process) ” ผลลัพธ์ของการเกิดกระบวนการฟาราเดอิกที่ขั้วไฟฟ้า ทำให้เกิดการไหลของกระแสในวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าได้ เรียกว่าเกิด กระแสฟาราเดอิก (Faradaic current)

ถ้าไอออนหรือประจุที่ถูกพาไปที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เพียงแต่ถูกดูดซับไว้มีการเรียงตัวตรงบริเวณรอยต่อนั้น ในระหว่างการเกิดการเรียงตัวมีการเปลี่ยนแปลงของกระแสหรือศักย์ไฟฟ้าขึ้น แต่ก็เป็นเพียงชั่วขณะที่การเรียงตัวยังไม่ยุติ เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่า “ กระบวนการนอนฟาราเดอิก (Nonfaradaic process) ” กระแสชั่วขณะที่เกิดขึ้นเรียกว่า กระแสนอนฟาราเดอิก (Nonfaradaic current)

สำหรับเซลล์เคมีไฟฟ้าหนึ่งๆ กระบวนการที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าจะเป็นฟาราเดอิกหรือนอนฟาราเดอิก ไม่ได้ขึ้นกับการจัดเซลล์หรือชนิดของเซลล์เคมีไฟฟ้า แต่ขึ้นกับสถานะของการวิเคราะห์ว่า มีอุณหภูมิหรือจลน์ที่เหมาะสมกับการที่จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้นตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้านั้นได้หรือไม่เพียงใด ตัวอย่างที่แสดงให้เห็นถึงกระบวนการนอนฟาราเดอิก ได้แก่ การทำการอัดกระแสให้กับขั้วไฟฟ้า ดังภาพที่ 5

ในภาพที่ 4 (ก) เดิมขั้วไฟฟ้ามีค่าศักย์ไฟฟ้าจำนวนหนึ่ง สมมติให้เท่ากับศักย์--ก เมื่ออยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ธรรมชาติของการปรับสมดุลของไอออนในสารละลาย ทำให้เกิดการเรียงตัวของไอออนในชั้นสารละลาย และที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเป็นลักษณะสองชั้น โดย

ไอออนที่มีประจุบวกของสารละลายมาเรียงประชิดกับขั้วไฟฟ้าซึ่งเป็นแคโทด มีความหนาแน่นของไอออนตามความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้านั้น ส่วนไอออนอื่นๆในสารละลาย มีการกระจายทั่วสารละลายในสภาพสมดุลระหว่างประจุบวกและลบ ชั้นของประจุที่ปรากฏนี้ เมื่อมีการปรับเพิ่มค่าศักย์ให้กับขั้วไฟฟ้างั้นในภาพที่ 5 สมมติให้เท่ากับศักย์-ข ซึ่งมีค่ามากกว่าศักย์-ก จะเกิดการปรับสมดุลของการเรียงตัวของไอออนในทั้งสองชั้นใหม่ทันที โดยไอออนบวกจากสารละลายถูกพามาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น เพื่อให้สมดุลกับศักย์ที่เพิ่มขึ้น ระหว่างการเกิดการปรับสมดุลใหม่นี้มีการไหลของกระแสเกิดขึ้นชั่วขณะหนึ่ง เมื่อไอออนเกิดการเรียงตัวในลักษณะสองชั้นที่สมดุลอีกครั้งหนึ่งกระแสก็จะหมดไป กระบวนการทั้งหมดที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้านี้ยังไม่อยู่ในสภาวะที่เหมาะสมพอจะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ กระบวนการนี้จึงเป็นนอนฟาราเดอิก และกระแสที่ไหลชั่วขณะหนึ่ง เรียกว่า กระแสจากการอัดเป็นกระแสนอนฟาราเดอิก



ภาพที่ 5 แสดงตัวอย่างการอัดกระแสในกระบวนการนอนฟาราเดอิก

ที่มา : เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ , 2542 : 14

พฤติกรรมที่เกิดขึ้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านี้เปรียบเสมือนตัวเก็บประจุ ขั้วไฟฟ้าเก็บประจุได้มากน้อยเพียงใดขึ้นกับความจุของขั้วไฟฟ้านั้น ช่วงเวลาที่มีการไหลของกระแสจากการอัดจนเกิดการปรับสมดุลใหม่ เป็นตัวบ่งชี้ความจุนี้ ถ้าขั้วไฟฟ้าที่มีพื้นที่คงที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่มีความต้านทานต่ำ เช่น ตัวอย่างที่แสดงในภาพที่ 5 เวลาที่ใช้ในการอัดกระแสเข้าขั้วไฟฟ้าจะเป็นเพียงสั้นๆอาจเพียงไม่กี่วินาที ขั้วไฟฟ้านี้จัดว่ามีความจุไม่มาก การเกิดขึ้นและหมดไปของกระแสเป็นไปอย่างทันที ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะที่ทำให้เกิดกระบวนการนอนฟาราเดอิก ต่างไปจากการเกิด

