

บทที่ 2

ทฤษฎี

ในบทนี้จะกล่าวถึง ทฤษฎีเกี่ยวกับการแยกไฮโดรเจนออกจากน้ำด้วยไฟฟ้า ขบวนการสันดาปในเครื่องยนต์ สมการการเผาไหม้ คุณสมบัติทางเคมีของธาตุองค์ประกอบต่างๆ ปริมาณแก๊สมลพิษจากไอเสียที่ได้จากการสันดาปของเครื่องยนต์ จากสูตรทางเคมีของน้ำคือ H_2O นั่นคือน้ำประกอบไปด้วยอะตอมของไฮโดรเจน 2 อะตอม และอะตอมของออกซิเจน 1 อะตอม แต่สิ่งที่ต้องการนำมาเป็นเชื้อเพลิงก็คือ ก๊าซไฮโดรเจน ดังนั้นจึงต้องทำการแยกไฮโดรเจนออกมา กรรมวิธีการแยกก๊าซไฮโดรเจนออกจากน้ำจะอาศัยหลักการแยกด้วยไฟฟ้ากระแสตรงซึ่งได้จากแบตเตอรี่ที่ใช้กับรถจักรยานยนต์ทั่วไป

2.1 คุณสมบัติของไฮโดรเจน

ชื่อทางเคมี	Hydrogen
สูตรทางเคมี	H_2
น้ำหนักโมเลกุล	2.016
สถานะของสสาร	เป็นแก๊สไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส สามารถเป็นของเหลวได้ภายใต้จุดหลอมเหลว 14.025 K (-258.975°C) ที่ ความดัน 1 บรรยากาศ
จุดเดือด	20.268 K (-252.732°C) ที่ ความดัน 1 บรรยากาศ
ความร้อนจำเพาะ	14304 J/(kg.K)
ความร้อนของการกลายเป็นไอ	0.44936 kJ/mol
ความร้อนของการกลายเป็นของเหลว	0.05868 kJ/mol
ความดันไอ	209 Pa ที่ 23 K
การนำความร้อน	0.1815 W/(m.K)
พลังงานศักย์ของไอออนไนเซชัน	1312 kJ/mol

ก๊าซไฮโดรเจน เป็นสสารที่มีความไวต่อเปลวไฟ และประกายไฟ โดยปกติแล้ว การเสถียรภาพของก๊าซไฮโดรเจน จะมีความเสถียรอยู่แล้วจึงสามารถลุกติดไฟได้ง่าย ดังนั้นควรหลีกเลี่ยงแหล่งที่มีความร้อน เปลวไฟ ประกายไฟ เชื้อเพลิงและแรงเสียดทาน

2.2 อันตรายที่เกิดจากก๊าซไฮโดรเจนด้านสุขภาพร่างกาย

เมื่อมีการสัมผัสไฮโดรเจนเหลวทางผิวหนังอาจเกิดอาการน้ำแข็งกัด(Froshbite) หรือ อาการเนื้อตายเนื่องจากความเย็น เมื่อสัมผัสกับตาจะทำให้เกิดการระคายเคือง ทำให้ตาอักเสบได้ การหายใจ โดยทั่วไปแล้วที่อุณหภูมิและความดันปกติ แก๊สนี้จะไม่มีพิษต่อร่างกาย แต่เมื่อแก๊สไฮโดรเจนนี้มีจำนวนมากกับบรรยากาศจะทำให้ แก๊สนี้ไปแทนที่ออกซิเจนทำให้ปริมาณออกซิเจนในอากาศลดลง ดังนั้นการสัมผัสในปริมาณเข้มข้นสูงๆ อาจทำให้เกิดอาการหายใจไม่ออก เนื่องจากการขาดอากาศหายใจ

2.3 อันตรายจากไฟและการระเบิด

ไฮโดรเจนนี้ไม่ว่าเป็นแก๊สหรือของเหลวจะมีความไวไฟสูง เมื่อเกิดอัคคีภัยภาชนะบรรจุแก๊ส/ของเหลวอาจจะระเบิดได้ นอกจากนี้แก๊สอาจติดไฟได้เนื่องจากแรงเสียดทาน(Friction) ได้

วิธีปฏิบัติในการดับเพลิง

สารที่ใช้ในการดับเพลิง คือ ผงเคมีแห้งคาร์บอนไดออกไซด์หรือโฟม และใช้น้ำช่วยฉีดพ่นเป็นละอองเพื่อช่วยลดความร้อนให้กับภาชนะบรรจุและป้องกันการระเบิด

