

บทที่ 2

ทฤษฎี



2.1 แผ่นแลกเปลี่ยนไอออน

แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนมีทั้งในธรรมชาติและที่สังเคราะห์ขึ้น ในธรรมชาติจะเห็นได้จากแผ่นเยื่อส่วนใหญ่ของสิ่งมีชีวิต ส่วนแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่ได้จากการสังเคราะห์จะประกอบด้วยร่างแหโพลีเมอร์ที่มีกลุ่มประจุบวกหรือลบติดอยู่ในโครงสร้างที่ยึดเหนี่ยวได้

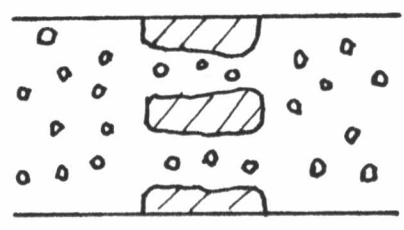
เพื่อให้เข้าใจการส่งผ่านในแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนได้ดียิ่งขึ้น จะขอกล่าวถึงแผ่นเยื่อชนิดต่าง ๆ และสมบัติบางประการ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยสมมติว่าแผ่นที่มีรูพรุนกันอยู่ระหว่างของเหลวผสมที่มีความเข้มข้นต่างกัน

เมื่อขนาดของรูพรุนใหญ่กว่าขนาดของทุกโมเลกุลในของเหลวผสม ดังรูปที่ 2.1 ก. แผ่นพรุนจะกั้นไม่ให้ของเหลวผสมทั้งสองรวมกันด้วยการพา แต่ของเหลวทั้งสองยังสามารถแพร่ไปสู่กันและกันได้

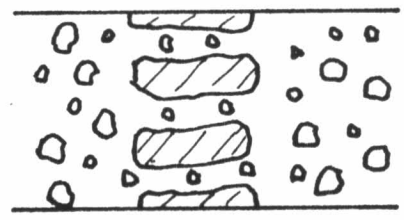
ถ้าขนาดของรูพรุนเล็กดังรูปที่ 2.1 ข. โมเลกุลใหญ่ไม่อาจแพร่จากข้างที่มีความเข้มข้นสูงไปยังข้างที่มีความเข้มข้นต่ำ ในขณะที่โมเลกุลที่เล็กกว่าจะแพร่ข้ามไปได้ ดังนั้นแผ่นพรุนนี้จะมีสมบัติในการคัดเลือกต่อการส่งผ่านตามขนาดของโมเลกุล

ถ้าที่ผิวของรูพรุนมีประจุซึ่งเรียกว่าฟิสิกซ์จาร์จ (fixed charge) ติดอยู่ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ค. ฟิสิกซ์จาร์จที่เป็นประจุลบจะดึงดูดไอออนบวกของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และผลักไอออนลบทำให้ไอออนบวกค่อย ๆ แลกเปลี่ยนและแพร่ผ่านรูพรุนไปได้

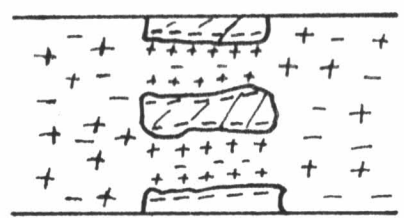
รูปที่ 2.1 ก.



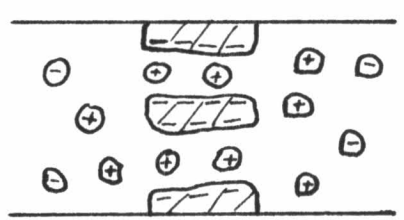
รูปที่ 2.1 ข.



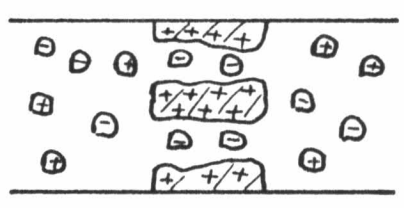
รูปที่ 2.1 ค.



รูปที่ 2.1 ง.



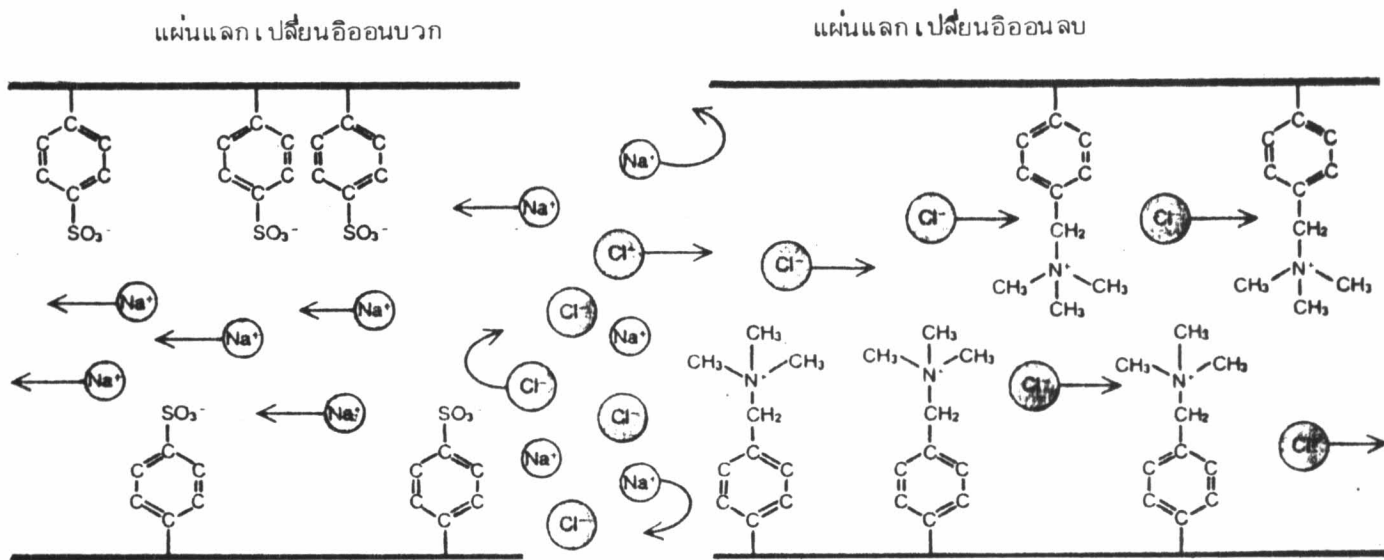
รูปที่ 2.1 จ.