กระบวนการฟาราเดอิกที่เมื่อปฏิกิริยารีดอกซ์หยุดกระแสจะค่อยๆหมดไปช้าๆ ในกรณีของการอัดกระแสในอนฟาราเดอิก พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นได้ตามเวลา เช่น ขั้วไฟฟ้าหยดปรอท ช่วงเวลาการไหลของกระแสจากการอัดจะนานขึ้น เพราะการเกิดสมดุลการเรียงตัวของประจุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าใช้เวลามากขึ้น ทั้งเมื่อสมดุลเกิดขึ้นแล้ว กระแสจากการอัดก็ไม่หมดไปในทันที แต่ค่อยๆ หมดไปอย่างช้าๆ ขึ้นอยู่กับอัตราความเร็วของการหยดปรอทด้วย การเกิดกระแสจากการอัดของหยดปรอทนั้นเป็นการเกิดอนฟาราเดอิก แต่คล้ายกับกระแสจากฟาราเดอิก

กระบวนการฟาราเดอิก ในเซลล์เคมีไฟฟ้าหนึ่งๆ ที่ไม่เกิดการส่งผ่านประจุที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (เกิดกระบวนการอนฟาราเดอิก) ขั้วไฟฟ้าขณะนั้นถูกเรียกว่าเป็น ขั้วไฟฟ้าที่ถูกโพลาไรซ์ในอุดมคติ (Ideally polarized electrode) ซึ่งในเชิงวิเคราะห์ กระบวนสุดท้ายที่ขั้วไฟฟ้าต้องเป็นกระบวนการฟาราเดอิกเท่านั้น การทำให้กระบวนการที่เปลี่ยนจากอนฟาราเดอิกเป็นฟาราเดอิกในทางปฏิบัติ ทำได้โดยทำให้เกิดความต่างศักย์ของเซลล์ อยู่ในช่วงที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ ตัวอย่างเช่น การเพิ่มความต่างศักย์ของขั้วปรอทในสารละลายของโซเดียมคลอไรด์ จากเดิมซึ่งน้อยกว่า 2 V ให้มีค่าเป็น 2 V ทำให้กระบวนการอนฟาราเดอิกที่ขั้วไฟฟ้าที่ถูกโพลาไรซ์ เปลี่ยนเป็นกระบวนการฟาราเดอิกแทน โดยมีการเกิดรีดักชันของไอออนโซเดียม ( $\text{Na}^+$ ) เป็นโซเดียมอะมัลกัม และเกิดออกซิเดชันของปรอทที่ขั้วไฟฟ้า เป็นเมอร์คิวรีคลอไรด์ ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) เป็นต้น

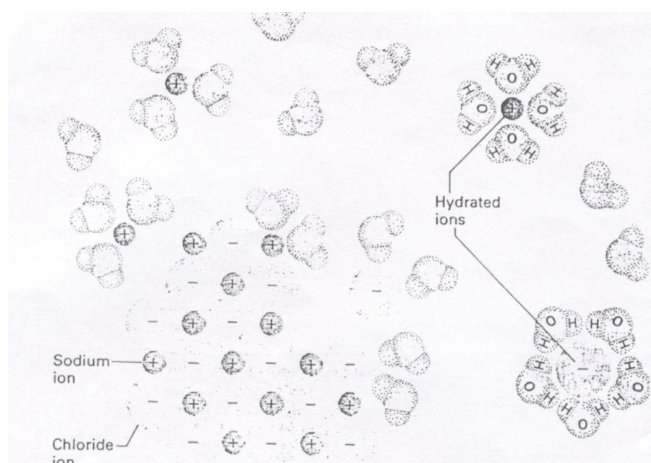
ที่ศักย์เดิมในกระบวนการอนฟาราเดอิก เติมสารที่สามารถถูกออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์ได้ที่ค่าของศักย์นั้นๆ ทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ เกิดการไหลของกระแสฟาราเดอิกขึ้นได้ สารเคมีที่เติมนี้ เรียกว่า สารดีโพลาไรเซอร์ และขั้วไฟฟ้าขณะนั้นถูกเรียกว่า ขั้วดีโพลาไรซ์