- กั้นแยกบริเวณเป็นเขตอันตราย ห้ามไม่ให้ผู้เกี่ยวข้องอยู่ในบริเวณนั้น
- อยู่เหนือลม ไม่ยืนอยู่หัวท้ายของภาชนะสารเคมี
- ระบายอากาศในที่อับก่อนเข้าไปดับเพลิง
- หยุดการรั่วไหลของแก๊สให้ได้ก่อน เพราะไอระเหยอาจฟุ้งกระจายไปถึงแหล่งจุดติดไฟและอาจ
- ฉีดน้ำหล่อเย็นภาชนะที่โดนเพลิงไหม้ให้เย็นไว้ก่อนเพื่อป้องกันการระเบิดของภาชนะ
- ผู้ที่ทำหน้าที่ดับเพลิงต้องได้รับการฝึกอบรมมาอย่างดี

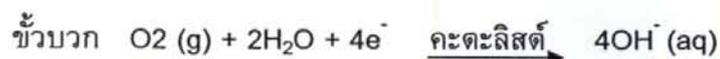
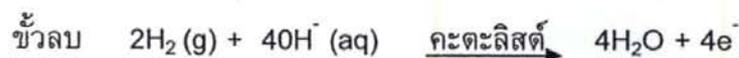
2.4 ไฟฟ้าเคมี

การศึกษาเรื่องไฟฟ้าเคมีจะทำให้เกิดความเข้าใจเกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในตัวทำละลายมีขั้ว(Polar Solvent) ได้ดียิ่งขึ้น ปฏิกิริยาที่จัดไว้ว่าเป็นปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีนั้นเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชัน ซึ่งเกิดขึ้นทั้งๆ ที่สารซึ่งทำปฏิกิริยากันมิได้สัมผัสกัน ทั้งนี้เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากสารที่เกิดออกซิเดชันไปยังสารที่เกิดรีดักชันโดยผ่าน

ตัวนำไฟฟ้าที่เหมาะสม เช่นลวดตัวนำไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านตัวนำก็คือ การไหลของกระแสไฟฟ้านั่นเอง

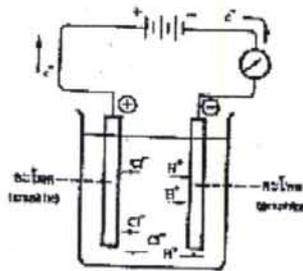
ดังที่กล่าวมาแล้วว่า ปฏิกริยาที่จะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อมีการผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในระบบฉะนั้นในตอนต้นนี้จะได้กล่าวถึงปฏิกริยารีดอกซ์และการดุลสมการโดยวิธีครึ่งสมการ เพราะเป็นเรื่องที่ต้องต้องเกี่ยวข้องต่อไปในตอนศึกษาเรื่อง เซลล์ไฟฟ้าเคมี อิเล็กโตรดชนิดนี้ประกอบด้วยแผ่น Pt จุ่มอยู่ในอิเล็กโตรดไฮโดรเจน

สารละลายที่ให้ H^+ (ปกติจะเป็นกรด เช่น HCl) ซึ่งอิ่มตัวด้วยแก๊สไฮโดรเจน ในทางปฏิบัติ อิเล็กโตรดนี้จะมีรูปร่างหลายแบบ แต่แบบสามัญแบบหนึ่ง ซึ่งประกอบด้วยหลอดแก้วกลวงขนาดประมาณหลอดนำแก๊สปลายข้างหนึ่งหุ้มลวด Pt ยาวประมาณครึ่งเซนติเมตร เข้าไว้ในหลอด ส่วนปลายอีกข้างหนึ่งของลวด Pt ยื่นออกมาข้างนอกหลอดและต่อเชื่อมเข้ากับแผ่น Pt ขนาด 1x1 เซนติเมตร เวลาที่จะใช้ให้นำหลอดแก้วกลวงขนาดใหญ่กว่าเล็กน้อยมาสวมทับอีกที่หนึ่ง หลอดแก้วอันนอกนี้มีทางให้แก๊สเข้าตอนปลายด้านบน และมีรูเจาะไว้ทางปลายล่างแก๊สหลุดออกมาได้ แล้วจุ่มลงในภาชนะบรรจุกรดที่เหมาะสมอยู่ เช่น HCl ซึ่งมีความเข้มข้นตามที่ต้องการ แล้วปล่อยให้แก๊สไฮโดรเจนเข้าไปในสารละลายของกรดอย่างช้า ๆ แก๊สไฮโดรเจนนี้ต้องทำให้บริสุทธิ์ไม่มีออกซิเจนเจือปน ทั้งจะต้องให้ผ่านอยู่ตลอดเวลาที่ทดลองเพื่อให้สารละลายอิ่มตัวด้วยแก๊สไฮโดรเจน ไฮโดรเจน หรือมีเทน และแก๊สที่เป็นตัวออกซิไดส์ (Oxidizing agent) เช่น ออกซิเจน กรดคาร์บอนที่มีลักษณะพรุน พื้นผิวของคาร์บอนมีผงแพลทินัม หรือผลพลได้เพียงชนิดละเอียดฝังแทรก (imbed) อยู่ และทำหน้าที่เป็นคะตะลิสต์ ส่วนที่ขั้วบวกจะมีแก๊สที่เป็นตัวออกซิไดส์แพร่ซึมผ่านอิเล็กโตรดคาร์บอนที่มีลักษณะพรุน และมีพื้นผิวฝังแทรกด้วยโคบอลต์ (II) ออกไซด์, แพลทินัมหรือเงินทำหน้าที่เป็นคะตะลิสต์เช่นกัน ระหว่างอิเล็กโตรดทั้งสองมีสารละลายอิเล็กโตรไลต์เข้มข้นซึ่งอาจเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ก็ได้ปฏิกริยาของเซลล์ทั้งหมดเป็นการรวมตัวของไฮโดรเจนและออกซิเจน เกิดเป็นน้ำดังนี้