รูปที่ 2.1 แผ่นเยื่อชนิดต่าง ๆ และแสดงสมบัติการล่งผ่าน (Forland และ Ostvold, 1976)

เมื่อขนาดของรูพรุนใกล้เคียงกับขนาดของโมเลกุลและที่ผิวของรูพรุนมี เฉพาะประจุลบ เช่น SO_3^- , PO_3^- เราเรียกผนังรูพรุนนั้นว่า แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวก ดังรูปที่ 2.1 ง. ซึ่งแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกนี้จะนำไฟฟ้าได้โดยการ เคลื่อนย้ายไอออนบวก ดังตัวอย่าง เมื่อนำแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกโพลีสไตรีนซัลโฟเนตที่มี SO_3^- ไอออนติดอยู่ที่โครงสร้างโพลีเมอร์มาทึนสารละลาย NaCl ดังรูปที่ 2.2 ก. จะมีเพียง Na^+ ไอออนเท่านั้นที่แพร่ผ่านไปได้โดยการแทนที่กันไปเรื่อย ๆ

ในทำนองเดียวกันถ้าผิวของรูพรุนมี เฉพาะประจุบวก เช่น NH_3^+ เราเรียกผนังรูพรุนนั้นว่าแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนลบ ดังรูปที่ 2.1 จ. ซึ่งจะนำไฟฟ้าได้โดยการเคลื่อนย้ายไอออนลบ ดังตัวอย่าง เมื่อนำแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนลบควอเตอรินารีแอมโมเนียม (quaternary ammonium) ที่มี NH_4^+ ไอออนติดอยู่ที่โครงสร้างโพลีเมอร์มาทึนสารละลาย NaCl ดังรูปที่ 2.2 ข. จะมีเพียง Cl^- ไอออนเท่านั้นที่แพร่ผ่านไปได้โดยการแทนที่กันไปเรื่อย ๆ เช่นกัน



รูปที่ 2.2 การส่งผ่านไอออนของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ในระบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกโพลีสไตรีนซัลโฟเนต (ก) และระบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนลบควอเตอรินารีแอมโมเนียม (ข) (Gregor, 1978)

การจัดประเภทของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนมีหลายวิธีแล้วแต่วิธีการสร้างแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนนั้น โดยทั่วไปจะแบ่งออกเป็น 3 แบบตามโครงสร้าง ได้แก่ แบบคอลลอยดัล (colloidal), แบบเอกพันธ์ (homogeneous) และแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous)

ก. แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแบบคอลลอยดัลประกอบด้วยคอลลอยดัลของสารแลกเปลี่ยนไอออนอยู่ระหว่างแผ่นโพลีเมอร์เฉื่อย, สร้างขึ้นได้ง่ายแต่อายุการใช้งานสั้น เป็นแบบที่ใช้ในยุคแรก ๆ ของการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการและปรากฏการณ์การส่งผ่าน

ข. แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแบบเอกพันธ์มีองค์ประกอบเป็นสารแลกเปลี่ยนไอออนที่ต่อเนื่องกันตลอดทั้งโครงสร้าง, มีลักษณะโปร่งใส, เปราะ, แตกร้าวได้ง่าย และใช้ในการวิจัยทางวิทยาศาสตร์เป็นส่วนใหญ่

ค. แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแบบวิวิธพันธ์จะประกอบด้วยส่วนผสมคอลลอยดัลของสารแลกเปลี่ยนไอออนกับโพลีเมอร์เฉื่อย เคลือบบนผ้าใบเพื่อให้แข็งแรงขึ้น แต่ทำให้คุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนเลวลงและควบคุมลักษณะโครงสร้างได้ยากขึ้น

2.2 ขั้วไฟฟ้าเงิน-เงินคลอไรด์

ขั้วไฟฟ้าที่สัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกันได้ และส่งผ่านอิเล็กตรอนทั้งเข้าและออกจากวงจรภายนอก ขั้วไฟฟ้านี้แบ่งออกเป็น 3 แบบ ได้แก่ แบบที่หนึ่งเป็นโลหะที่ผันกลับได้กับไอออนของมัน, แบบที่สองประกอบด้วยโลหะที่เคลือบด้วยสารประกอบที่มีโลหะนั้นเป็นองค์ประกอบและอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีไอออนลบชนิดเดียวกับของสารประกอบ, และแบบสุดท้ายเป็นตัวนำโลหะที่สัมผัสอยู่กับแก๊สที่สอดคล้องกันโดยในสารละลายจะมีไอออนของแก๊สนั้นอยู่ด้วย

ในการวิจัยนี้ใช้ขั้วไฟฟ้าเงิน-เงินคลอไรด์ซึ่งจัดอยู่ในแบบที่สอง เพราะมีขนาดเล็กกะทัดรัด, สามารถใช้ได้ง่าย อีกทั้งผันกลับได้กับ คลอไรด์ไอออนทำให้สะดวกในการคำนวณและการทดลอง ดังตัวอย่างระบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cation exchange membrane, CEM) ในสารละลายไฮเดียมคลอไรด์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าเงิน-เงินคลอไรด์ ต่อไปนี้



ให้แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนมีค่าทรานสปอร์ตัมเบอร์ของ Na^+ อีออน เป็น t_+ และประจุบวกเคลื่อนที่จากข้างซ้ายไปยังข้างขวา ดังนั้น เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ จะมี Na^+ อีออนเคลื่อนที่ผ่านแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนจากข้างซ้ายไปยังข้างขวา t_+ โมล และในขณะเดียวกันจะมี Cl^- อีออนเคลื่อนที่จากข้างขวามาข้างซ้าย t_- โมล โดย t_- เป็นทรานสปอร์ตัมเบอร์ของ Cl^- อีออน และ $t_+ + t_- = 1$