### การเกิดสารละลาย (Solution formation)

ในสารละลาย อนุภาคของตัวถูกละลายจะกระจายตัว (disperse) โดยสม่ำเสมอในตัวทำละลาย ในการพิจารณาการละลายของตัวถูกละลายในตัวทำละลายนั้น จะมีแรงกระทำระหว่างอนุภาค (interparticle attraction) เข้ามาเกี่ยวข้อง 2 ชนิด คือ แรงกระทำระหว่างอนุภาคของตัวถูกละลาย (solute-solute attraction) และแรงกระทำระหว่างอนุภาคของตัวทำละลาย (solvent-solvent attraction) เมื่อสารทั้งสองมาผสมกันจะเกิดแรงดึงดูดอีกชนิดหนึ่งขึ้น คือ แรงดึงดูดระหว่างอนุภาคตัวถูกละลายและตัวทำละลาย (solute-solvent attraction) แรงนี้มีความสำคัญในการเกิดเป็นสารละลาย กล่าวคือ การที่ตัวถูกละลายจะละลายได้ในตัวทำละลายได้หรือไม่ ขึ้นอยู่กับอัตราการผลิตแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกละลายและตัวทำละลาย ที่สามารถเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคของตัว

ถูกละลาย-ตัวถูกละลาย และตัวทำละลาย-ตัวทำละลาย ตัวถูกละลายจะไม่ละลาย ถ้าแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกละลาย-ตัวถูกละลาย หรือตัวทำละลาย-ตัวทำละลาย มีค่ามากกว่าแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกละลาย-ตัวทำละลาย

กระบวนการละลายของสารสำคัญชนิดหนึ่ง คือ การละลายของสารประกอบไอออนิก (ionic compound) ในน้ำ ตัวอย่างการละลายของโซเดียมคลอไรด์ในน้ำ ดังภาพที่ 6 น้ำซึ่งเป็นตัวทำละลายมีขั้ว จะหันด้านที่มีออกซิเจน(ประจุลบ) ดึงดูดโซเดียมไอออน ( $\text{Na}^+$ ) และหันด้านที่มีไฮโดรเจน(ประจุบวก) ดึงดูดคลอไรด์ไอออน ( $\text{Cl}^-$ ) แรงดึงดูดดังกล่าวมีมากพอที่จะทำให้  $\text{Na}^+$  และ  $\text{Cl}^-$  แยกออกจากกันในผลึก  $\text{NaCl}$  ไอออนที่ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำ เรียกว่า ไฮเดรตไอออน(hydrated ion) ในสารละลายจะมีไฮเดรตไอออนกระจายอยู่อย่างสม่ำเสมอเมื่อคน หรือเมื่อเกิดการชนไม่เป็นระเบียบ (random collision) กับโมเลกุลหรือไอออนอื่นๆ

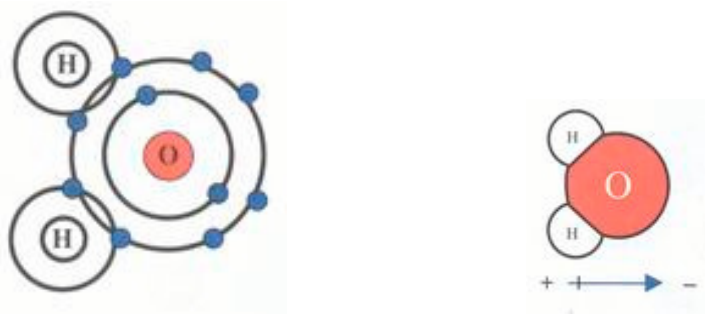


ภาพที่ 6 แสดงการละลายของโซเดียมคลอไรด์ในน้ำ

ที่มา : Stoker,H.S., and Walker E.B., 1998 : 185

### สารละลายโซเดียมคลอไรด์ ( $\text{NaCl}$ )

น้ำประกอบด้วยอะตอมของไฮโดรเจน และออกซิเจนมีสูตรว่า  $\text{H}_2\text{O}$  อะตอมของไฮโดรเจนและออกซิเจนยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ ซึ่งเกิดจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน อิเล็กตรอนวงนอกของอะตอมออกซิเจนยังมีเหลืออีก 4 อิเล็กตรอน ที่ยังไม่มีพันธะโคเวเลนต์ จึงทำให้อะตอมของออกซิเจนแสดงประจุลบและอะตอมของไฮโดรเจนทั้ง 2 อะตอมแสดงประจุบวก ทำให้โมเลกุลของน้ำเป็นโมเลกุลที่มีขั้ว



ก.

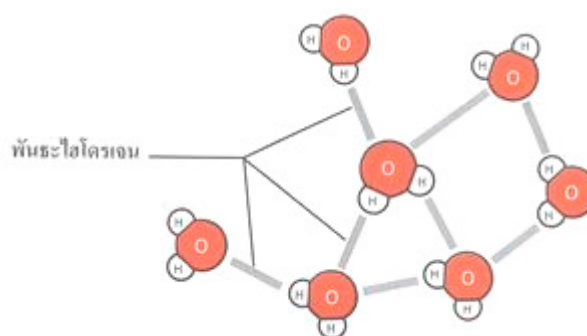
ข.

ภาพที่ 7 (ก) แสดงการรวมตัวของออกซิเจนและไฮโดรเจนเป็นโมเลกุลน้ำ

(ข) แสดงสัญลักษณ์ของโมเลกุลที่มีขั้วของน้ำ อะตอมของออกซิเจนแสดงขั้วลบ อะตอมของไฮโดรเจนแสดงขั้วบวก

ที่มา : วิโรจน์ ปิยวัชรพันธ์, 2541 : 259

นอกจากน้ำเป็นโมเลกุลที่มีขั้วแล้ว น้ำยังมีสมบัติเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้องซึ่งเกิดจากการยึดเหนี่ยวด้วยพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) ระหว่างอะตอมของออกซิเจนกับอะตอมของไฮโดรเจนของน้ำแต่ละโมเลกุล พันธะไฮโดรเจนเป็นพันธะที่ไม่แข็งแรงเท่าพันธะโคเวเลนต์ แต่ก็เพียงพอที่จะยึดเหนี่ยวโมเลกุลน้ำไว้ด้วยกัน จึงทำให้น้ำมีสภาพเป็นของเหลว

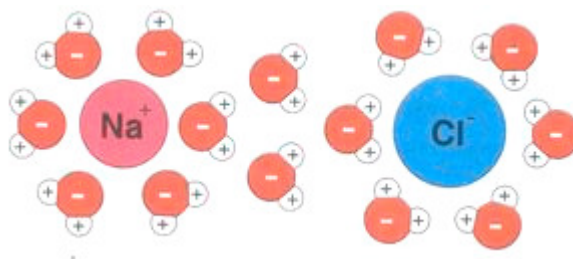


ภาพที่ 8 แสดงการยึดเหนี่ยวด้วยพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) ระหว่างอะตอมของออกซิเจนกับอะตอมของไฮโดรเจนของน้ำแต่ละโมเลกุล

ที่มา : วิโรจน์ ปิยวัชรพันธ์, 2541 : 260

สมบัติการมีขั้วของโมเลกุลน้ำและการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของสาร

ต่างๆ ได้ ทำให้สารต่างๆ ที่มีขั้วสามารถละลายน้ำได้ดี การที่น้ำแสดงทั้งประจุลบและประจุบวกในโมเลกุลเดียวกันน้ำจึงเป็นตัวทำละลายที่ดี สำหรับโมเลกุลที่แตกตัวเป็นไอออนได้ เช่น โซเดียมคลอไรด์



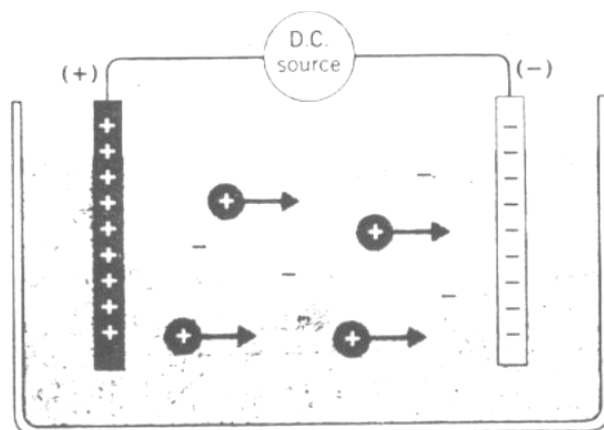
ภาพที่ 9 แสดงการแตกตัวของ NaCl โดยมีโมเลกุลของน้ำเป็นตัวทำละลาย  
ที่มา : วิโรจน์ ปิยวัชรพันธ์, 2541 : 260

สารที่มีคุณสมบัติละลายน้ำได้ดี เรียกว่า ไฮโดรฟิลิก (hydrophilic) ซึ่งหมายถึงชอบน้ำ และเรียกสารที่มีสมบัติไม่ละลายน้ำว่าไฮโดรโฟบิก(hydrophobic) แปลว่าไม่ชอบน้ำ ทั้งนี้เป็นเพราะสารเหล่านี้ไม่สามารถแตกตัว ให้ไอออนได้เหมือนโซเดียมคลอไรด์หรือเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้วจึงไม่สามารถยึดติดกับโมเลกุลของน้ำได้

### การนำไฟฟ้า

ถ้าต่อแหล่งไฟฟ้าจากภายนอก เช่น กระแสตรงกับขั้วโลหะสองขั้ว ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลาย ดังภาพที่ 10 เมื่อปิดวงจรให้กระแสไฟฟ้าไหล พบว่า ไอออนบวกในสารละลายจะวิ่งไปหาขั้วลบ และไอออนลบจะวิ่งไปหาขั้วบวก การเคลื่อนที่ของไอออนบวก-ลบ ในสารละลายซึ่งเป็นผลมาจากการผ่านกระแสไฟฟ้าจากภายนอกนี้เรียกว่า การนำไฟฟ้า (electrolytic conduction)