ส่วนประกอบสำคัญของกระบวนการทางอิเล็กโทรลิซิสคือ แหล่งให้พลังงานไฟฟ้า, อิเล็กโทรดสองขั้ว และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเมื่อประกอบเข้าด้วยกันแล้วเรียกว่า เซลล์อิเล็กโทรลิติก (Electrolytic cell) สำหรับอิเล็กโทรดทั้งสองนี้ อิเล็กโทรดที่มีปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้น เรียกว่า อะโนดแลอิเล็กโทรดที่มีปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้น เรียกว่าคะโทด

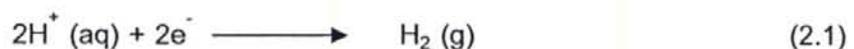
พิจารณากระบวนการอิเล็กโทรลิซิสของสารละลายของกรด HCl ที่มีความเข้มข้นพอประมาณในน้ำ กรด HCl จะแตกตัวออกเป็น H^+ และ Cl^- ไอออน เมื่อจัดเข้าเป็นเซลล์อิเล็กโทรลิติกและใช้แกรไฟต์ เป็นอิเล็กโทรดจะเห็นได้



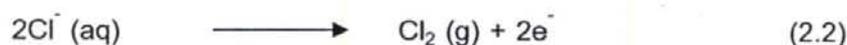
รูปที่ 2.1 แสดงการทำงานของเซลล์อิเล็กโทรลิติก

ตามรูปใช้แบตเตอรี่ เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้า ซึ่งมีเส้นลวดต่อโยงไปยังอิเล็กโทรดที่ทำด้วยแกรไฟต์ ในวงจรมีสวิตช์และเครื่องวัดไฟฟ้าเช่น กัลวาโนมิเตอร์ เมื่อสับสวิตช์ (วงจรปิด) จะสังเกตเห็นว่ามีการเคลื่อนที่ของกระแสไฟฟ้าเพราะเข็มของกัลวาโนมิเตอร์เคลื่อนที่ไปจากเดิม ในขณะที่เดียวกันที่อิเล็กโทรดที่ต่อกับขั้วลบของแบตเตอรี่จะมีฟองแก๊สไฮโดรเจนเกิดขึ้นรอบๆ และหลุดขึ้นมาจากสารละลาย ส่วนอิเล็กโทรดที่ต่อกับขั้วบวกของแบตเตอรี่จะมีฟองแก๊สคลอรีนเกิดขึ้นรอบๆ เช่นกัน การเกิดแก๊สขึ้นที่อิเล็กโทรดทั้งสองนี้แสดงว่ามีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหรือเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นแล้ว

กระบวนการทางอิเล็กโทรลิซิสดังกล่าวเกิดขึ้นเนื่องจากได้พลังงานจากแบตเตอรี่ เมื่อปิดวงจรอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ออกจากขั้วลบของแบตเตอรี่ไปตามเส้นลวดจนถึงอิเล็กโทรดซึ่งทำหน้าที่เป็นคะโทด ไอออน H^+ จะเคลื่อนที่มารับอิเล็กตรอนที่อิเล็กโทรดนี้ และถูกรีดิวซ์เป็นแก๊ส H_2



ส่วนอิเล็กโทรดทางด้านซ้ายมือซึ่งต่อกับขั้วบวกของแบตเตอรี่ทำหน้าที่เป็นอะโนด ไอออนลบ Cl^- จะให้อิเล็กตรอนที่อิเล็กโทรดนี้



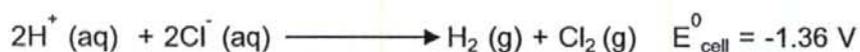
อิเล็กตรอนที่อิเล็กโทรดทางด้านซ้ายมือรับไว้จะเคลื่อนที่ไปสู่ขั้วบวกของแบตเตอรี่ทำให้ครบวงจร ปฏิกิริยาของเซลล์จึงได้จากผลบวกของสมการ (2.1) และ (2.2) ดังนี้



จากตัวอย่างนี้จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดที่เป็นขั้วลบจึงเป็นปฏิกิริยาที่แคโทด และปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดที่เป็นขั้วบวก จึงเป็นปฏิกิริยาที่อะโนด ซึ่งจะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตรงข้ามกับกรณีของปฏิกิริยาในเซลล์กัลวานิก