เมื่อพิจารณาเฉพาะในสารละลายข้างซ้ายของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน จะเห็นว่ามี Cl^- อีออนเพิ่มขึ้น t_- โมล โดยการส่งผ่านแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน แต่หายไป 1 โมล เนื่องจากการรวมตัวของ Cl^- อีออนกับ Ag กลายเป็น AgCl ดังนั้น Cl^- อีออนจะหายไปจริง ๆ $1 - t_-$ โมลซึ่งเท่ากับ t_+ โมล และ Na^+ อีออนหายไป t_+ โมลด้วย ดังนั้นจึงเปรียบเสมือนว่ามี NaCl หายไป t_+ โมล

ในทางกลับกัน เมื่อพิจารณาเฉพาะในสารละลายข้างขวาของแผ่นแลกเปลี่ยน จะเห็นว่า มี Cl^- อีออนลดลง t_- โมลโดยการส่งผ่านแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน แต่เพิ่มขึ้น 1 โมลเนื่องจากการสลายตัวของ AgCl เป็น Ag และ Cl^- อีออน ดังนั้น Cl^- อีออนจะเพิ่มขึ้นทั้งหมด $1 - t_-$ โมล ซึ่งเท่ากับ t_+ โมล และ Na^+ อีออนเพิ่มขึ้น t_+ โมลด้วย ดังนั้นจึงเปรียบเสมือนว่ามี NaCl เพิ่มขึ้น t_+ โมล

จากตัวอย่างที่ยกมานี้ คล้ายว่า NaCl จำนวน t_+ โมลเคลื่อนที่ผ่านแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากข้างซ้ายไปยังข้างขวาเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ หรืออาจกล่าวได้ว่า ทรานสปอร์ตัมเบอร์ของ NaCl (t_{NaCl}) เท่ากับทรานสปอร์ตัมเบอร์ของไอออนบวก ซึ่งทำให้สามารถศึกษากระบวนการการส่งผ่านโดยพิจารณาเฉพาะองค์ประกอบที่เป็นกลางได้

2.3 อุณหพลศาสตร์ผันกลับไม่ได้

กระบวนการเคมีฟิสิกส์เช่น การนำความร้อน การส่งผ่านมวลหรือประจุในเนื้อเยื่อต่าง ๆ ล้วนเป็นกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ กระบวนการเหล่านี้จะเกิดขึ้นในทิศทางเดียวเนื่องจากความไม่สมดุลทางกลศาสตร์หรือทางความร้อนหรือทางเคมี และไม่อาจอธิบายได้ด้วยอุณหพลศาสตร์ดั้งเดิม จึงมีการตั้งทฤษฎีต่าง ๆ ขึ้นเพื่ออธิบายกระบวนการและปรากฏการณ์นั้น ๆ ได้แก่ สมการของเนิร์นสต์-แพลงก์ (Nernst - Planck equation), อุณหพลศาสตร์ผันกลับ

ไม่ได้ และทฤษฎีอัตรากระบวนการ (rate process theory) แต่อุณหพลศาสตร์ผันกลับไม่ได้จะอธิบายกระบวนการต่าง ๆ ได้สมบูรณ์ที่สุด ดังรายละเอียดโดย De Groot และ Mazur (1962), Prigogine (1967), Hasse (1969) และ Katchsky (1962) เพราะอุณหพลศาสตร์ผันกลับไม่ได้ขยายความมาจากอุณหพลศาสตร์ดั้งเดิมภายใต้เงื่อนไขความไม่สมดุล และพิจารณาปริมาณมหภาคต่าง ๆ ที่วัดได้ เช่น ฟลักซ์ของมวลหรือของประจุในสมการเชิงตรรกปรากฏการณ์

จากกฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์ เอนโทรปี (entropy) เป็นฟังก์ชันสถานะและการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี dS ประกอบด้วยสองส่วนคือ การเปลี่ยนแปลงเนื่องอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ds_s และการเปลี่ยนแปลงภายในระบบ ds_i

$$dS = ds_s + ds_i \quad (2.1)$$

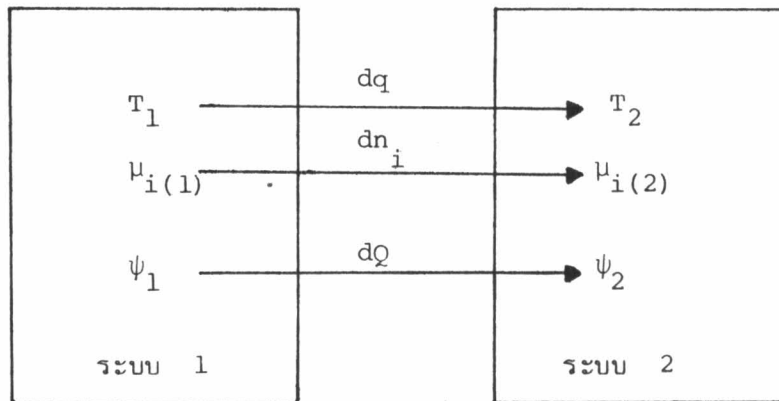
ค่าเอนโทรปีภายในจะคงที่ในกระบวนการที่ผันกลับได้ และจะเพิ่มขึ้นในกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ แต่ค่าเอนโทรปีภายในจะไม่สามารถลดลงไม่ว่าจะเป็นกรณีใด ๆ ทั้งสิ้น นั่นคือ

$$ds_i = 0 \quad \text{ในกระบวนการที่ผันกลับได้}$$

$$ds_i > 0 \quad \text{ในกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้}$$

2.3.1 การเกิดเอนโทรปีและพลังงานที่สูญหาย (Entropy Production and Dissipated Energy) (Forland และ Ostvold, 1973)

พิจารณาระบบเปิดที่มีการส่งผ่านความร้อน มวลขององค์ประกอบต่าง ๆ และประจุระหว่างระบบ 1 และ 2 ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การส่งผ่านความร้อน, มวลและประจุจากระบบ 1 ไปยังระบบ 2
(Forland และ Ostvold, 1973)