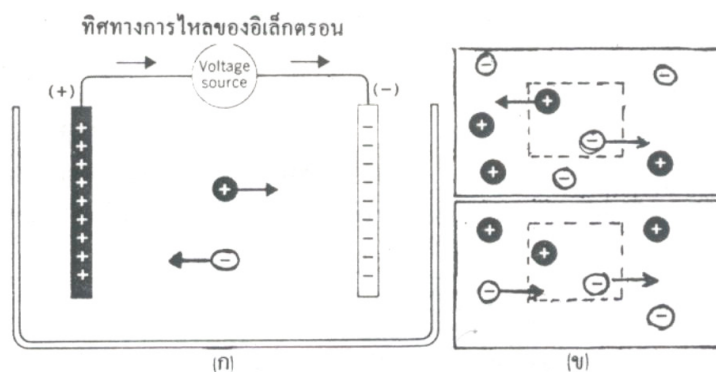




ภาพที่ 10 แสดงการไหลของไอออนในเซลล์ไฟฟ้า

ที่มา : ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์, 2536 : 197

เมื่อไอออนในของเหลววิ่งเข้าสัมผัสกับอิเล็กโทรด ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นที่ขั้วบวก หรือขั้วที่ขาดแคลนอิเล็กตรอน ไอออนลบจะให้อิเล็กตรอนแก่ขั้วนั้น ส่วนที่ขั้วลบหรือขั้วที่มีอิเล็กตรอนเหลือเพื่อ ไอออนบวกจะรับอิเล็กตรอนจากขั้วนั้น อิเล็กตรอนที่ไอออนลบให้กับขั้วบวก จะวิ่งออกจากขั้วบวกเข้าสู่ขั้วลบ ดังภาพที่ 11(ก) จะเห็นได้ว่า การนำไฟฟ้าจะมีอิเล็กตรอนไหลผ่านเส้นลวดซึ่งอยู่ภายนอก ส่วนไอออนนั้นเคลื่อนที่อยู่ภายในสารละลาย ตลอดเวลาที่ไอออนเคลื่อนที่หรือมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อิเล็กโทรด ระบบจะต้องรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้าเสมอ ดังนั้นทุกครั้งที่ไอออนลบหนึ่งไอออนเคลื่อนที่ออกไป จะต้องไอออนบวกหนึ่งไอออนเคลื่อนที่ออกไปด้วย หรือไม่ก็ต้องมีไอออนลบอีกหนึ่งไอออนเคลื่อนที่เข้ามาแทนที่ ดังภาพที่ 11(ข) หรือทุกครั้งที่ไอออนลบหนึ่งไอออนเคลื่อนที่เข้าหาขั้วบวก ไอออนบวกหนึ่งไอออนจะต้องเคลื่อนที่เข้าหาขั้วลบแทนที่ ที่อิเล็กโทรดทั้งสองก็เช่นกัน ทุกครั้งที่ไอออนลบให้อิเล็กตรอนหนึ่งอิเล็กตรอนกับขั้วบวก จะต้องไอออนบวกที่ขั้วลบรับอิเล็กตรอนหนึ่งอิเล็กตรอนแทนที่เช่นกัน

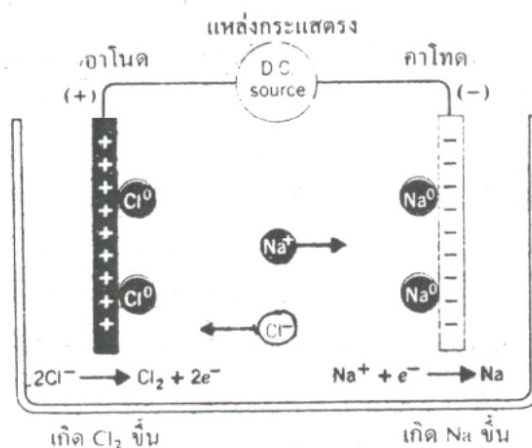
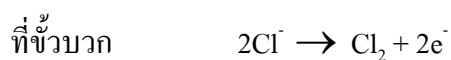


ภาพที่ 11 แสดงการนำไฟฟ้า (ก) เซลล์ไฟฟ้า (ข) การคงไว้ซึ่งความเป็นกลางของประจุ

ที่มา : ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์,2536 : 198

### อิเล็กโทรลิซิส (Electrolysis)

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรด ในระหว่างที่มีกระแสไฟฟ้าไหล เรียกว่า อิเล็กโทรลิซิส(electrolysis) ถ้านำโซเดียมคลอไรด์เหลว (molten NaCl คือ NaCl ที่มีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิสูง) มาทำอิเล็กโทรลิซิส  $\text{Na}^+$  จะวิ่งไปยังขั้วลบ และ  $\text{Cl}^-$  จะวิ่งไปยังขั้วบวก ดังภาพที่ 12 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเขียนแทนด้วยสมการได้ดังนี้