1. ปรากฏการณ์และกฎที่สำคัญในกระบวนการอิเล็กโทรลิซิส
2. ศักย์ไฟฟ้าแตกตัวและศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (Decomposition Potential and over Potential)

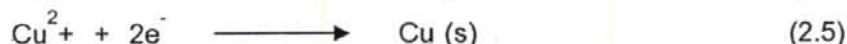
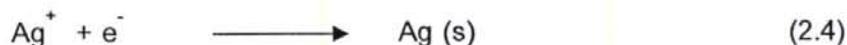
พิจารณาเซลล์อิเล็กโทรลิติกของสารละลาย HCl ที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์และใช้แพลทินัมเป็นอิเล็กโทรด เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในเซลล์จำนวนหนึ่งจะได้แก๊สไฮโดรเจนและคลอรีนที่อิเล็กโทรดตามปฏิกิริยา



ศักย์ไฟฟ้ามีเครื่องหมายเป็นลบ แสดงว่าปฏิกิริยาดังที่เขียนเกิดขึ้นเองไม่ได้ เพราะฉะนั้นในกรณีนี้ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นต่อเมื่อได้พลังงานไฟฟ้าจากแบตเตอรี่ ถ้าค่อยๆ เพิ่มศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในสารละลายจากศูนย์ไปเรื่อยๆ ในระยะแรกกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านสารละลายจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นด้วยอัตราที่น้อยยิ่ง จนกระทั่งมีศักย์ไฟฟ้ามากกว่า 1.36 V หรืออาจมากถึง 1.60 V จึงจะเห็นฟองแก๊สเกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดทั้งสอง และจากนี้กระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นด้วยความรวดเร็ว เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้สูงขึ้นและเป็นสัดส่วนโดยตรงต่อกัน ทำให้ลักษณะการเพิ่มของทั้งสองอย่างเป็นเส้นตรง ถ้าลากเส้นตรงตามแนวที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วมาตัดกับแกนของศักย์ไฟฟ้า (ที่ $I=0$) จะได้ศักย์ไฟฟ้าแตกตัว (decomposition potential) ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าที่น้อยที่สุดทำให้อิเล็กโทรดลิซิสเกิดขึ้นได้ ศักย์ไฟฟ้าแตกตัวเป็นค่าที่ไม่แน่นอน ขึ้นอยู่กับลักษณะของอิเล็กโทรดและสภาวะอื่นๆ ด้วย สารละลายบางอย่างมีความต้านทานมากและไม่เท่ากันในบริเวณต่างๆ ซึ่งเป็น resistance overvoltage ปัจจัยสุดท้ายคือ ความเข้มข้นรอบๆ อิเล็กโทรดมีการเปลี่ยนแปลงตลอดเวลาทำให้การนำไฟฟาลดลงได้ ซึ่งเป็น concentration overvoltage เพราะฉะนั้นจึงต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าที่ควรจึงจะทำให้เกิดอิเล็กโทรลิซิสได้ ปรากฏการณ์เกี่ยวกับศักย์ไฟฟ้าเกินตัวยังเป็นที่ยังเป็นที่เข้าใจกันน้อย ซึ่งค่าที่ได้ไม่มีความแน่นอนและแตกต่างจากค่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรด เพราะฉะนั้นการใช้ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดในการทำนายการเกิดอิเล็กโทรลิซิสจึงไม่ถูกต้องเสมอไป โดยเฉพาะกรณีที่ปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สออกซิเจนหรือไฮโดรเจน ในตอนต่อไปจะเห็นว่าเนื่องจากออกซิเจนมีศักย์ไฟฟ้าเกินตัวสูงในสารละลายของ NaCl ในน้ำที่มีความเข้มข้นสูง ปฏิกิริยาที่อะโนดแทนที่จะให้แก๊สออกซิเจนกลับได้แก๊สคลอรีน ทั้งๆ ที่คลอรีนมีศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดสูงกว่า

2.5 กฎของฟาราเดย์เกี่ยวกับอิเล็กโทรลิซิส (Faraday's laws of electrolysis)

ไมเคิล ฟาราเดย์ (Michael Faraday) เป็นคนแรกที่ได้ค้นพบความสัมพันธ์แบบปริมาณวิเคราะห์ระหว่างปริมาณไฟฟ้าและการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรด ในกระบวนการอิเล็กโทรลิซิส ความมากน้อยของการเปลี่ยนแปลงทางเคมีดังกล่าวมีความสัมพันธ์กับจำนวนอิเล็กตรอนที่มีการถ่ายเทในปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นต้นว่า การรีดิวซ์ไอออนของเงินและของทองแดงให้เป็นโลหะ ตามปฏิกิริยา