โดย T เป็นอุณหภูมิ, μ_i เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของกิบส์ (Gibbs' free energy) ต่อหนึ่งหน่วยโมลขององค์ประกอบตัวที่ i ซึ่งเรียกว่าศักย์เคมี (chemical potential), ψ เป็นศักย์ไฟฟ้า (electrical potential) ส่วน 1 และ 2 หมายถึงระบบ 1 และ 2 ตามลำดับ

เมื่อ $T_1 > T_2$ ปริมาณความร้อน dq , มวลขององค์ประกอบ dn_i และประจุ dQ จะถูกส่งผ่านจากระบบ 1 ไปยังระบบ 2 ในช่วงเวลาสั้น dt เพื่อความสะดวกจะเขียนเอนโทรปีภายใน ds_i แทนด้วย ds ได้ดังนี้

$$ds = \frac{1}{T} dE + \frac{PdV}{T} + \sum_i \left(\frac{ds}{dn_i} \right)_{(E,V,n)} dn_i \quad (2.2)$$

เมื่อ dE เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในในระบบ, PdV เป็นงานที่ทำโดยระบบ และจากกฎข้อที่ 1 ของอุณหพลศาสตร์สำหรับระบบเปิดแล้ว

$$dE = dq - dW = dq - PdV - (dW_{el})_2 \quad (2.3)$$

เมื่อ dq เป็นความร้อนที่ถูกดูดกลืนโดยระบบ และ $(dW_{el})_2$ เป็นงานทางไฟฟ้าที่กระทำโดยระบบ 2

เทอม $(ds/dn_i)_{(E,V,n)}$ ในสมการ (2.2) สามารถเขียนอยู่ในรูปของ ศักย์เคมีได้ดังนี้

$$\left(\frac{ds}{dn_i}\right)_{(E,V,n)} = -\frac{1}{T} \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{P,T,n} = -\frac{\mu_i}{T} \quad (2.4)$$

จากสมการ (2.2) และ (2.4) การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีสำหรับระบบ 2 เขียนได้เป็น

$$ds_2 = \frac{1}{T_2} dq - \frac{1}{T_2} (dw_{el})_2 - \sum_i \frac{\mu_i(2) dn_i}{T_2} \quad (2.5)$$

ในทำนองเดียวกันสำหรับระบบ 1 ซึ่ง dq , dn_i และ $(dw_{el})_1$ มีเครื่องหมายตรงกันข้าม

$$ds_1 = -\frac{1}{T_1} dq + \frac{1}{T_1} (dw_{el})_1 + \sum_i \frac{\mu_i(1) dn_i}{T_1} \quad (2.6)$$

เมื่อ $(dw_{el})_1$ เป็นงานทางไฟฟ้าที่กระทำโดยระบบ 1

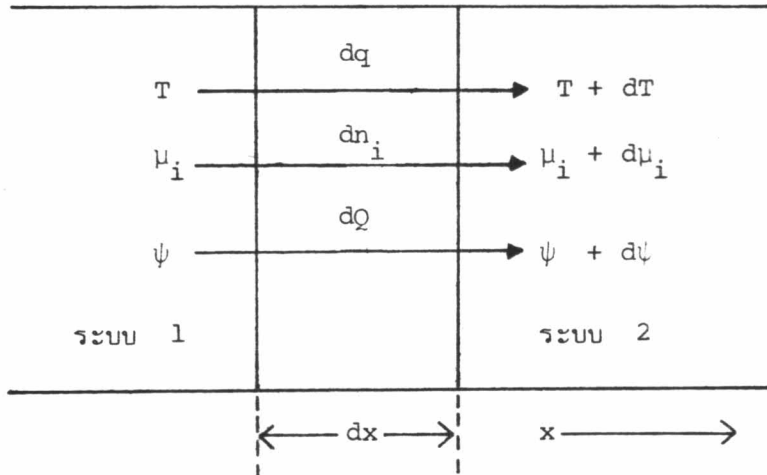
ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของทั้งสองระบบ จะได้ดังนี้

$$\begin{aligned} ds &= ds_1 + ds_2 \\ &= \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) dq - \frac{(dw_{el})_2}{T_2} - \frac{(dw_{el})_1}{T_1} \\ &\quad - \sum_i \left(\frac{\mu_i(2)}{T_2} - \frac{\mu_i(1)}{T_1}\right) dn_i \end{aligned} \quad (2.7)$$

เขียนใหม่เป็น

$$ds = \Delta\left(\frac{1}{T}\right) dq - \frac{(dw_{el})_2}{T_2} - \frac{(dw_{el})_1}{T_1} - \sum_i \Delta\left(\frac{\mu_i}{T}\right) dn_i \quad (2.8)$$

พิจารณาเมื่อระบบเข้าสู่สภาวะสม่ำเสมอ (steady state) การส่งผ่านความร้อน, มวลและประจุของหนึ่งหน่วยพื้นที่หน้าตัดต่อเนื่องในแนวแกน x ช่วงความหนา dx ดังแสดงในรูปที่ 2.4 และอุณหภูมิของทั้งสองระบบต่างกันน้อย ๆ จะได้



รูปที่ 2.4 การไหลของความร้อน, มวลและประจุอย่างต่อเนื่อง (Forland และ Ostvold, 1976)

การเกิดเอนโทรปีในช่วงความหนา dx ต่อหนึ่งหน่วยเวลา dt ดังนี้

$$\begin{aligned} \frac{ds}{dt} &= d\left(\frac{1}{T}\right) \frac{dq}{dt} - \frac{1}{T} \left(\frac{dW_{el}}{dt}\right)_{1 \text{ และ } 2} - \sum_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) \frac{dn_i}{dt} \\ &= d\left(\frac{1}{T}\right) \frac{dq}{dt} - \frac{1}{T} d\psi \frac{dQ}{dt} - \sum_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) \frac{dn_i}{dt} \end{aligned} \quad (2.9)$$

