

2.1 ทฤษฎีของ charge transfer to solvent (C.T.T.S)

2.1.1 ลักษณะทั่วไปของ C.T.T.S spectrum

สเปกตรัมของ C.T.T.S เกิดในช่วงคลื่นอุลตราไวโอเลต และวิสิเบิล เป็นทรานสิชันที่เกี่ยวข้องกับการ excite อิเล็กตรอนจาก molecular ground state ไปยัง molecular excited state โดยการจัดเรียงตัวของตัวทำละลายรอบอ็อน มีบทบาทในการกำหนดระดับพลังงานของ excited state (1) เพราะอิเล็กตรอนจะถูก excited เข้าไปอยู่ในชั้นแรกของตัวทำละลาย (primary sphere of solvation)

สเปกตรัมของ C.T.T.S ไม่เกี่ยวข้องกับการเกิด intra-molecular transition จึงนิยามศึกษา C.T.T.S ของเฮไลด์อ็อนซึ่งมีค่า ionization potential (I.P) ต่ำเช่น iodide ion (I^-) มีค่า I.P เท่ากับ 296.74 กิโลจูล/โมล แต่พลังงานที่ทำให้เกิด intra-molecular transition จาก $5p^6 \rightarrow 5p^5 6s^1$ ใน I^- มีค่ามากกว่าค่า I.P ดังนั้นแทนที่จะเกิดการ transition แบบนี้ อิเล็กตรอนจะถูกอ็อนไนซ์ หลุดออกไปจาก I^- เมื่อพิจารณา absorption spectra ของ I^- ละลายใน aqueous solution ที่ 20°ซ พบว่ามี absorption maxima 2 แห่ง ซึ่งมีพลังงานเท่ากับ 529.19 และ 617.80 กิโลจูล/โมล ผลต่างของพลังงานทั้งสองนี้ มีค่าใกล้เคียงกับผลต่างของพลังงานระหว่าง state $^2P_{1/2}$ กับ $^2P_{3/2}$ ของ I อะตอม (90.83 กิโลจูล/โมล หรือ 7600 cm^{-1}) ดังนั้นขบวนการดูดกลืนแสงที่เกิดขึ้นแบบนี้จะได้ I อะตอม

และอิเล็กตรอน ดังสมการ $I^-(aq) \longrightarrow (I + e^-)(aq)$ ซึ่งอิเล็กตรอนเกาะอยู่ภายใน stationary state ด้วยพลังงานที่สูงกว่า I.P. ของ I^- อยู่ประมาณ 209.00 กิโลจูล/โมล และกำหนดว่าระดับพลังงานของตัวทำละลายรอบๆ อีออนเป็น excited state

คุณสมบัติที่สำคัญของ C.T.T.S สเปกตรัม คือ มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสิ่งแวดล้อมของอีออน เช่น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะมีการเคลื่อนที่ของ band ไปยังพลังงานที่ต่ำกว่า และเกิดการเลื่อนของ band ไปยังพลังงานที่สูงกว่าเมื่อเติมเกลือลงไป การเปลี่ยนตัวทำละลายก็มีผลต่อ λ_{max} ของ C.T.T.S band ลักษณะสำคัญอีกอันหนึ่งของ C.T.T.S สเปกตรัมคือมีค่า molar absorptivity สูง (ตั้งแต่ 10^4 โมลาร์⁻¹ซม.⁻¹ ขึ้นไป) อีออนลบที่ให้สเปกตรัม และมีคุณสมบัติดังกล่าว ก่อนข้างจะเป็นอีออนอิสระในน้ำ เช่น NaI ละลายในน้ำ ให้ $Na^+(aq)$ และ $I^-(aq)$ แต่ไอโอไดด์ที่อยู่ในรูปของอีออนเชิงซ้อน เช่น ZnI_4^{2-} ละลายในน้ำ และ $CaI_2 \cdot 4NH_3$ ละลายในแอมโมเนีย จะไม่มีลักษณะเด่นของ C.T.T.S สเปกตรัม แต่การรวมตัวของอีออนเป็นอีออนคู่ให้สเปกตรัมของ C.T.T.S ที่เปลี่ยนรูปไป