จะเห็นว่าจากปฏิกิริยา เงินหนึ่งโมลไอออนรับอิเล็กตรอนหนึ่งโมลได้โลหะเงินหนึ่งโมล ซึ่งหนัก 107.87 กรัม ซึ่งจะไปเคลือบอิเล็กโทรดที่เป็นแคโทด ส่วนปฏิกิริยา (2.5) หนึ่งโมลของไอออนของทองแดงทำปฏิกิริยากับสองโมลของอิเล็กตรอน เนื่องจากจำนวนอิเล็กตรอนมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณไฟฟ้า เพราะฉะนั้นจะเห็นว่าในการรีดิวซ์ไอออนของทองแดงเพื่อให้ได้โลหะหนึ่งโมลจะต้องใช้ปริมาณไฟฟ้าถึงสองเท่าของปริมาณไฟฟ้าที่ใช้กับเงิน

ปริมาณไฟฟ้าที่จะต้องผ่านเข้าไปในเซลล์อิเล็กโทรลิติก เพื่อให้ไอออนหนึ่งโมลทำปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดออกซิเดชันและรีดักชัน เรียกว่าหนึ่งฟาราเดย์ (faraday) เพราะฉะนั้นการที่ข้างบนจะเห็นว่าใช้ปริมาณไฟฟ้าถึง 2 ฟาราเดย์เพื่อให้ได้ทองแดงหนัก 63.54 กรัม ปริมาณไฟฟ้ามีหน่วยเป็นคูลอมบ์ (Coulomb) หาได้จากความสัมพันธ์

$$Q = It \quad (2.6)$$

เมื่อ Q เป็นปริมาณไฟฟ้าในหน่วยคูลอมบ์ (C) , I เป็นกระแสไฟฟ้าในหน่วยแอมแปร์ (A) และ t เป็น เวลาในหน่วยวินาที (s) เพราะฉะนั้น

$$1 \text{ C} = 1 \text{ As} \quad (2.7)$$

ปริมาณไฟฟ้าหนึ่งฟาราเดย์ (F) เป็นผลคูณของประจุไฟฟ้ากับจำนวนอิเล็กตรอนหนึ่งโมลเนื่องจากประจุของอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับ $1.60210 \times 10^{-19} \text{ C}$ เพราะฉะนั้น

$$F = eN_A = (1.60210 \times 10^{-19} \text{ C}) (6.002252 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 96,487 \text{ C mol}^{-1}$$

หรือ $1 \text{ ฟาราเดย์} = 96,487 \text{ C}$

N_A คือเลขอาโวกาโดร (Avogadro Number)

เพราะฉะนั้น จึงพอสรุปได้ว่า ปริมาณไฟฟ้าหนึ่งฟาราเดย์จะทำให้ผลิตผลที่ได้จากออกซิเดชันหรือรีดักชันในกระบวนการอิเล็กโทรลิซิสหนักเท่ากับหนึ่งกรัมสมมูลเสมอ

จากที่ได้กล่าวมาแล้วจะเห็นได้ชัดว่า ปริมาณของผลิตผลที่เกิดขึ้นที่เกิดขึ้นจากออกซิเดชันและรีดักชันมีความสัมพันธ์กับปริมาณไฟฟ้าหรือจำนวนฟาราเดย์ ความสัมพันธ์ดังกล่าวอาจสรุปเป็นกฎได้ เรียกว่า กฎอิเล็กโทรลิซิสของฟาราเดย์ (Faraday's law of electrolysis) ดังนี้

1. มวลของสารที่เกิดขึ้นที่อะโนดหรือแคโทดในขณะที่เกิดขึ้นอิเล็กโทรลิซิสเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปในเซลล์
2. มวลของสารต่าง ๆ กันที่เกิดขึ้นในระหว่างการอิเล็กโทรลิซิสที่ใช้ปริมาณไฟฟ้าเท่ากันจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับน้ำหนักสมมูลของสารนั้น ๆ

ในทางปฏิบัติ เนื่องจากกระแสไฟฟ้าในวงจรไม่คงที่ทำให้ค่าปริมาณไฟฟ้าไม่ถูกต้องตามความเป็นจริง การวัดปริมาณไฟฟ้าจึงนิยมใช้เครื่องคูลอมมิเตอร์ (Coulometer) ชนิดที่มีอิเล็กโทรดทำด้วยโลหะเงินและใช้สารละลายที่มีไอออนของเงิน เมื่อต่อคูลอมมิเตอร์แบบอนุกรมเข้ากับเซลล์อิเล็กโทรลิติก แล้วอาศัยน้ำหนักของเงินที่เพิ่มขึ้นที่แคโทด ก็จะสามารถที่จะคำนวณหาปริมาณไฟฟ้าที่ใช้ในการการอิเล็กโทรลิติกได้ ทั้งนี้เพราะว่าปริมาณไฟฟ้าหนึ่งฟาราเดย์ (96,487 C) สามารถทำให้เงินแยกตัวออกได้หนัก 107.87 กรัม เพราะเมื่อผ่านปริมาณไฟฟ้าหนึ่งคูลอมบ์เข้าไป จะทำให้น้ำหนักของเงินเพิ่มขึ้นที่แคโทดเท่ากับ

$$\frac{107.87 \text{ g}}{96487 \text{ C}} = 1.12 \times 10^{-3} \text{ กรัมต่อคูลอมบ์}$$