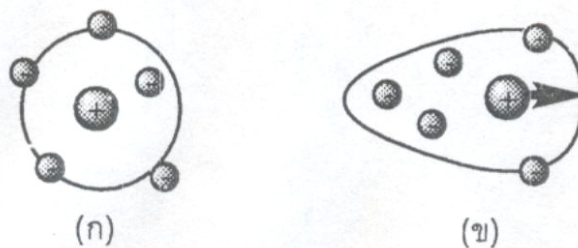


ภาพที่ 12 แสดงอิเล็กโทรลิซิสของ NaCl เหลว

ที่มา : ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์,2536 : 202

### กลไกของการนำไฟฟ้า (Mechanism of Conductivity)

ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แคตไอออนและแอนไอออน จะกระจายกันอยู่อย่างอิสระ แต่แคตไอออนที่ไม่เคลื่อนที่จะต้องมีแอนไอออนมาล้อมรอบอยู่จำนวนมาก ในลักษณะที่ได้สมมาตร (symmetry) เรียกว่า บรรยากาศไอออนิก (ionic atmosphere) ดังภาพที่ 13



ภาพที่ 13 แสดงการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลาย

- (ก) เมื่อไม่มีกระแสไฟฟ้าผ่าน บรรยากาศไอออนิกจะมีลักษณะเป็นทรงกลมสมมาตร
- (ข) เมื่อมีกระแสไฟฟ้าผ่าน บรรยากาศไอออนิกจะเสียสมมาตร การแยกกันของประจุบวกและประจุลบ ทำให้ไอออนที่จุดศูนย์กลางเคลื่อนที่ได้ช้าลง
- ที่มา : ลาวัลย์ ศรีพงษ์, 2543 : 122

เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในสารละลาย แคตไอออนจะวิ่งไปยังแคโทด(ขั้วลบ) และแอนไอออนจะวิ่งไปยังแอโนด(ขั้วบวก) แอนไอออนที่ล้อมรอบแคตไอออนจะเสียสมมาตร เพื่อให้แคตไอออนเคลื่อนที่ไปได้ แล้วเกิดบรรยากาศไอออนิกใหม่ ซึ่งต้องใช้เวลาช่วงหนึ่ง เนื่องจากแคตไอออนและแอนไอออน มีแรงดึงดูดกัน ช่วงเวลานี้ เรียกว่า ช่วงเวลาของการผ่อนคลาย (time of relaxation) ซึ่งมีผลต่อการเคลื่อนที่ของแคตไอออน ที่เรียกว่า ผลของการผ่อนคลาย (relaxation effect)

ปัจจัยต่อไป ซึ่งมีผลต่อการเคลื่อนที่ของไอออน คือ แต่ละแอนไอออนจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของตัวทำละลาย เนื่องจากมีแรงดึงดูดซึ่งส่วนใหญ่เป็นแรงแบบไอออน- ไดโพล (ion-dipole) เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้า เซนทรัลไอออน (central ion) จะเคลื่อนที่ในทิศทางตรงกันข้ามกับบรรยากาศไอออนิก ทำให้เกิดแรงเสียดสีระหว่างโมเลกุลของตัวถูกละลาย ทำให้การเคลื่อนที่ของเซนทรัลไอออนช้าลง เรียกผลกระทบนี้อีกว่า electrophoretic effect

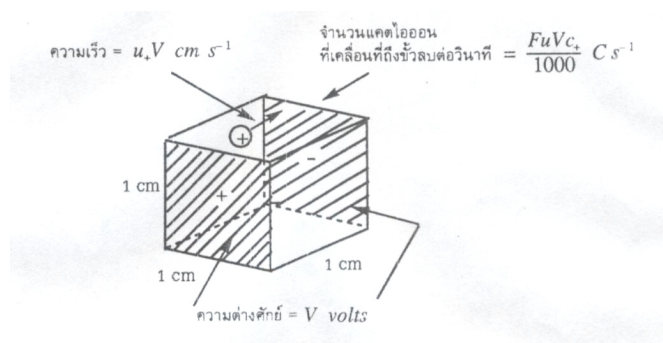
### ไอออนิกโมบิลิตี (Ionic mobility)

ไอออนิกโมบิลิตี (Ionic mobility) ,  $\mu$  คือ ความเร็วที่ไอออนเคลื่อนที่ภายใต้ 1 หน่วยของสนามไฟฟ้า