2.1.2 ทฤษฎีของการเกิด C.T.T.S สเปกตรัม

Smith และ Symons (22) ได้ตั้งทฤษฎีที่ชื่อว่า confined model (square-well model) โดยให้ excited electron เคลื่อนที่ใน orbital ที่เกิดจากการเรียงรอบของโมเลกุลตัวทำละลายเป็นแบบ "electron in a box" ให้อิออนมีความลึกโดยไม่มีขอบเขต ดังนั้นระดับพลังงานแรกของบ่อจึงมีค่าน้อย เมื่อเทียบกับความลึกของบ่อ พลังงานที่ยึดอิเล็กตรอนไว้เป็นแรงผลักที่กระทำบนอิเล็กตรอนที่กำลังเคลื่อนที่ใน orbital ซึ่งอาจเกิดจากอิเล็กตรอนในโมเลกุลของตัวทำละลาย

จากสมการทั่วไปของอิเล็กตรอนใน spherical well ทั้ง

สมการ (2.1)

$$\frac{d^2S}{dr^2} - \frac{l(l+1)S}{r^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - V(r))S = 0 \quad (2.1)$$

เมื่อ V = potential energy

ถ้า $r \leq r_0$ จะได้ $V = 0$

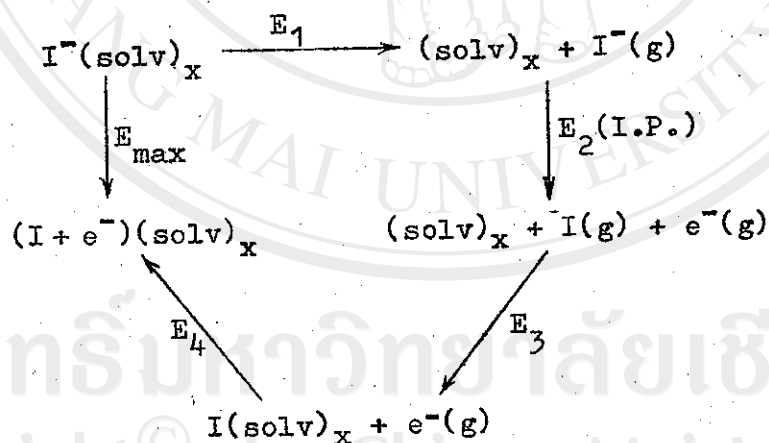
และ $r > r_0$ จะได้ $V = \infty$

r_0 = รัศมีของบ่อ

จากสมการ (2.1) จะได้พลังงานของอิเล็กตรอนที่ ground state ($l=0$) เป็น

$$E = \frac{h^2}{8mr_0^2} \quad (2.2)$$

อธิบายการเกิด C.T.T.S ของ iodide ที่ถูกห้อมล้อมด้วยโมเลกุลของตัวทำละลายตาม energy cycle ดังต่อไปนี้



$$E_{max} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4$$

ความหมายต่างๆ ใน cycle นี้คือ

$(\text{solv})_x = \text{solvent cavity}$

$I^-(\text{solv})_x = \text{อะตอมของไอโอไดค์อยู่ใน cavity}$

$I(\text{solv})_x = \text{อะตอมของไอโอไดน์อยู่ใน cavity}$

$(I + e^-)(\text{solv})_x = \text{อะตอมของไอโอไดน์และอิเล็กตรอนอยู่ใน cavity}$

$E_1 = \text{เป็นพลังงานที่ใช้ในการเคลื่อนไอโอไดค์ออกจากตัวทำละลายโดยไม่มีการทำลาย cavity}$