2.6 อิเล็กโทรลิติกของสารละลายที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (Electrolysis of aqueous solutions)

ในกรณีของสารละลายที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายการแข่งขันในการให้หรือการรับอิเล็กตรอน นอกจากไอออนต่างๆ ในสารละลายแล้ว ก็ยังมีโมเลกุลของน้ำที่จะร่วมแข่งขันด้วย เพื่อความสะดวกในการพิจารณาจะแยกการอธิบายการแข่งขันที่มีในปฏิกิริยาที่แคโทดและที่แอโนดซึ่งมีการเกิดรีดักชันและออกซิเดชันตามลำดับ ดังต่อไปนี้

ปฏิกิริยาแคโทด (รีดักชัน)

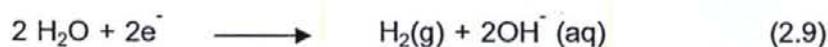
เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าไปในสารละลายอิเล็กโทรลิติกแล้ว รีดักชันอาจเกิดขึ้นจากโมเลกุลของน้ำ หรือจากไอออนที่เป็นโลหะ (หรือไอออนบวก) อย่างไม่อย่างหนึ่ง คือ

1. ไอออนบวกอาจถูกรีดิวซ์ให้เป็นโลหะ



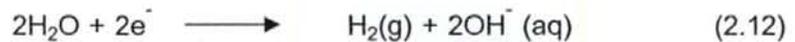
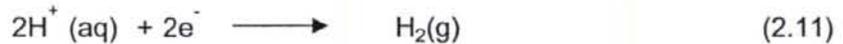
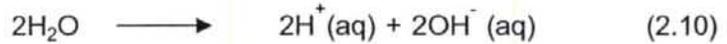
เมื่อ n เป็นจำนวนประจุของไอออน ถ้าหากไอออนบวกอยู่ในลักษณะที่หลอมเหลวไอออนจะถูกรีดิวซ์เป็นโลหะเมื่อมีแรงเคลื่อนไฟฟ้าเพียงพอ

2. โมเลกุลของน้ำอาจถูกวิธีรีดิวซ์ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลของไฮโดรเจน



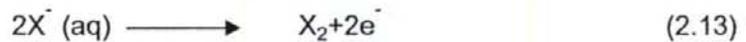
ก่อนที่จะพิจารณาเรื่องนี้ต่อไปจงพิจารณาสมการ $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ เนื่องจากสารละลายที่เป็นกลางมีจำนวนโมลของ H_2O มากกว่าของ H^+ มาก สมการที่สมดุลกับสมการดัง

กล่าวคือ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ ซึ่งจะสังเกตเห็นว่า สมการทั้งสองแตกต่างกันตรงที่สมการหลังรวมการแตกตัวของน้ำเข้าด้วยเท่านั้น ดังจะเห็นได้จาก

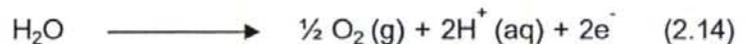


ในทำนองเดียวกันกับปฏิกิริยาที่คะโทด ออกซิเดชันอาจเกิดขึ้นในสารละลายจากโมเลกุลของน้ำหรือจากไฮดรอกไซด์ไอออนได้อย่างหนึ่งก็ได้ คือ

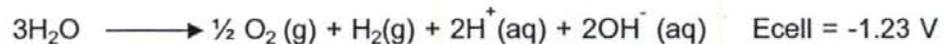
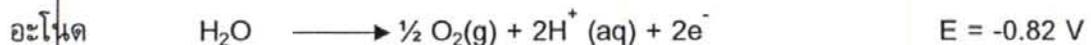
1. ไฮดรอกไซด์ไอออนอาจถูกออกซิไดส์ให้เป็นโลหะ



2. โมเลกุลของน้ำอาจถูกออกซิไดส์ให้เป็นโมเลกุลของออกซิเจน



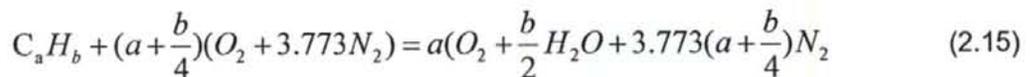
ถ้าสารละลาย NaCl มีความเข้มข้นต่ำ ซึ่งเป็นผลให้ความเข้มข้นของ Cl^- ไอออนในสารละลายต่ำด้วย ในกรณีนี้ปฏิกิริยาที่อะโนดจะเป็นสมการ (2.5) เพราะวอลเตจมีความเข้มข้นน้อยและตอนนี้จะมียุทธศาสตร์ไฟฟ้าเกินตัวสูงมาก คลอรีนจึงมียุทธศาสตร์ไฟฟ้าแตกตัวสูงกว่าของโมเลกุลของน้ำ น้ำจึงถูกออกซิไดส์ได้ก่อน ปฏิกิริยาของเซลล์ได้เป็น