หน่วยของ  $\mu$  :

$$\mu = \frac{\text{อัตราเร็ว}}{\text{สนามไฟฟ้า}} = \frac{\text{cm s}^{-1}}{\text{V cm}^{-1}} = \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (5)$$

เนื่องจาก ค่าสภาพนำไอออนิก (ionic conductivities) ของแคตไอออน ( $\sigma_+$ ) และ แอนไอออน ( $\sigma_-$ ) แปรผันโดยตรงกับความเร็วของไอออนที่สภาวะมาตรฐาน ดังนั้น ถ้าเราทราบความเร็วของไอออนก็สามารถหาสภาพนำไฟฟ้าของแต่ละไอออนได้ โดยพิจารณาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่มีความเข้มข้นของแคตไอออนเท่ากับ  $c_+$  M อยู่ในภาชนะรูปทรงลูกบาศก์ที่มีปริมาตรเท่ากับ  $1 \text{ cm}^3$  มีความต่างศักย์ระหว่างด้านตรงข้ามเท่ากับ  $V$  volts ดังภาพที่ 14



ภาพที่ 14 แสดงรูปลูกบาศก์ของสารละลายที่มีความเข้มข้นของแคตไอออนเท่ากับ  $c_+$  M และมีความต่างศักย์ระหว่างด้านตรงข้ามเท่ากับ  $V$  volts

ที่มา : ลาวัลย์ ศรีพงษ์, 2543 : 123

ให้ความต่างศักย์ระหว่างด้านตรงข้ามของรูปทรงลูกบาศก์ภาพที่ 14 ( $1 \text{ cm}^3$ ) =  $V$  volts

กำหนดความเข้มข้นของ univalent positive ions ในลูกบาศก์ =  $c_+$  M

$$= c_+/1000 \text{ (mol/cm}^3\text{)} \quad (6)$$

ให้โมบิลิตีของแคตไอออนเท่ากับ  $\mu_+$   $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

ความเร็วของแคตไอออน เท่ากับ  $\mu_+ E \text{ cm s}^{-1}$   
 แคตไอออนทั้งหมดที่เคลื่อนที่เป็นระยะทางเท่ากับ  $\mu_+ E \text{ cm}$  ไปยังขั้วลบใน 1 วินาที คิดเป็น  
 จำนวนของแคตไอออนเท่ากับ  $\frac{u_+ V c_+}{1000}$   
 ไอออน 1 mol มีประจุเท่ากับ  $F (=96,485) \text{ C}$   
 ไอออน  $\frac{u_+ V c_+}{1000} \text{ mol}$  มีประจุเท่ากับ  $\frac{F u_+ V c_+}{1000} \text{ C}$   
 ใน 1 วินาที มีกระแสไฟฟ้า  $= \frac{F u_+ V c_+}{1000} \text{ C} \times \frac{1}{1 \text{ s}} = \frac{F u_+ V c_+}{1000} \text{ amperes} \quad (7)$

สภาพนำจำเพาะของแคตไอออน ( $\sigma$ )

$$\begin{aligned} (\sigma) &= \frac{\text{กระแสไฟฟ้า}}{\text{ความต่างศักย์}} \\ &= \frac{F u_+ V c_+}{1000 \times V} = \frac{F u_+ c_+}{1000} \end{aligned}$$

$$\sigma_+ = \frac{\sigma}{c_+ / 1000} = F u_+ \quad (8)$$

สภาพนำไอออนิกของแคตไอออน ( $\sigma_+$ )  $= \frac{\sigma}{c_+ / 1000} = F u_+$

โมบิลิตีของไอออน จะอยู่ที่อันดับ  $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  สำหรับแคตไอออนของโลหะ  
 แอลคาไล อันดับของการเพิ่มขึ้นของโมบิลิตี คือ

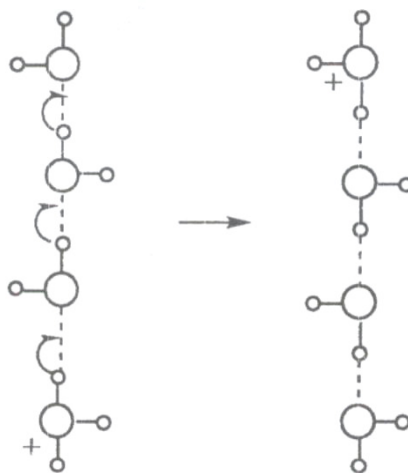


$$\mu \propto \frac{1}{r} \quad ; r \text{ คือ รัศมีของไอออน} \quad (9)$$

การเพิ่มขึ้นของโมบิลิตีของไอออน จะสวนทางกับการลดลงของขนาดของไอออน  
 เช่น ไอออน  $\text{Li}^+$  มีขนาดเล็กที่สุด ควรจะเคลื่อนที่ได้เร็วมากที่สุด แต่เนื่องจาก  $\text{Li}^+$  มีความหนาแน่นประจุ (charge density) บนผิวของไอออนมาก ทำให้จำนวนโมเลกุลของน้ำที่มาล้อมรอบมี

มากกว่าไอออนอื่นๆ ส่วนความหนาแน่นประจุของ  $\text{Cs}^+$  จะน้อยกว่า จึงมีจำนวนโมเลกุลของน้ำที่มาล้อมรอบน้อยกว่า

ส่วน  $\text{H}^+$  มีโมบิลิตีสูงเกินไปที่จะอธิบายจากขนาดที่เล็กของโปรตอน ( $\text{H}^+$ ) ซึ่งอยู่ในรูปของออกโซเนียมไอออน ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) เมื่ออยู่ในน้ำ การเคลื่อนที่ของโปรตอนเป็นกลไกแบบ ลูกโซ่ โดยโปรตอนจะกระโดดจากออกโซเนียมไอออน ไปเกิดพันธะกับออกซิเจนอะตอมของโมเลกุลของน้ำที่อยู่ข้างเคียงเกิดเป็น  $\text{H}_3\text{O}^+$  ตัวใหม่ซึ่งเกิดขึ้นต่อเนื่องกัน ผล คือ  $\text{H}^+$  เคลื่อนที่ผ่านโมเลกุลของน้ำที่เรียงเป็นโซ่ยาว ค่าสภาพนำของโปรตอนขึ้นกับสองปัจจัย คือ อัตราการหมุนให้อยู่ในลักษณะที่เหมาะสมสำหรับรับและให้โปรตอนและอัตราเร็วของการกระโดดของโปรตอนจาก ปลายพันธะไฮโดรเจนหนึ่งไปสู่พันธะไฮโดรเจนถัดไป (จาก  $\text{O-H}\dots\text{O}$  เป็น  $\text{O}\dots\text{H-O}$ ) ดังภาพที่ 15



ภาพที่ 15 แสดงกลไกของโมบิลิตีของ  $\text{H}_3\text{O}^+$  โดยการโยกย้าย  $\text{H}^+$  ผ่าน โมเลกุลของ  $\text{H}_2\text{O}$  ซึ่งเรียงกันเป็นโซ่ตรง ทำให้  $\text{H}^+$  สามารถนำไฟฟ้าได้อย่างรวดเร็ว  
ที่มา : ลาวัลย์ ศรีพงษ์, 2543 : 124

ตารางที่ 2 แสดงค่าโมบิลิตีของไอออนต่างๆในสารละลายซึ่งมีน้ำเป็นตัวทำละลายที่ 298.15 K  
ที่มา : เชี่ยวชาญ อุดรภิกษาคติ, 2535 : 37

ไอออนบวก	โมบิลิตี ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ )	ไอออนลบ	โมบิลิตี ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ )
$\text{H}^+$	$36.30 \times 10^{-8}$	$\text{OH}^-$	$20.52 \times 10^{-8}$
$\text{K}^+$	$7.62 \times 10^{-8}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$8.27 \times 10^{-8}$

Ba <sup>2+</sup>	6.59x10 <sup>-8</sup>	Cl <sup>-</sup>	7.91x10 <sup>-8</sup>
Na <sup>+</sup>	5.19x10 <sup>-8</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.40x10 <sup>-8</sup>
Li <sup>+</sup>	4.01x10 <sup>-8</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.61x10 <sup>-8</sup>

ตารางที่ 3 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าโมลาร์ของไอออนชนิดต่างๆ ในน้ำที่ 25° C

ที่มา : ลาวัลย์ ศรีพงษ์, 2543 : 120

ไอออนบวก	$\sigma_+ /$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )	ไอออนลบ	$\sigma_- /$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )
H <sup>+</sup>	349.8	OH <sup>-</sup>	198.6
K <sup>+</sup>	73.5	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	80.0
$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$	63.6	Cl <sup>-</sup>	76.4
Na <sup>+</sup>	50.1	I <sup>-</sup>	76.8
Li <sup>+</sup>	38.6	$\frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$	69.3

### วัตถุประสงค์

1. พัฒนาโปรแกรมที่ใช้ในการหาเส้นแรงไฟฟ้าจากเส้นสมศักย์ โดยรับสัญญาณศักย์ไฟฟ้า และใช้ไมโครคอมพิวเตอร์ช่วยในการเก็บและวิเคราะห์ข้อมูล
2. เปรียบเทียบความแตกต่างค่าศักย์ไฟฟ้าของข้อมูลที่ได้จากการทดลองด้วยน้ำบริสุทธิ์และข้อมูลที่ได้จากการทดลองด้วยสารละลาย
3. ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเส้นแรงไฟฟ้าในช่วงเวลาต่างๆ กัน