เมื่อ $dW_{el} = d\psi \cdot dQ$ และ $d\psi$ เป็นความต่างศักย์ไฟฟ้า ดังนั้นการเปลี่ยนแปลง เอนโทรปีต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรและหนึ่งหน่วยเวลาจะเขียนได้ดังนี้

$$\theta = \frac{d\left(\frac{ds}{dt}\right)}{dx} = \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} \frac{dq}{dt} - \frac{1}{T} \frac{d\psi}{dx} \frac{dQ}{dt} - \sum_i \frac{d\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{dx} \frac{dn_i}{dt} \quad (2.10)$$

ซึ่งเป็นอัตราการเกิด เอนโทรปีต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร และแทนด้วย θ เมื่อคูณทั้งสองข้างด้วยค่า T จะได้

$$\begin{aligned}
 T \cdot \theta &= T \cdot \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} \frac{dq}{dt} - \frac{T}{T} \frac{d\psi}{dx} \frac{dQ}{dt} - T \sum_i \frac{d\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{dx} \frac{dn_i}{dt} \\
 &= -\nabla \ln T \frac{dq}{dt} - \nabla \psi \frac{dQ}{dt} - T \sum_i \nabla \left(\frac{\mu_i}{T}\right) \frac{dn_i}{dt} \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

ค่า $T \cdot \theta$ เป็นพลังงานที่สูญหายไปต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรต่อหนึ่งหน่วยเวลา และประกอบด้วยสามเทอมซึ่งแต่ละเทอมเป็นผลคูณของสองเทอมย่อยคือ เทอมแรกได้แก่ $\nabla \ln T$, $\nabla \psi$ หรือ $T \nabla \left(\frac{\mu_i}{T}\right)$ ซึ่งเป็นแรงผลักดันให้เกิดขบวนการส่งผ่านความร้อน, มวลหรือประจุ และเทอมที่สองได้แก่ dq/dt , dQ/dt หรือ dn_i/dt ซึ่งเป็นอัตราการไหลต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่หน้าตัด หรือฟลักซ์นั่นเอง ดังนั้น $T \cdot \theta =$ (แรง) \cdot (ฟลักซ์)

2.3.2 สมมุติฐานของอุณหพลศาสตร์ผันกลับไม่ได้ (Postulate of Irreversible Thermodynamics)

การอธิบายของอุณหพลศาสตร์ที่ผันกลับไม่ได้ใน เทอมของการเกิด เอนโทรปีหรือพลังงานที่สูญหาย, ซึ่งต่างไปจากอุณหพลศาสตร์ดั้งเดิม, จะมีปริมาณที่วัดได้โดยตรง จากกระบวนการเพียงเล็กน้อย อีกนัยหนึ่งคือพลังงานที่สูญหายจะหาได้ก็ต่อเมื่อทราบค่าของแรงและฟลักซ์แล้วเท่านั้น และผลรวมของผลคูณระหว่างแรงกับฟลักซ์ก็ไม่ได้อธิบายอะไรเพิ่มขึ้น แต่สภาวะที่เปลี่ยนไปจะแสดงด้วยความสัมพันธ์ระหว่างแรงและฟลักซ์ที่ทราบค่า ดังนั้น Onsager (1931) จึงได้ตั้งสมมุติฐานของอุณหพลศาสตร์ขึ้น 3 ข้อดังต่อไปนี้

สมมุติฐานข้อที่ 1 ในระบบที่มีกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้จะมีฟังก์ชันสถานะ (state function) เหมือนกับระบบอยู่ในสมดุล

กล่าวคือในระบบที่มีความแตกต่างอุณหภูมิ, ความดันหรือความเข้มข้นขององค์ประกอบเมื่อแบ่งระบบออกเป็นปริมาตรเล็ก ๆ แล้ว อาจถือได้ว่าปริมาตรเล็ก ๆ นั้นอยู่ในสมดุล คือไม่มีความแตกต่างของฟังก์ชันสถานะเช่น อุณหภูมิ T , ความดัน P , พลังงาน E ระหว่างด้านของปริมาตรนั้น และสมมุติฐานนี้จะจริงก็ต่อเมื่อความแตกต่างของระบบมีค่าไม่มาก

สมมุติฐานข้อที่ 2 ฟลักซ์ (J_i) จะเป็นฟังก์ชันเชิงเส้นและเอกพันธ์ (linear and homogeneous) ของแรงต่าง ๆ (X_i)

ดังนั้น พลังค์ขององค์ประกอบใด ๆ จะเขียนได้ดังนี้

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \cdots L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} \cdots L_{2n} \\ \vdots & \vdots \quad \vdots \\ L_{n1} & L_{n2} \cdots L_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{bmatrix}$$

$$\text{หรือ } J_i = L_{i1}X_1 + L_{i2}X_2 + \dots + L_{ii}X_i + \dots = \sum_j L_{ij}X_j \quad (2.12)$$

เรียกว่าสมการเชิงตรรกปรากฏการณ์ โดย L_{ij} เป็นสัมประสิทธิ์เชิงตรรกปรากฏการณ์ซึ่งไม่ขึ้นกับแรง X_i เทอม $L_{ii}X_i$ จะมามีค่ามากกว่าเทอม $L_{ij}X_j$ ($i \neq j$) ซึ่งทั้งหมดเกิดเนื่องจากการคัปปลิง (coupling) ระหว่างการส่งผ่านต่างชนิดกัน เช่นเดียวกับสมมุติฐานข้อที่ 1 คือสมมุติฐานข้อที่ 2 จะไม่เป็นจริงเมื่อความแตกต่างของระบบมีค่ามาก

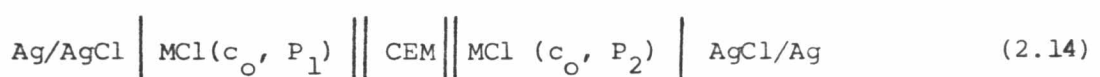
สมมุติฐานข้อที่ 3 พลังค์และแรงที่ได้จากการเขียนพลังงานที่สูญหาย $T\theta$ ไม่ขึ้นแก่กันและกัน เมื่อสัมประสิทธิ์เชิงตรรกปรากฏการณ์ L_{ij} ในสมการ (2.12) สอดคล้องตามความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$L_{ij} = L_{ji} \quad \text{เมื่อ } i \neq j \quad (2.13)$$

ซึ่งเรียกว่า ความสัมพันธ์ของอนซาเกอร์ (Onsager relation)

2.4 สตรีมมิงไปเทนเชียล และการเปลี่ยนแปลงของความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับเวลา

ในระบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวก (CEM) กั้นอยู่ระหว่างสารละลายชนิดเดียวกันที่มีความแตกต่างความดัน $\Delta P = P_2 - P_1$ แต่อุณหภูมิคงที่และความเข้มข้นทั้งสองข้างเท่ากัน โดยขั้วไฟฟ้าผันกลับได้กับไอออนลบ ดังเซลล์ตัวอย่างต่อไปนี้



ขั้วไฟฟ้าเงิน-เงินคลอไรด์ผสมกับได้กับคลอไรด์ไอออนของสารละลาย MCl ให้ $P_1 > P_2$ นั่นคือ $\Delta P < 0$ และ ΔP มีค่าไม่มากนัก ดังรูปที่ 2.5 ก. จะสมมุติได้ว่า มีเพียงน้ำเท่านั้นที่ผ่านแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนไปได้ เมื่อเวลาผ่านไปสารละลายตรงผิวของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนข้างที่มีความดันสูง P_1 จะมีความเข้มข้นสูงกว่าข้างที่มีความดันต่ำ P_2 โดยความเข้มข้นของสารละลายเทียบกับความยาวตลอดเซลล์ตามแนวแกน x แสดงได้ด้วยแผนภาพในรูปที่ 2.5 ข เมื่อ $\Delta P = 0$ และในรูปที่ 2.5 ค. เมื่อ $\Delta P < 0$ ดังนั้นความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา

แรงเคลื่อนไฟฟ้าของ เซลล์จะสามารถ เขียนอยู่ในรูปของปริมาณที่วัดได้และสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของกิบส์ ดังนี้

$$E \cdot F + \Delta G = 0 \quad (2.15)$$

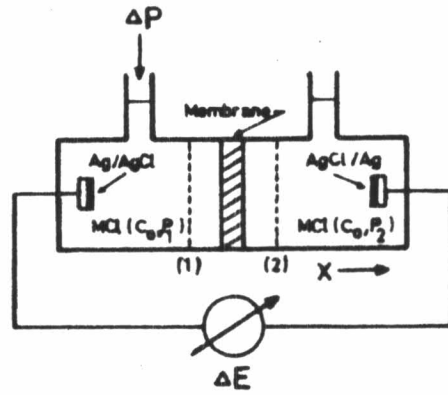
เมื่อ $E \cdot F$ เป็นงานทางไฟฟ้า (electrical work) และ ΔG เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ภายในระบบ 2 แห่งคือ ที่สารละลายกับภายในแผ่นแลกเปลี่ยนดังนี้

$$\Delta G = \Delta G_{el} + \Delta G_m \quad (2.16)$$

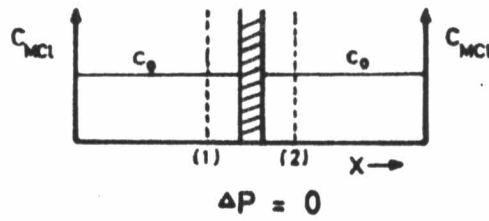
ในระบบที่กำลังพิจารณานี้ ΔG_{el} ประกอบด้วย การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ เนื่องจากการเปลี่ยนศักย์ทางเคมี เมื่อมีการเปลี่ยนความดันและงานเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดันที่ขั้วไฟฟ้าและในสารละลายนั้น ๆ ซึ่งจะเขียน ΔG_{el} ได้ดังนี้

$$\Delta G_{el} = (\mu_{MCl} t_{MCl} + \mu_W t_W) \Big|_1^2 + (t_{MCl} \bar{V}_{MCl} + t_W \bar{V}_W + \Delta V_{el}) \Delta P \quad (2.17)$$

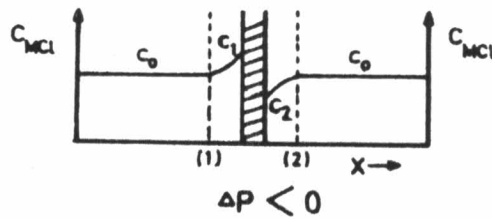
เมื่อ μ เป็นศักย์ทางเคมี, t เป็นทรานสปอร์ต 넘เบอร์, \bar{V} เป็นปริมาตรส่วนย่อย (partial molar volume) โดย MCl และ W หมายถึงเกลือและน้ำตามลำดับ และ ΔV_{el} เป็นการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของขั้วไฟฟ้า ($= V_{Ag} - V_{AgCl}$)



รูปที่ 2.5 ก.



รูปที่ 2.5 ข.



รูปที่ 2.5 ค.

รูปที่ 2.5 แผนภาพของ เซลล์สำหรับการวัดสตรีมมิงโพเทนเชียล แสดงความเข้มข้นของสารละลาย เทียบกับความยาวของ เซลล์ตามแนวแกน x เมื่อ $\Delta P = 0$ และ $\Delta P < 0$ ($\Delta P = P_2 - P_1$) (Trivijitkasem, 1976)

ถ้า t_{MCl} และ t_W ไม่คงที่ตลอดช่วงความหนาของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแล้ว ปริมาณเกลือและน้ำในบริเวณเล็ก ๆ dx จะเปลี่ยนไปด้วย ดังนั้น ΔG_m จะเป็นการเปลี่ยนแปลงของพลังงานเสรีตลอดช่วงความหนาของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนรวมทั้งบริเวณที่มีการแพร่ด้วย (จาก 1 ไปถึง 2) ดังนี้

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= \int_1^2 (\mu_{MCl}^{m'} dt_{MCl} + \mu_W^{m'} dt_W) \\ &= (\mu_{MCl}^{m'} t_{MCl}^{m'} + \mu_W^{m'} t_W^{m'}) \Big|_1^2 - \int_1^2 (t_{MCl}^{m'} d\mu_{MCl}^{m'} + t_W^{m'} d\mu_W^{m'}) \quad (2.18) \end{aligned}$$

โดย m' หมายถึงปริมาณที่อยู่ในบริเวณที่มีการแพร่ทั้งสองข้างของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน

จากเงื่อนไขการสมดุล ณ ตำแหน่งที่ผิวสัมผัสของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลาย (local equilibrium) แล้ว

$$\mu_{MCl}^{m'} = \mu_{MCl} \quad \text{และ} \quad \mu_W^{m'} = \mu_W \quad (2.19)$$

แทนสมการ (2.17) และ (2.18) ลงในสมการ (2.16) และอาศัยสมการ (2.19) จะได้

$$\Delta G = \int_1^2 (t_{MCl}^{m'} d\mu_{MCl}^{m'} + t_W^{m'} d\mu_W^{m'}) - E_S \cdot F \quad (2.20)$$

เมื่อ $-E_S \cdot F = (t_{MCl} \bar{V}_{MCl} + t_W \bar{V}_W + \Delta V_{el}) \Delta P$ โดย E_S เป็นสตรีมมิงโพเทนเชียลที่เกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างความดันของสารละลาย เทอมในเครื่องหมายอินทิเกรตของสมการ (2.20) ประกอบด้วย 3 ส่วนดังกล่าวแล้ว ซึ่งเขียนใหม่ได้เป็น

$$\begin{aligned}
 \int_1^2 (t_{MCl}^{m'} d\mu_{MCl}^{m'} + t_W^{m'} d\mu_W^{m'}) &= \int_1^2 (\dots) \\
 &= \int_{\mu(c_0)}^{\mu(c_1)} (\dots) + \int_{\mu(c_1)}^{\mu(c_2)} (\dots) + \int_{\mu(c_2)}^{\mu(c_0)} (\dots) \\
 &= \int_{\mu(c_2)}^{\mu(c_1)} (\dots) + \int_{\mu(c_1)}^{\mu(c_2)} (\dots) \\
 &\text{ในบริเวณที่มีการแพร่} \quad \text{ในแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน}
 \end{aligned}$$

$$\text{จาก } \mu = \mu_0 + RT \ln a$$

โดย μ_0 เป็นศักย์ทางเคมีที่สภาวะมาตรฐาน และ a เป็นแอกติวิตี (activity) ของสารซึ่งหาได้ดังนี้ $a = \gamma c$ เมื่อ γ เป็นสัมประสิทธิ์แอกติวิตี และ c เป็นความเข้มข้นของสาร ในกรณีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เจือจางถือว่า $\gamma = 1$ ดังนั้น

$$\begin{aligned}
 \mu(c_{MCl}) &= \mu_0(c_{MCl}) + RT \ln a_M \cdot a_{Cl} \\
 &= 2RT \ln c_{MCl}
 \end{aligned}$$

และ $d\mu_W^{m'} = 0$ เมื่ออินทิเกรตสมการ (2.20) จะได้

$$\Delta G = 2RTt_+^0 \ln \frac{c_1(t)}{c_2(t)} + 2RTt_+ \ln \frac{c_2(t)}{c_1(t)} - E_S \cdot F \quad (2.21)$$

t_+^0 เป็นทรานสปอร์ตัมเบอร์ของไอออนบวกในสารละลาย และ t_+ เป็นทรานสปอร์ตัมเบอร์ของไอออนบวกในแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1 สำหรับแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่ความเข้มข้นของสารละลายเท่า ๆ ทั่วไปได้ว่า

$$\Delta G = -2RTt_-^0 \ln \frac{c_1(t)}{c_2(t)} - E_S \cdot F \quad (2.22)$$

เมื่อ $t_-^0 = 1 - t_+^0$

เทอม $c_1(t)$ และ $c_2(t)$ ขึ้นกับเวลา และการเปลี่ยนแปลงของ $c(t)$ เทียบกับเวลาจะหาได้จากสมการดิฟเฟอเรนเชียล ซึ่ง Brun (1957) ได้เสนอไว้ ดังนี้

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.23)$$

เมื่อ $c = c(x, t)$ เป็นความเข้มข้นของสารละลายภายนอก

D เป็นสัมประสิทธิ์การแพร่ของเกลือในสารละลายภายนอก

และ v เป็นความเร็วของการพา (convection velocity)

โดยมีเงื่อนไขต่อไปนี้

$$\text{ฟลักซ์ทั้งหมดของตัวทำละลาย } j = -D \frac{\partial c}{\partial x} + vc \quad (2.24)$$

เมื่อ $t = 0$ และ $x \geq 0$ ที่ผิวของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนข้างหนึ่ง ($x = 0$) จะได้

$$c(x, 0) = c_0 \quad \text{เป็นค่าคงที่} \quad (2.25)$$

เมื่อ $x = 0$ และ $t \geq 0$ ในสภาวะสม่ำเสมอ จะได้

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} + vc = 0 \quad (2.26)$$

ให้ $c(0, t) = f(t)$ ดังนั้น

$$\left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = v f(t) \quad (2.27)$$

สำหรับระบบที่กำลังพิจารณานี้ Brun (1958) ได้หาคำราคาของสมการ $c_1(0, t)$

และ $c_2(0, t)$ โดยการประมาณอันดับแรกของ $c(0, t)$ จะได้

$$c_1(t) = (1 - v\sqrt{t/\pi D}) c_0 \quad \text{สำหรับข้างที่มีความดันสูง}$$

$$c_2(t) = (1 + v\sqrt{t/\pi D}) c_0 \quad \text{สำหรับข้างที่มีความดันต่ำ} \quad (2.28)$$

แทนสมการ (2.28) ลงในสมการ (2.2) และอาศัยสมการ (2.15) แล้วพิจารณาเฉพาะเทอมแรกของการกระจายลอกการิทึม จะได้

$$E = E_S + \frac{4RTv}{F} t_0 \sqrt{t/\pi D} \quad (2.29)$$

จะเห็นว่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนั้นจะประกอบด้วยความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย เมื่อมีน้ำผ่านแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน และความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ขึ้นกับความแตกต่างของความดัน ΔP ซึ่งนั่นก็คือสตริมมิงโปเทนเชียล ดังที่ Brun ได้เสนอไว้ในปี 1958

ในการทดลองค่าสตริมมิงโปเทนเชียล จะหาได้โดยตรงจากจุดตัดของกราฟระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นกับรากที่สองของเวลา เมื่อเวลาเป็นศูนย์ ส่วนรายละเอียดจะแสดงไว้ในบทที่ 4 ต่อไป

2.5 การหาค่าทรานสปอร์ตน์ัมเบอร์ของน้ำโดยอาศัยความสัมพันธ์ของแซคเซน

จากระบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกในสารละลายเกลือที่มีความแตกต่างของความดันแต่อุณหภูมิคงที่และเท่ากันตลอดดังแสดงไว้ในตอน 2.4 นั้น พิจารณาองค์ประกอบที่เป็นปริมาตรกับประจุไฟฟ้า จะเขียนพลังงานที่สูญหายได้ดังนี้

$$T \cdot \theta = \Delta \mu_i^x \frac{dn_i}{dt} + \Delta E \cdot \frac{dq}{dt} \quad (2.30)$$

เมื่อ $\Delta \mu_i^x$ เป็นความต่างศักย์เคมีที่รวมทั้งผลเนื่องจากความแตกต่าง ความเข้มข้น ($\Delta \mu$) และความแตกต่างความดัน (ΔP) ดังนี้

$$\Delta \mu_i^x = \Delta \mu_i + \bar{V}_i \Delta P \quad (2.31)$$

เมื่อ \bar{V}_i เป็นปริมาตรส่วนย่อยขององค์ประกอบตัวที่ i

ในระบบที่กำลังพิจารณานี้ถือว่าไม่มีความแตกต่างความเข้มข้นของสารละลาย

($\Delta\mu = 0$) จะได้ว่า $\Delta\mu_i^x = \bar{V}_i \Delta P$ แทนลงในสมการ (2.30) ได้ดังนี้

$$T \cdot \theta = \Delta P \cdot J_V + \Delta E \cdot I \quad (2.32)$$

โดย $J_V = \sum_i \bar{V}_i \frac{dn_i}{dt}$ เป็นฟลักซ์ของปริมาตรรวมของทุกองค์ประกอบ i , I เป็นกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่, ΔP เป็นความแตกต่างความดัน และ ΔE เป็นแรงเคลื่อนไฟฟ้า จะได้สมการเชิงตรรกปรากฏการณ์ดังนี้

$$J_V = -L_{11} \Delta P - L_{12} \Delta E \quad (2.32)$$

$$I = -L_{21} \Delta P - L_{22} \Delta E \quad (2.33)$$

เมื่อ L_{ij} เป็นสัมประสิทธิ์เชิงตรรกปรากฏการณ์ ($i, j = 1$ และ 2) และสอดคล้องกับความสัมพันธ์ของออนซา เคิลคือ

$$L_{12} = L_{21} \quad (2.34)$$

จะเห็นว่าขบวนการส่งผ่านมวลเนื่องจากความแตกต่างของความดันและขบวนการส่งผ่านประจุเนื่องจากความต่างศักย์ไฟฟ้ามีผลแก่กันและกัน ทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ ขึ้น เช่น สตรีมมิงโปเทนเชียล, อิเล็กโตรออสโมซิส

โดยสตรีมมิงโปเทนเชียลเป็นความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างความดัน เมื่อกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0 จากสมการ (2.33) จะได้อัตราส่วนระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้ากับความแตกต่างของความดัน ดังนี้

$$\left. \frac{\Delta E}{\Delta P} \right|_{I=0} = - \frac{L_{21}}{L_{22}} \quad (2.35)$$

ในทำนองเดียวกัน อีเล็กโตรออสโมซิส เป็นการส่งผ่านน้ำหรือของเหลว ขณะที่ความแตกต่างของความดันเป็น 0 ปริมาตรที่เปลี่ยนไปต่อหนึ่งหน่วยกระแสไฟฟ้าก็เขียนได้ดังนี้

$$\left. \frac{J_V}{I} \right|_{\Delta P=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (2.36)$$

จากสมการ (2.35), (2.36) และอาศัยสมการ (2.34) จะได้ว่า

$$\left. \frac{\Delta E}{\Delta P} \right|_{I=0} = - \left. \frac{J_V}{I} \right|_{\Delta P=0} \quad (2.37)$$

เรียกว่า ความสัมพันธ์ของแซคเซน (Saxen relation) โดย Saxen (1982)

เมื่อแทนค่า J_V ในสมการ (2.37) จะได้

$$\left. \frac{\Delta E}{\Delta P} \right|_{I=0} = - \sum_i \left(\frac{J_i}{I} \right) \bar{V}_i = - \frac{1}{F} \sum_i t_i \bar{V}_i \quad (2.38)$$

เมื่อ t_i เป็นทรานสปอร์ตัมเบอร์ขององค์ประกอบที่เป็นกลางตัวที่ i ในที่นี้คือเกลือ MCl และ น้ำ W และ F เป็นค่าคงที่ของฟาราเดย์ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรที่ขั้วไฟฟ้ามีผลต่อความต่างศักย์ไฟฟ้า ดังนั้นสมการ (2.21) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\epsilon_S = \frac{\Delta E}{\Delta P} = - \frac{1}{F} (t_{MCl} \bar{V}_{MCl} + t_W \bar{V}_W + \Delta V_{el}) \quad (2.39)$$

ในระบบของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกในสารละลาย เจือจางและขั้วไฟฟ้าผันกลับได้กับไอออนลบแล้ว $t_{MCl} = t_+ = 1$ ดังนั้นค่า t_W จะหาได้จากสมการ (2.22) เมื่อทราบค่าสตริมมิงโปเทนเชียลในตอนที่ 2.1 นั่นคือ $E_S = \Delta E$ โดย ϵ_S เป็นสตริมมิงโปเทนเชียลต่อหนึ่งหน่วยความแตกต่างความดันซึ่งหาได้จากความชันของกราฟระหว่างสตริมมิงโปเทนเชียลกับความแตกต่างความดัน รายละเอียดในการคำนวณหาค่าทรานสปอร์ตัมเบอร์ของน้ำแสดงไว้ในบทที่ 4 เช่นกัน