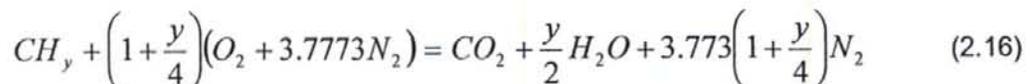
2.7 ปริมาณสัมพันธ์ของการเผาไหม้

การเผาไหม้เป็นปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างเชื้อเพลิงกับสารออกซิไดซ์ ซึ่งส่วนใหญ่แล้วมักใช้ออกซิเจนในอากาศเป็นสารออกซิไดซ์ เมื่อเกิดการเผาไหม้ขึ้น เชื้อเพลิงจะถูกออกซิไดส์และปลดปล่อยความร้อนออกมา (สารทำปฏิกิริยาในการเผาไหม้คือเชื้อเพลิงกับอากาศ) และจะเปลี่ยนไปเป็นสารที่ได้จากการเผาไหม้ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างสารทำปฏิกิริยาและสารที่ได้จากการเผาไหม้จะถูกกำหนดโดยสมการเคมี

การเผาไหม้ที่สมบูรณ์พอดีที่เรียกว่าการเผาไหม้ทางทฤษฎี (stoichiometric combustion, chemically correct combustion หรือ theoretical combustion) ซึ่งการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนก็คือ ปฏิกิริยาทางเคมีที่มีออกซิเจนเพียงพอพอดีที่จะออกซิไดส์คาร์บอนให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และออกซิไดส์ไฮโดรเจนให้น้ำทั้งหมด สำหรับการเผาไหม้ทางทฤษฎีของเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนใดๆ ที่มีสูตรเป็น C_aH_b กับอากาศสามารถเขียนเป็นสมการเคมีได้ดังนี้



ซึ่งแสดงถึงอัตราส่วนโดยโมลของสารทำปฏิกิริยาและสารที่ได้จากการเผาไหม้ ดังนั้นสูตรหรือส่วนประกอบของเชื้อเพลิงสามารถเขียนได้เป็น CH_y โดยที่ $y = b/a$ และสมการสำหรับการเผาไหม้สมบูรณ์พอดีก็จะเป็น



จากสมการข้างต้นนี้สามารถหาอัตราส่วน อากาศ/เชื้อเพลิง หรือ เชื้อเพลิง/อากาศพอดีหรือทางทฤษฎีได้เป็น

$$\begin{aligned} \left(\frac{A}{F}\right)_s &= \frac{\left(1 + \frac{y}{4}\right)(32 + 3.773 \times 28.16)}{12.011 + 1.008y} \\ &= \frac{34.56(4 + y)}{12.011 + 1.008y} \end{aligned} \quad (2.17)$$

เนื่องจากส่วนประกอบของสารที่ได้จากการเผาไหม้จะแตกต่างกันสำหรับสารผสมบางและสารผสมหนา และเนื่องจากอัตราส่วนเชื้อเพลิง/อากาศพอดีจะขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของเชื้อเพลิง ดังนั้นจึงมีการกำหนดส่วนประกอบของสารผสมในรูปของอัตราส่วนของ อัตราส่วนเชื้อเพลิง/อากาศจริง ต่อ อัตราส่วนเชื้อเพลิง/อากาศพอดีหรือกลับกัน ซึ่งได้แก่

อัตราส่วนสมมูลของเชื้อเพลิง/อากาศ (fuel/air equivalence ratio, ϕ)

$$\phi = \frac{(F/A)_{actual}}{(F/A)_s} \quad (2.18)$$

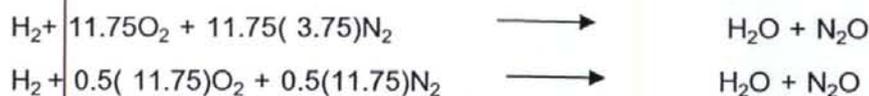
และอัตราส่วนอากาศ/เชื้อเพลิงสัมพัทธ์ (fuel/air equivalence ratio, λ)

$$\lambda = \phi^{-1} = \frac{(A/F)_{actual}}{(A/F)_s} \quad (2.19)$$

ในการเผาไหม้สารผสมเชื้อเพลิงกับอากาศสามารถเป็นไปได้อีก 3 ลักษณะ คือ

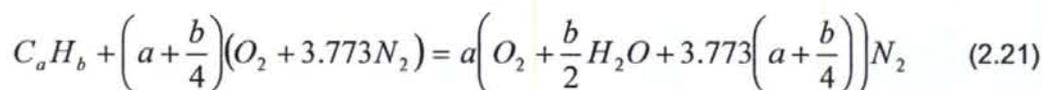
- 1) สารผสมบาง (fuel-lean mixture) เป็นสารผสมที่มีค่า $\phi < 1$ หรือ $\lambda > 1$ คือมีเชื้อเพลิงน้อยหรือมีอากาศเกินกว่าค่าพอดี ซึ่งอาจจะบุเป็นร้อยละของอากาศเกิน ตัวอย่างเช่น ร้อยละ 25 ของอากาศเกิน สารผสมก็จะมีอากาศเป็น 1.25 เท่าของอากาศพอดี
- 2) สารผสมพอดี (stoichiometric mixture) เป็นสารผสมที่มีค่า $\phi = 1$ หรือ $\lambda = 1$ คือ มีเชื้อเพลิงพอดีที่จะถูกออกซิไดส์โดยออกซิเจนในอากาศได้หมด
- 3) สารผสมหนา (fuel-rich mixture) เป็นสารผสมที่มีค่า $\phi > 1$ หรือ $\lambda < 1$ คือ มีเชื้อเพลิงมากเกินไปหรือมีออกซิเจนน้อยเกินไปที่จะออกซิไดส์เชื้อเพลิงได้จนหมด

สมการการเผาไหม้ไฮโดรเจน

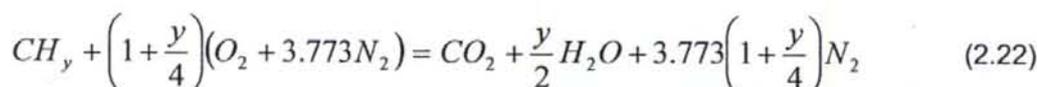


$$\begin{aligned} \left(\frac{A}{F}\right)_s &= \left(\frac{F}{A}\right)^{-1} = \frac{\left(1 + \frac{y}{4}\right)(32 + 3.773 \times 28.16)}{12.011 + 1.008y} \\ &= \frac{34.56(4 + y)}{12.011 + 1.008y} \end{aligned} \quad (2.20)$$

สำหรับทฤษฎีของเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนใด ๆ มีสูตรเป็น C_aH_b กับอากาศสามารถเขียนสมการได้ดังนี้



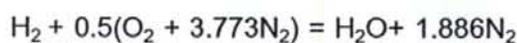
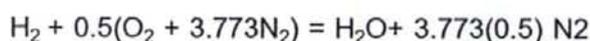
ซึ่งแสดงถึงอัตราส่วนโดยโมลของสารปฏิกิริยา และสารที่ได้จากการเผาไหม้ตั้ง
สูตรหรือส่วนประกอบของเชื้อเพลิงสามารถเขียนได้เป็น CH_y โดย $y = \frac{b}{a}$ และสมการเคมี
สมบูรณ์จะได้ดังนี้



จากสมการข้างต้นนี้สามารถหาอัตราส่วน อากาศ / เชื้อเพลิง หรือ เชื้อเพลิง /
อากาศ ได้เป็น

$$\begin{aligned} \left(\frac{A}{F}\right)_s &= \frac{\left(1 + \frac{y}{4}\right)(32 + 3.773 \times 28.16)}{12.011 + 1.008y} \\ &= \frac{34.56(4 + y)}{12.011 + 1.008y} \end{aligned} \quad (2.23)$$

การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (H_2)
สมการการเผาไหม้พอดี



น้ำหนักโมเลกุลของไฮโดรเจนจะได้ $1.008 \times 2 = 2.016$

คิดโดยโมล : $1 + 0.5(1+3.773) = 1+1.886$

$$1 + 2.3865 = 2.886$$

คิดโดยมวล : $(1 \times 2.016) + (2.3865 \times 28.96) = (1 \times 18.02) + (1.886 \times 28.16)$

$$2.016 + 69.11304 = 18.02 + 53.109$$

$$2.016 + 69.11304 = 71.129$$

คิดต่อหน่วยมวลเชื้อเพลิง $1 + 34.282 = 35.77$

จากสมการเคมีข้างต้น 1 โมล ชิงเชื้อเพลิงมีความต้องการ 2.3865 โมลของอากาศ
และได้ 2.886 โมลของสารที่ได้จากการเผาไหม้ จะได้อัตราส่วน อากาศ / เชื้อเพลิง

$$\left(\frac{A}{F_s}\right) = \frac{34.282}{1} = 34.282$$

$$\left(\frac{F}{A}\right)_s = \frac{1}{34.282} = 0.02916$$

น้ำหนักโมลเลขุสสารทำปฏิกิริยา (M_R) จะได้

$$M_R = \frac{1}{n} \sum niMi$$

$$M_R = \frac{1}{3.3865} ((1 \times 2.016) + (2.3865 \times 28.96))$$

$$M_R = 21.003$$

น้ำหนักโมลเลขุสของสารที่ได้จากการเผาไหม้ (M_p) จะได้

$$M_p = \frac{1}{n} \sum niMi = \frac{1}{2.886} ((1 \times 18.02) + (1.886 \times 28.16))$$

$$= \frac{1}{2.886} (18.02 \times 53.109)$$

$$= \frac{71.129}{2.886}$$

$$= 24.908$$