$E_2 = \text{เป็น ionization potential (I.P.) ของไอโอไดค์อิสระ}$

$E_3 = \text{เป็นพลังงานที่ต้องการทำให้ไอโอไดน์กลับเข้า cavity เดิมซึ่งมีค่าน้อยมาก}$

$E_4 = \text{เป็นพลังงานที่อิเล็กตรอนต้องใช้ เพื่อเข้าไปอยู่ในระดับต่ำสุดของ cavity ซึ่งมีความสัมพันธ์กับค่า } E_1 \text{ คือ}$

$$E_4 = -E_1 + \frac{h^2}{8\pi r_0^2} \quad (2.3)$$

$$\therefore E_{\text{max}} = \text{I.P.} + \frac{h^2}{8\pi r_0^2} \quad (2.4)$$

ผลของอุณหภูมิต่อสเปกตรัมของ C.T.T.S

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้รัศมีเฉลี่ยของ solvent shell เพิ่มขึ้นโดยที่จำนวนโมเลกุลของตัวทำละลายไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้นค่า $\frac{dr}{dT}$ เป็นค่าบวก

จากสมการ (2.4)

$$\frac{dE_{\max}}{dT} = - \frac{h^2}{4\pi r_0^3} \cdot \frac{dr_0}{dT} \quad (2.5)$$

ค่า $\frac{dE_{\max}}{dT}$ เป็นค่าลบ พบว่าเป็นจริงเสมอสำหรับอิออนของไอโอไดด์ เช่น ถ้าไอโอไดด์ในน้ำ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น 50° ซ r_0 จะเพิ่ม 0.1 Å และค่า $\frac{dE_{\max}}{dT}$ สำหรับตัวทำละลายแต่ละตัวจะมีค่าคงที่

ผลจากการเปลี่ยนตัวทำละลาย

ณ อุณหภูมิคงที่ ไอโอไดด์ในตัวทำละลายต่างกันจะให้ค่า $E_{\max}$ ต่างกันเนื่องจากขนาดของ cavity ต่างกัน ที่ 0° K ความแตกต่าง ของค่า $E_{\max}$ สำหรับตัวทำละลายที่ต่างกันก็ถือว่าน้อยมาก เนื่องจาก effective radius จะมีค่าใกล้เคียงกับอิออนเอง (ช่องว่างภายใน cavity จะหายไป)

ให้พลังงานที่เกิด transition ที่ 0° K = $E_{\max}(0)$

$$E_{\max} = KT + E_{\max}(0) \quad (2.6)$$

$$\text{เมื่อ } K = \frac{dE_{\max}}{dT} \quad (2.7)$$

สำหรับตัวทำละลาย 2 ตัว ผลต่างของ $E_{\max}$ หาได้จาก

$$E_{\max}(1) - E_{\max}(2) = T(K_1 - K_2) \quad (2.8)$$

เมื่อ $E_{\max}(1)$ เป็น $E_{\max}$ ของตัวทำละลายตัวที่ 1

$E_{\max}(2)$ เป็น $E_{\max}$ ของตัวทำละลายตัวที่ 2

2.2 ทฤษฎีการนำไฟฟ้า

การนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เกิดขึ้นจากการเคลื่อนที่ของไอออนที่มีประจุไฟฟ้าไปยังอิเล็กโทรดของอิเล็กโทรลิติกเซลล์ แสดงว่าสารละลายใด ๆ ที่นำไฟฟ้าได้ จะต้องมีย่านอิสระที่คงตัวอยู่ในตัวหาละลายนั้น

ตัวหาละลายจะมีความสำคัญต่อการนำไฟฟ้ามาก เช่น ในตัวหาละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ๆ จะทำให้แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย ระหว่างไอออนมีก่าน้อย ไอออนจะดำรงตัวเป็นอิสระในสารละลาย ทำให้มีการนำไฟฟ้าได้ดี ส่วนในตัวหาละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำ ไอออนที่มีประจุตรงข้ามจะเข้าคู่กันเกิดเป็นไอออนคู่และประจรรวมเป็นศูนย์จึงไม่ช่วยนำไฟฟ้า

ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยทั่ว ๆ ไปนิยมเขียนอยู่ในเทอมของ equivalent conductance (Λ) มีค่าเท่ากับ $\frac{1000K}{C}$ ให้ K เป็น specific conductance (conductivity) ซึ่งเท่ากับผลคูณของการนำไฟฟ้า (L) กับ cell constant (ϕ) และ C เป็นความเข้มข้นมีหน่วยเป็นสมมูล/ลิตร (equivalent/liter)

Debye-Hückel-Onsager (23) ได้แสดงความสัมพันธ์ของ Λ กับ C เมื่ออิเล็กโทรไลต์แตกตัวได้สมบูรณ์ทั้งสมการ

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{C} \quad (2.9)$$

Λ = equivalent conductance ที่ความเข้มข้นใด ๆ

Λ_0 = equivalent conductance ที่ infinite dilution

$A + B\Lambda_0$ = Onsager slope

พลอต Λ เทียบกับ $\sqrt{C}$ จะได้เส้นตรงมี intercept เท่ากับ Λ_0 เมื่อความเข้มข้นเท่ากับศูนย์

การเบี่ยงเบนไปจากสมการเส้นตรงเกิดขึ้นได้เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์แตกตัวไม่สมบูรณ์ กำหนดเทอม degree of dissociation (α) เป็นค่าคงที่ในการแตกตัว เป็น fraction ของ อิเล็กโทรไลต์ ที่อยู่ในรูปของไอออนอิสระที่สามารถนำไฟฟ้าได้ ส่วนที่เหลือจะเป็นอิเล็กโทรไลต์ที่อยู่ในรูปของไอออนที่ไม่ถูกไอออนไนซ์และไอออนที่ไม่แตกตัว

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (2.10)$$

Onsager (23) ได้ตั้งสมการเกี่ยวกับ อิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวไม่สมบูรณ์ คือ

$$\Lambda = \alpha[\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha C}] \quad (2.11)$$

ผลที่ Λ เทียบกับ $\sqrt{C}$ จะไม่ได้เป็นเส้นตรง เพราะ α จะเปลี่ยนแปลงไปตามความเข้มข้น เนื่องจากค่า α น้อยกว่า 1 เสมอ ดังนั้นค่า equivalent conductance ที่ได้จากการทดลอง ของอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวไม่สมบูรณ์ จะน้อยกว่าที่คาดว่าจะได้จากสมการปกติของ Onsager แม้ว่า เกลือหลายชนิดที่อยู่ในรูปของ ionic form สามารถ ไอออนไนซ์ได้สมบูรณ์ หรือเกือบสมบูรณ์ แต่ก็ยังมีไอออนบางส่วนเท่านั้นที่นำไฟฟ้าได้ เพราะไอออนที่มีประจุตรงข้ามกันจะดึงดูดกันเกิดเป็นไอออนคู่ ซึ่งไม่นำไฟฟ้า แสดงว่าไอออนนี้แตกตัวไม่สมบูรณ์นั่นเอง ยิ่งไอออนมีขนาดเล็ก มีวาเลนซ์สูง และอยู่ในตัวกลางที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำ จะทำให้เกลือแตกตัวเป็นไอออนอิสระได้น้อยลง ซึ่งทฤษฎีของการแตกตัวนี้จะสอดคล้องกับทฤษฎีเกี่ยวกับ ion association ของ Bjerrum ที่กล่าวว่า แพลตฟอร์มทำให้เกิดไอออนคู่ได้ก็คือ การที่ไอออนมีขนาดเล็ก มีวาเลนซ์สูง และอยู่ในตัวกลางที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำ