บทที่ 1
บทนำ

1.1 ไมโครอิมัลชัน (microemulsion)[1-2]

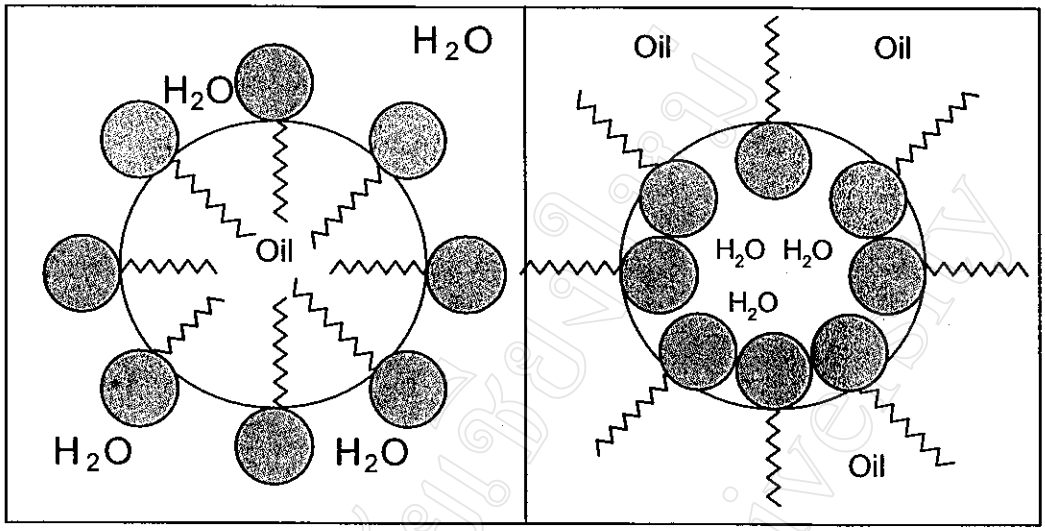
เป็นหยดของเหลวเล็กๆ ชนิดหนึ่ง ที่มีขนาดตั้งแต่ 10-200 นาโนเมตร กระจายตัวอยู่ในของเหลวตัวกลางที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (immiscible liquid) เนื่องจากความแตกต่างกันมากของแรงตึงผิวของของเหลวทั้งสอง หยดเล็กๆ ที่กระจายตัวอยู่นั้นเรียกว่า วัฏภาคภายใน (inner phase) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า วัฏภาคตัวกระจาย(dispersed phase) ส่วนของเหลวที่เป็นตัวกลางนั้นเรียกว่า วัฏภาคภายนอก (external phase) หรือวัฏภาคตัวกลาง (medium phase) ไมโครอิมัลชันมีลักษณะโปร่งใส เนื่องจากอนุภาคของวัฏภาคภายใน มีขนาดเล็กมากประมาณหนึ่งในสี่ของความยาวคลื่นแสงวิสิ เบิล (visible light) จึงไม่หักเหหรือกระจายแสง เมื่อแสงทะลุผ่านทำให้มองดูโปร่งใส และสามารถคงตัวอยู่ได้ในตัวกลางโดยอาศัยสารลดแรงตึงผิว (surface active agent หรือเรียกว่า surfactant) การที่ไมโครอิมัลชันเกิดขึ้นได้ในระบบเนื่องมาจากสารลดแรงตึงผิวที่เติมลงไป จะไปลดแรงตึงผิวระหว่างของเหลวทั้งสองชนิด ทำให้ระบบมีแรงตึงระหว่างผิว (interfacial tension, γ) เกิดขึ้นระหว่างของของเหลวตัวกลางและหยดของเหลว

1.1.1 การแบ่งชนิดของไมโครอิมัลชัน

โดยทั่วไปไมโครอิมัลชันระหว่างน้ำกับน้ำมัน สามารถจำแนกประเภทได้ดังตาราง 1 และมีลักษณะโครงสร้างอย่างง่ายของไมโครอิมัลชันแบบต่าง ๆ แสดงในรูป 1 และรูป 2

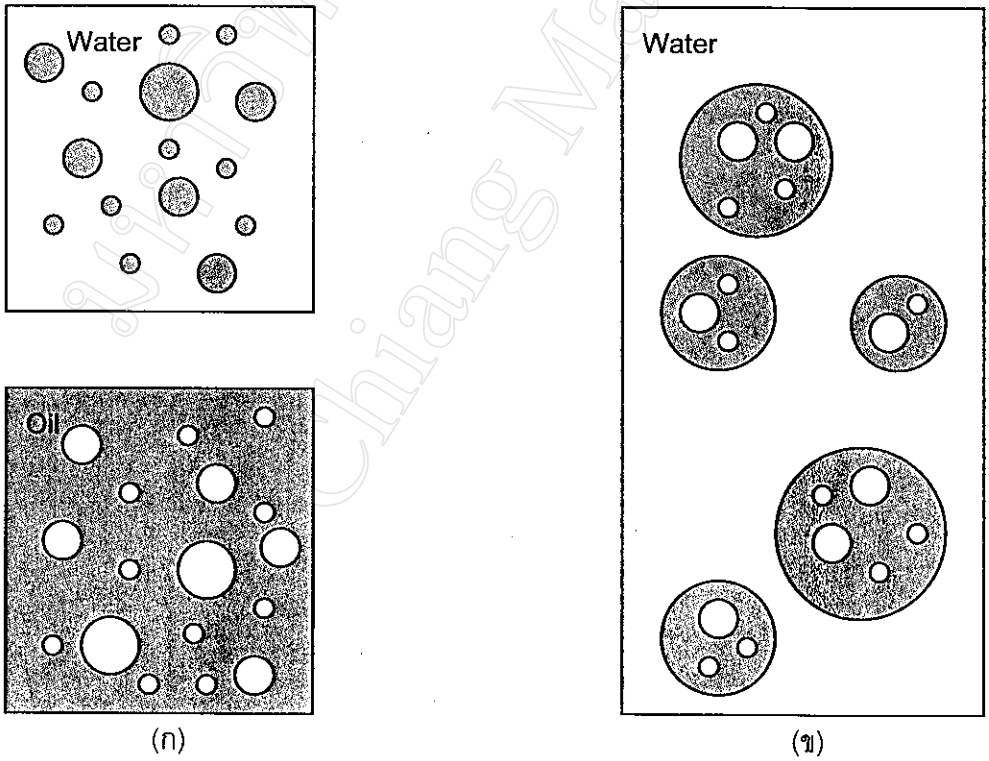
ตาราง 1 ประเภทของไมโครอิมัลชันระหว่างน้ำกับน้ำมัน

ประเภท	วัฏภาคตัวกระจาย	ตัวกลาง
O/ W	หยดน้ำมัน	น้ำ
W/O	หยดน้ำ	น้ำมัน
W/O/W	หยดน้ำมันที่กระจายอยู่ในน้ำและในหยดน้ำมันก็มีหยดน้ำเล็กๆ กระจายอยู่อีกต่อหนึ่ง	



(ก) (ข)

รูป 1 โครงสร้างอย่างง่ายของไมโครอิมัลชันแบบ (ก) O/W และ (ข) W/O



(ก) (ข)

รูป 2 ลักษณะของไมโครอิมัลชัน (ก) แบบสองวัฏภาค และ (ข) แบบหลายวัฏภาค

1.1.2 กลไกการเกิดไมโครอิมัลชัน[3]

โดยทั่วไป ของเหลวทุกชนิดจะมีแรงตึงที่บริเวณผิว เมื่อนำของเหลวสองชนิดที่ไม่สามารถละลายซึ่งกันและกันมาเขย่าจะเกิดการรวมเป็นเนื้อเดียวกัน ของเหลวที่ได้เรียกว่า อิมัลชัน (emulsion) จากหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์อธิบายว่า การเขย่าเป็นการเพิ่มพลังงานอิสระที่พื้นผิว (surface free energy) ของเหลวจึงรวมตัวเข้ากันได้ขณะหนึ่งแต่สภาวะที่เกิดขึ้นไม่คงสภาพ ระบบจะพยายามลดพื้นที่ผิวให้มีค่าน้อยที่สุด โดยเกิดการรวมตัวให้มีขนาดใหญ่ขึ้น และเกิดการแยกชั้น ของเหลวชนิดใดที่มีความถ่วงจำเพาะหรือความหนาแน่นต่ำก็จะลอยอยู่ส่วนบน และของเหลวที่มีความถ่วงจำเพาะสูงก็จะแยกตัวอยู่ส่วนล่าง

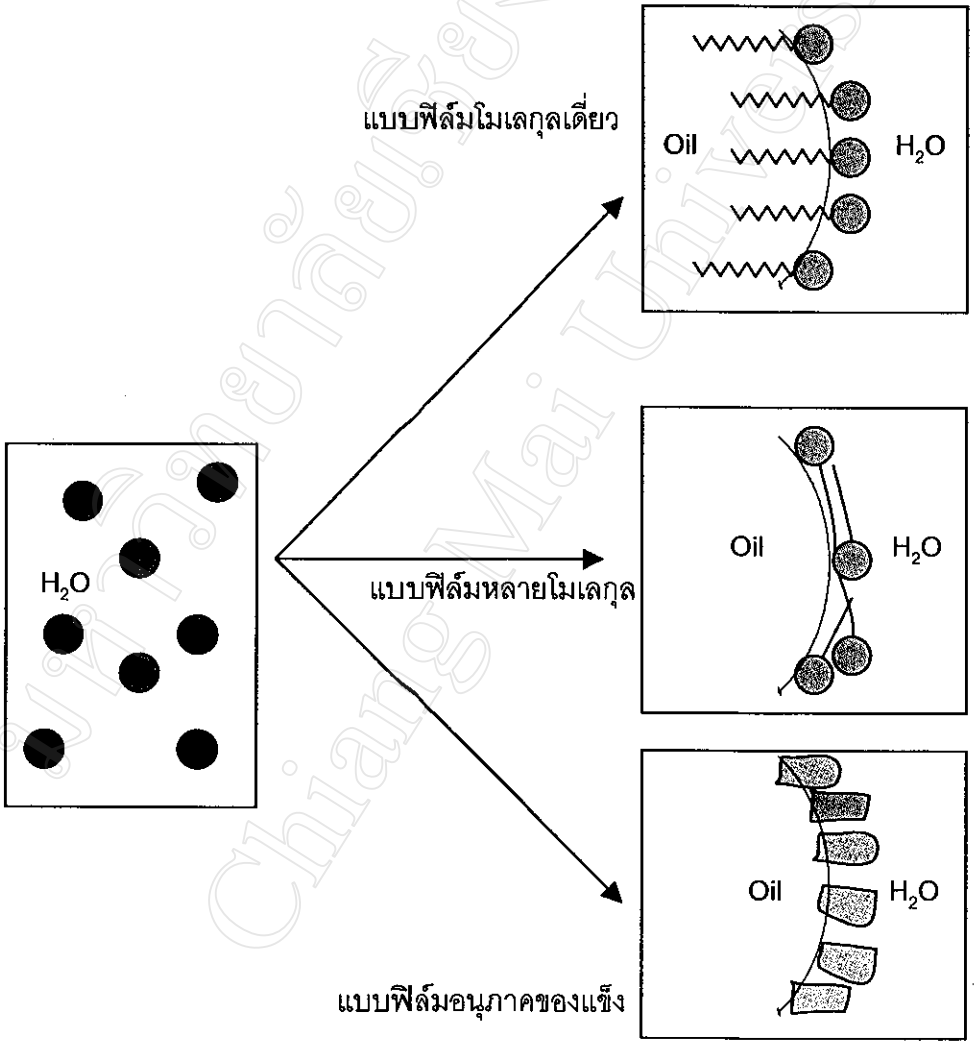
ถ้าเติมของเหลวชนิดหนึ่งปริมาณน้อยๆ ลงไปยังของเหลวตัวกลางอีกชนิดหนึ่งโดยของเหลวทั้งสองชนิดนี้ไม่ละลายกันและกัน และภายในของเหลวตัวกลางมีสารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นต่ำ เมื่อทำการเขย่าให้ผสมกัน ของเหลวที่มีปริมาณน้อยเท่านั้นจะแตกตัวเป็นหยดเล็กๆ กระจายตัวอยู่ในของเหลวตัวกลาง และจะคงตัวอยู่ในตัวกลางได้นาน เนื่องจากโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะเข้าไปเกาะเป็นฟิล์มล้อมรอบอนุภาคของเหลว (protective coating) เป็นผลให้อนุภาคของเหลวสามารถแทรกอยู่ในตัวกลางได้นาน ทำให้ระบบประกอบด้วยสองวัฏภาค คือ วัฏภาคของหยดของเหลวขนาดเล็กๆ ที่กระจายตัวและวัฏภาคของเหลวตัวกลางรวมเรียกว่าไมโครอิมัลชัน

การเกิดไมโครอิมัลชัน อาจสรุปได้ว่าต้องอาศัยกระบวนการ 2 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนแรก เป็นการทำให้ของเหลวชนิดหนึ่งที่มีปริมาณน้อยๆ แตกตัวเป็นหยดเล็กๆ ที่เรียกว่าวัฏภาคภายใน กระจายตัวในของเหลวอีกชนิดหนึ่งที่จัดเป็นวัฏภาคภายนอก โดยอาศัยการให้พลังงาน ซึ่งอาจจะอยู่ในรูปของความร้อน การคนหรือการเขย่าแรงๆ การสั่นสะท้อนโดยคลื่นเสียง เป็นต้น

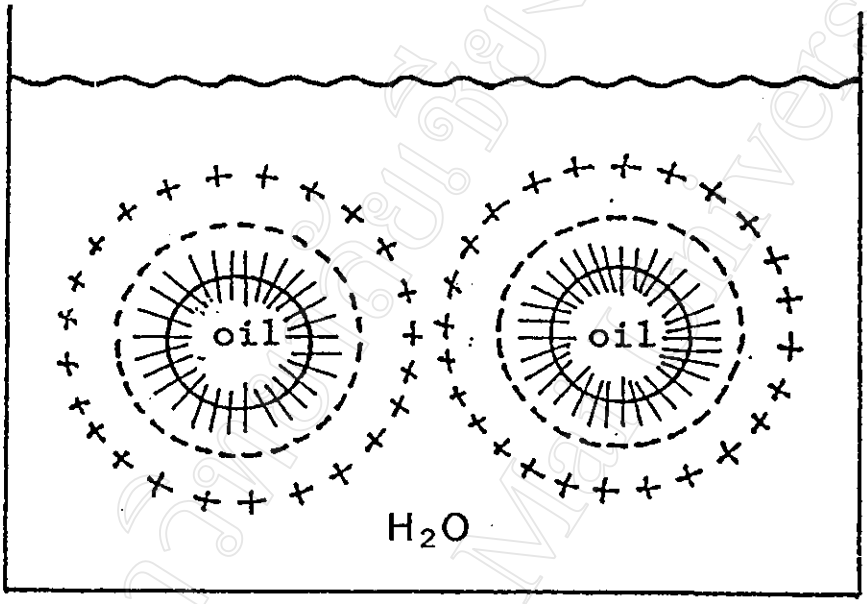
ขั้นตอนที่สอง เป็นการทำให้หยดเล็กๆ กระจายตัวอยู่ในของเหลววัฏภาคภายนอกนั้นคงตัวอยู่ได้นาน ซึ่งทำได้โดยอาศัยสารลดแรงตึงผิวทำหน้าที่ลดแรงตึงผิวของของเหลวทั้งสองเพื่อลดพลังงานอิสระของพื้นผิว ทำให้โอกาสที่หยดของของเหลวที่เป็นวัฏภาคภายใน ซึ่งกระจายตัวอยู่นั้น รวมตัวกันได้น้อยลง เป็นการเพิ่มความคงตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ นอกจากนั้นการทำให้เกิดฟิล์มที่แข็งแรงและยืดหยุ่นได้รอบๆ หยดของของเหลวก็เป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่ช่วยให้หยดของของเหลวคงตัวอยู่ได้ โดยที่ลักษณะของการเรียงตัวของโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวจะแตกต่างกันไปแล้วแต่ชนิดและความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในการเตรียมไมโครอิมัลชัน

การเกิดฟิล์มรอบหยดไมโครอิมัลชันแบบ o/w อาจเนื่องมาจากการเรียงตัวเป็นฟิล์มโมเลกุลเดี่ยว (monomolecular films) โดยมักจะเกิดจากการใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นอิมัลซิฟายเออร์ (emulsifier) หรือแบบฟิล์มหลายโมเลกุล (multimolecular film) ซึ่งเกิดจากการใช้สารลดแรงตึงผิวที่ชอบน้ำ (hydrophilic surfactant) เป็นอิมัลซิฟายเออร์ หรือมีแบบฟิล์มอนุภาคของแข็ง (solid particle film) ซึ่งเกิดจากการดูดซับของแข็งเล็กละเอียดบางชนิดที่ผิวของวัฏภาคทั้งสอง ดังแสดงในรูป 3



รูป 3 ประเภทของฟิล์มที่ผิวระหว่างน้ำและน้ำมันที่เกิดจากอิมัลซิฟายเออร์

นอกจากนั้นการเกิดฟิล์มรอบหยดน้ำมัน ยังอาจเกิดจากชั้นซ้อนของประจุ (electrical double layer) ของกลุ่มๆ ที่มีประจุ (electrically charged groups) ที่อยู่รอบๆ ผิวของหยดวัฏภาคภายในที่เกิดจากการแตกตัวเมื่อละลายน้ำของสารลดแรงตึงผิว ซึ่งสามารถอธิบายกลไกของไมโครอิมัลชันชนิด O/W ได้ดี ดังตัวอย่างแสดงในรูป 4 ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากไอออนเหล่านี้จะดึงดูดและผลักกัน ทำให้หยดน้ำมันไม่มีโอกาสเข้าใกล้กันและไม่สามารถเกิดการรวมตัวกันได้



รูป 4 ลักษณะการเรียงตัวของฟิล์มที่หุ้มรอบหยดน้ำมันของอิมัลซิฟายเออร์ชนิดประจุลบ

1.1.3 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อความคงตัวของไมโครอิมัลชัน[4-5]

(ก) อิทธิพลจากสารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิวเป็นสารที่เติมลงไปในระบบอิมัลชันเพื่อช่วยให้อิมัลชันมีสภาพคงตัวมากขึ้น โดยเป็นสารที่มีโครงสร้างของโมเลกุลแบบแอมฟีพาติก (amphipatic structure) ซึ่งในแต่ละโมเลกุลจะประกอบด้วยสองส่วนดังแสดงดังรูป 5 ส่วนแรกจะเป็นหมู่ที่มีแรงดึงดูดน้อยกับตัวทำละลายหรือเป็นหมู่ที่ไม่ชอบตัวทำละลาย (lyophobic group) ในกรณีที่ระบบมีตัวทำละลายเป็นน้ำจะเรียกชื่อหมู่เหล่านี้ว่าหมู่ที่ไม่ชอบน้ำ(hydrophobic group) โดยหมู่ที่ไม่ชอบน้ำนี้ส่วนใหญ่จะเป็นหมู่ของพวกไฮโดรคาร์บอนสายยาว ซึ่งอาจเป็นแบบสายโซ่ตรง หรือ เป็นแบบกิ่งก็ได้ สำหรับส่วนที่สองของโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวจะเป็นหมู่ที่เกิดแรงดึงดูดกับตัวทำละลาย

ได้ดีหรือเรียกว่าเป็นหมู่ที่ชอบตัวทำละลาย (lyophilic group) สำหรับระบบที่ตัวทำละลายเป็นน้ำ จะเรียกชื่อหมู่เหล่านี้ว่าหมู่ที่ชอบน้ำ (hydrophilic group) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นหมู่ไอออน (ionic group) หรือหมู่ที่มีสภาพขั้วสูง (highly polar goup) โดยไอออนเหล่านี้จะมีค่าแอฟฟินิตี้ (affinity) สูงมากกับน้ำทำให้เกิดแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic attractive force) กับโมเลกุลของน้ำเป็นแบบไอออน-ไดโพล (ion-dipole) ทำให้ดึงส่วนที่เป็นสายไฮโดรคาร์บอนเข้ามาอยู่ในสารละลายได้ สารลดแรงตึงผิวมีหลายชนิดโดยจะมีโครงสร้างทางเคมีของส่วนที่ไม่ชอบตัวทำละลายและส่วนที่ชอบตัวทำละลายในโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวนั้นแตกต่างกัน ดังนั้นในการเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวเหล่านี้จึงขึ้นอยู่กับธรรมชาติตัวทำละลายและสภาวะที่ใช้

รูป 5 โครงสร้างโมเลกุลอย่างง่ายของสารลดแรงตึงผิว

การแบ่งประเภทของสารลดแรงตึงผิวโดยทั่วไปจะแบ่งตามสภาพการเป็นสารลดแรงตึงผิวเมื่อเกิดการละลายในน้ำได้เป็นดังนี้

สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ (anionic surfactant) สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้เมื่อแตกตัวในน้ำ ส่วนที่ไม่ชอบน้ำในโมเลกุลของสาร จะแสดงประจุลบและมักจะละลายน้ำได้

สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก (cationic surfactant) สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้เมื่อแตกตัวในน้ำให้ประจุบวก โดยส่วนที่มีประจุบวกของโมเลกุลของสารแสดงอำนาจเป็นสารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิวชนิดแอมโฟเทอริก (amphoteric surfactant) สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ในสูตรโครงสร้างมีทั้งหมู่ฟังก์ชันกรด (acidic) และหมู่ฟังก์ชันเบส (basic) เมื่อละลายในน้ำจะแตกตัวให้ประจุบวกหรือประจุลบขึ้นกับสภาวะของความเป็นกรด-เบส สารละลาย กล่าวคือถ้า pH สูงจะเป็นสารลดแรงตึงผิวแบบประจุลบ ที่ pH ต่ำจะเป็นสารลดแรงตึงผิวแบบประจุบวกดังนั้นโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้จึงขึ้นกับสภาวะความเป็นกรด-เบสของระบบด้วย

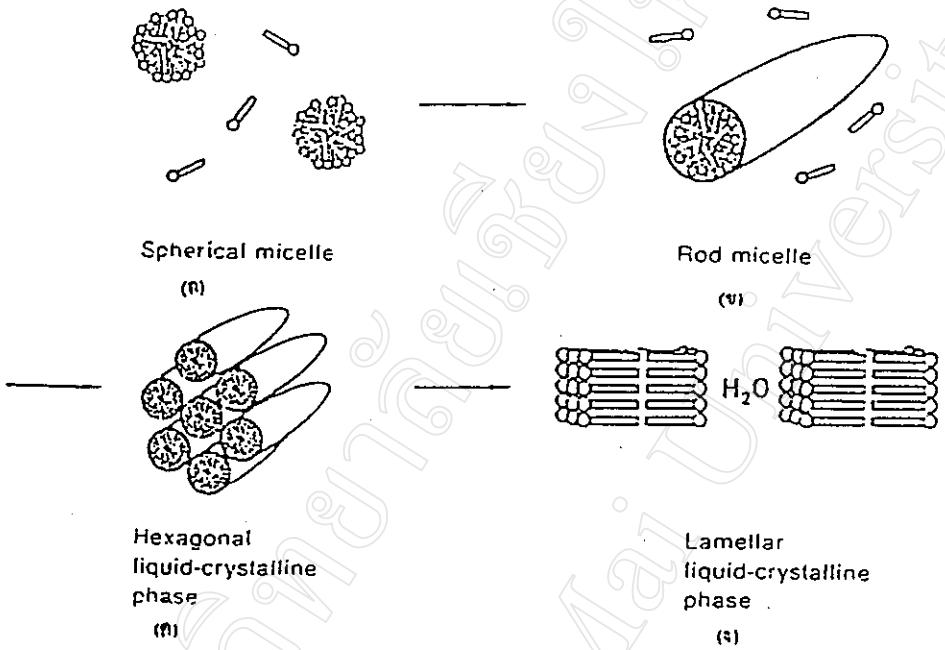
สารลดแรงตึงผิวชนิดนอนไอออนิก (nonionic surfactant) สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุนี้เมื่อละลายน้ำจะไม่แสดงประจุ โดยโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้จะประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำ และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ ในอัตราส่วนต่างๆ กัน ทำให้มีอำนาจในการละลายน้ำต่างกันและจะถูกกำหนดด้วยค่า HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) ซึ่งจะใช้เป็นดัชนีบ่งชี้

ต่างกันและจะถูกกำหนดด้วยค่า HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) ซึ่งจะใช้เป็นดัชนีบ่งชี้ถึงการละลายน้ำของสาร ถ้ามีค่า HLB ต่ำ จะละลายน้ำได้น้อยแต่ละลายได้ดีในน้ำมัน ในทางตรงข้ามหากมี HLB สูง แสดงว่าสามารถละลายได้ดีในน้ำขณะที่ละลายได้น้อยในน้ำมัน ซึ่งตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวชนิดต่างๆ แสดงไว้ในตาราง 2

ตาราง 2 ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวประเภทต่าง ๆ[3,5]

ประเภท	ชื่อ	สูตรโมเลกุล
ไอออนลบ	soap	$RCOO^-Na^+$ $R=C_{11-23}$
	alkyl sulfates	$RSO_4^-Na^+$ $R=C_{12-18}$
	alkylbenzene sulfonate	$RC_6H_4SO_3^-Na^+$ $R=C_{10-13}$
	lactylates	$RCO(OCHCH_3CO)_xONa^+$ $R=C_{10-13}$
	ethoxylated alkyl sulfates	$RO(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2OSO_3^-Na^+$ $R=C_{12-18}$
ไอออนบวก	quaternary ammonium chloride	$RN(CH_3)_3^+Cl^-$ $R=C_{10-12}$
	amidoamines	$RCONH(CH_2)_nNR_1R_2$ $R_1R_2=C_{1-2}$
	ethoxylated amine	$RN(CH_2CH_2O)_xH(CH_2CH_2O)_yH$ $R=C_{12-18}$
	alkyllamine hydrochloride	RNH^+Cl^- $R=C_{12-18}$
แอมโฟเทอริก	alkylamino acid	$R^+NH_2CH_2COO^-$
	sulfobetaine	$RN(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$
นอนไอออนิก	polyoxyethylenated alkyl phenol	$RC_6H_4(OC_2H_4)_xOH$ $R=C_{8-20}$
	alkylphenolpolyethylene glycol ether	$RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$ $R=C_{8-12}$

สมบัติประการสำคัญของสารลดแรงตึงผิวประการหนึ่งคือการฟอร์มเป็นไมเซลล์ (micelle formation หรือ micellization) ที่เกิดขึ้นได้เนื่องจากการที่สารลดแรงตึงผิวจัดตัวเองโดยหันเอาส่วนที่ชอบน้ำเข้าหาน้ำและส่วนที่ไม่ชอบน้ำออกจากน้ำและละลายกันและกันเกิดเป็นโครงสร้างใหม่เรียกว่าไมเซลล์(micelle) ที่มีรูปร่างแตกต่างกันไปดังรูป 6



รูป 6 รูปแบบต่างๆ ของไมเซลล์

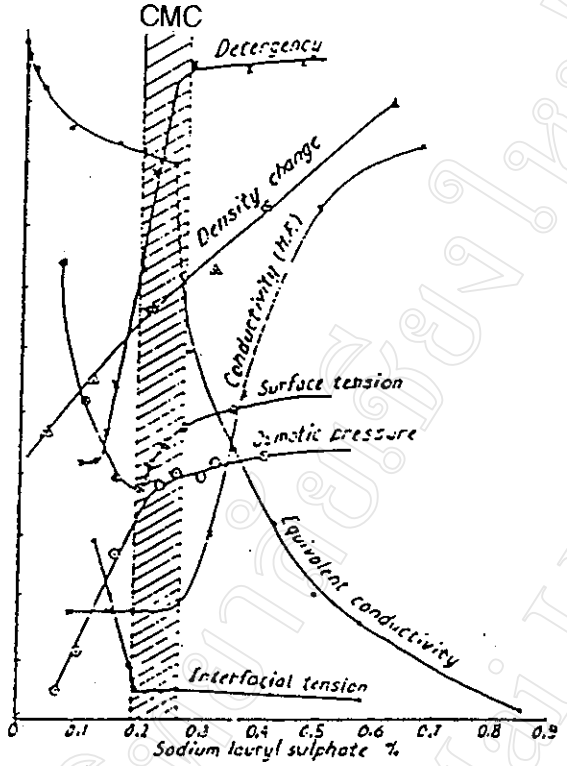
(ก) ไมเซลล์รูปทรงกลม (ข) ไมเซลล์รูปแท่ง

(ค) ไมเซลล์รูปแท่งเกาะตัวกันแบบเฮกซะโกนัล (hexagonal) เป็นวัฏภาคผลึกของเหลว

(ง) ไมเซลล์แบบลาเมลลาร์ที่เป็นวัฏภาคผลึกของเหลว

สารลดแรงตึงผิวที่ละลายอยู่ในน้ำจะมีพฤติกรรมต่างๆ ขึ้นอยู่กับช่วงความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวนั้น เมื่อสารลดแรงตึงผิวความเข้มข้นต่ำๆ การฟอร์มเป็นไมเซลล์ยังไม่เกิดขึ้นเนื่องจากโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวมีจำนวนน้อย เมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นจำนวนโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวในสารละลายก็จะเพิ่มขึ้นด้วย และโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวก็จะเคลื่อนที่เข้าใกล้กันได้มากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวในสารละลายเพิ่มขึ้นเพียงพอสำหรับการเกิดเป็นไมเซลล์ ส่วนที่มีขั้วของสารลดแรงตึงผิวแต่ละโมเลกุลก็จะเกิดการผลักกัน ในขณะที่ส่วนที่ไม่มีขั้วในแต่ละโมเลกุลจะเกิดการดึงดูดมาใกล้กันด้วยแรงไดโพลและเกิดการละลายซึ่งกันและกันได้ ทำให้เกิดการฟอร์มเป็นไมเซลล์ขึ้น ความเข้มข้นนี้เรียกว่าความเข้มข้นวิกฤติของไมเซลล์ (critical micelle concentration หรือ CMC) เมื่อสาร

ละลายมีไมเซลล์เกิดขึ้นสมบัติของสารละลายจะเปลี่ยนไป เช่นแรงตึงผิว ,ค่าการนำไฟฟ้า และความหนาแน่น เป็นต้น ซึ่งการเปลี่ยนสมบัติดังกล่าวบริเวณCMC แสดงได้ดังรูป 7



รูป 7 การเปลี่ยนสมบัติของสารละลายโซเดียมโดเดคิลซัลเฟตบริเวณCMC[5]

ในการเตรียมไมโครอิมัลชันจะต้องเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวให้เหมาะสม ต้องคำนึงถึงสมบัติและปริมาณที่ใช้ให้เหมาะสม เพื่อให้ไมโครอิมัลชันนั้นคงสภาพอยู่ได้นาน สำหรับไมโครอิมัลชันชนิด O/W ฟิล์มที่อยู่รอบๆ หยดน้ำมันที่เกิดจากไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิวจะมีประจุไฟฟ้า ดังนั้นปริมาณของกลุ่มที่มีประจุจะต้องมากพอเพื่อให้เกิดการผลักกันของหยดน้ำมันที่ถูกห่อหุ้มไว้ และส่วนที่ไม่ชอบน้ำของโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวก็จะต้องจับกันด้วยแรงที่มากพอเพื่อทำให้ฟิล์มเกิดความแข็งแรง ซึ่งหากส่วนที่ไม่ชอบน้ำเป็นแบบสายโซ่ตรงอิ่มตัว(saturated straight chain) จะทำให้ฟิล์มที่ได้แข็งแรงและไมโครอิมัลชันจะคงตัวได้ดี นอกจากนี้การละลายของสารลดแรงตึงผิวก็มีผลต่อความคงตัวของอิมัลชัน โดยสารลดแรงตึงผิวที่ดีควรจะละลายได้ทั้งในน้ำและน้ำมันอย่างสมดุลกัน ซึ่งหากละลายในน้ำได้มากเกินไปจะทำให้เกิดไมเซลล์ในน้ำได้ดี ดังนั้นจะไม่มีฟิล์มห่อหุ้ม รอบหยดน้ำมันทำให้หยดน้ำมันรวมตัวกันและเกิดการแยกชั้นขึ้น นอกจากนี้ถ้าสารลดแรงตึงผิวละลายได้ในน้ำและน้ำมันได้เท่าๆ กันก็จะทำให้เกิดไมเซลล์ในแต่ละวัฏภาคได้จึงทำให้ไม่มีฟิล์มมาหุ้มวัฏภาคภายในทำให้ไมโครอิมัลชันไม่มีความคงตัว

กรณีของไมโครอิมัลชันชนิด W/O ฟิล์มที่เกิดรอบหยดน้ำไม่จำเป็นต้องมีประจุไฟฟ้า แต่สารลดแรงตึงผิวจะต้องมีความสามารถในการลดแรงตึงผิวระหว่างผิวของน้ำและน้ำมันได้มาก อีกทั้งต้องละลายได้ดีในน้ำมันจึงจะทำให้ไมโครอิมัลชันคงสภาพอยู่ได้ดี ของผสมระหว่างเหลวสองชนิดที่ไม่ละลายซึ่งกันและกัน โดยมีสารลดแรงตึงผิวละลายอยู่จะมีค่าแรงตึงระหว่างผิวของเหลวทั้งสองชนิดนั้นลดลง โดยจะมีค่าอยู่ระหว่างแรงตึงผิวของของเหลวทั้งสอง โดยเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวต่ำๆ ค่าแรงตึงผิวของระบบจะลดลงอย่างรวดเร็วจนเกือบเป็นเส้นตรง จากนั้นเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นการลดลงของแรงตึงผิวจะค่อยๆ ลดลงอย่างช้าๆ มีลักษณะเป็นเส้นโค้งพาราโบลา แสดงว่าพื้นที่ผิวส่วนใหญ่ของหยดของเหลวมีโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวกระจายอยู่ และในที่สุดเมื่อถึงจุดอิ่มตัวที่ผิวของหยดของเหลวได้ดูดซับสารลดแรงตึงผิวอยู่ที่ผิวอย่างสมดุลและมีความหนาแน่นเท่ากับหนึ่งโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวทำให้แรงตึงผิวจะมีค่าประมาณคงที่

(ข) อิทธิพลของอุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญปัจจัยหนึ่ง ที่มีผลต่อความคงตัวของไมโครอิมัลชัน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้แรงตึงผิวระหว่างของเหลวทั้งสองชนิดเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้จะมีความดันไอเพิ่มสูงขึ้นและโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวสามารถหลุดออกไปจากหยดของไมโครอิมัลชันไปอยู่ที่ผิวของสารละลายได้ ดังนั้นจึงทำให้หยดเล็ก ๆ ของหยดน้ำมันเกิดการรวมตัวกันได้เร็วเกิดเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นจึงทำให้ความคงตัวลดลง Smoluchowski[6] ได้แสดงอัตราการรวมตัวกันของอนุภาคเล็กๆ ดังนี้

$$-\frac{dn}{dt} = 4\pi Dr\, n^2 \qquad (1)$$

เมื่อ D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient)

r คือ ระยะห่างจุดศูนย์กลางของอนุภาคเมื่อการรวมตัวกันเริ่มขึ้น

n คือ จำนวนอนุภาคต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

หากสมมติว่าทุกๆ ครั้งที่อนุภาคเกิดการชนกันขึ้นจำนวนอนุภาคลดลงเนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคที่มีพลังงานระดับหนึ่งที่เรียกว่า พลังงานกีดกัน (barrier energy ,E) ทำให้ได้

$$-\frac{dn}{dt} = 4\pi Dr\, n^2 \exp(-E/kT) \qquad (2)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการ (2) ที่อุณหภูมิคงที่จะได้เป็น

$$\frac{1}{n} = 4\pi Dr\, t\, e^{-E/kT} + \text{constant} \qquad (3)$$

จากสมการของสโตกสำหรับการแพร่ (Stoke 's law of diffusion)

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \qquad (4)$$

เมื่อ a คือ รัศมีเฉลี่ยของอนุภาคทรงกลม และ η คือความหนืดของของเหลวตัวกลาง และ k คือค่าคงที่ของสโตก

หากสมมติว่าอนุภาคที่เกิดจากการรวมตัวกันเกิดขึ้นเมื่อรัศมีเป็นสองเท่าของรัศมีเฉลี่ยแต่ละอนุภาค ($r = 2a$) ดังนั้นจะได้ว่า

$$\frac{1}{n} = \frac{4\pi kT}{6\pi\eta a}\, 2at \exp(-E/kT) + \text{constant} \qquad (5)$$

หรือ

$$\frac{1}{n} = \frac{4\, kTt \exp(-E/kT)}{3\eta} + \text{constant} \qquad (6)$$

จากสมการ (6) เมื่อทำการสร้างกราฟระหว่าง 1/n กับ t ค่าความชันที่ได้จากกราฟจะมีค่าเท่ากับ $4kT \exp(-E/kT)/3\eta$ เมื่อ k,T และ η เป็นค่าคงที่ที่ทราบค่าแล้ว ดังนั้นจึงสามารถหาค่า E ได้โดยที่ค่า Eจะเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดและจำนวนอนุภาคของไมโครอิมัลชัน ถ้ากำหนดให้ V เป็นปริมาตรเฉลี่ยของแต่ละอนุภาคของไมโครอิมัลชันและมีค่าเท่ากับ V/n เมื่อ V เป็นสัดส่วนโดยปริมาตรของวัฏภาคของหยดของเหลวที่กระจายตัวอยู่

$$\frac{V}{3\eta} = 4VkT\, t.\exp(-E/kT) + \text{constant} \qquad (7)$$

ถ้าทำการดิฟเฟอเรนชิเอตสมการ (7) นี้ที่อุณหภูมิใดๆ จะทราบอัตราการรวมตัวของอนุภาคซึ่งสามารถใช้เป็นดรรชนีบ่งชี้ความคงตัวของอิมัลชันได้จากความสัมพันธ์ดังสมการต่อไปนี้

$$\frac{dV}{dT} = \frac{4VkTt\exp(-E/kT)}{3\eta} \qquad (8)$$

$$\frac{dV}{dT} = A\, .\exp(-E/kT) \qquad (9)$$

เมื่อ A คือ ค่าคงที่เรียกว่าแฟกเตอร์การชน(collision factor)

E คือ พลังงานกีดกันสำหรับการรวมตัวที่เกิดจากอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้

(ค) อิทธิพลของอิเล็กโทรไลต์

สำหรับหยดไมโครอิมัลชันที่มีประจุ (อาจเป็นได้ทั้งประจุบวกและประจุลบ) การกระจายตัวของหยดเหล่านั้นเกิดขึ้นได้เนื่องจากการผลักกันระหว่างประจุที่เหมือนกัน เมื่อเติมสารอิเล็กโทรไลต์ลงไปในระหว่างการเตรียมไมโครอิมัลชันจะทำให้อิมัลชันที่เกิดขึ้นมีความคงตัวลดลง โดยอิเล็กโทรไลต์จะไปลดแรงไฟฟ้ากีดกั้นระหว่างหยดเล็กๆ เหล่านั้น สมบัติของสารลดแรงตึงผิวที่เกาะเป็นฟิล์มล้อมรอบหยดน้ำมันนั้นจึงเปลี่ยนไป เป็นผลให้เกิดการรวมกลุ่มกันของหยดน้ำมันได้ง่าย ความคงตัวของหยดน้ำมันที่กระจายตัวอยู่ไม่ดี เกิดการแยกชั้นได้ง่าย และถ้าปริมาณของอิเล็กโทรไลต์มาก อาจทำให้เกิดการตกตะกอน(salting out) ของสารลดแรงตึงผิวบางชนิดได้มากขึ้น เนื่องมาจากการเกิดการแข่งขันการละลายของเกลือในน้ำกับสารลดแรงตึงผิวไมโครอิมัลชันจึงเกิดความไม่คงตัวได้

(ง) อิทธิพลเนื่องจากวิธีการเตรียม

ในการเตรียมไมโครอิมัลชันนั้น การเขย่าเป็นระยะๆ จะเกิดไมโครอิมัลชันได้ดีและมีความคงตัวได้ดีกว่าการเขย่าติดต่อกัน เพราะวัฏภาคภายในหรือวัฏภาคของหยดของเหลวที่กระจายตัวอยู่ แตกตัวเป็นหยดเล็กๆ โดยที่ไม่รบกวนวัฏภาคภายนอก แต่ถ้าเขย่าติดต่อกันจะเป็นการรบกวนทั้งสองวัฏภาคซึ่งจะเป็นการต้านทานการเกิดอิมัลชันแทน นอกจากนี้ขณะหยุดพักจะมีเวลาที่หยดน้ำมันจะดูดซับโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว เข้าไปอยู่ที่ผิวของหยดน้ำมันได้มากขึ้นรวมทั้งเกิดการเรียงตัวของสารลดแรงตึงผิวที่บริเวณรอบๆ ผิวของหยดน้ำแรงตึงผิวระหว่างผิวของทั้งสองวัฏภาคจึงลดลงก่อนที่หยดเล็กๆ เหล่านั้นจะกระจายตัวอีกในการเขย่าครั้งต่อไป นอกจากนี้เวลาที่ใช้ในการเขย่าผสมสารละลาย ต้องมากพอที่จะทำให้สารลดแรงตึงผิวที่อยู่ในวัฏภาคทั้งสองอยู่ในสภาพสมดุล จึงจะทำให้ไมโครอิมัลชันที่เตรียมได้มีความคงตัวมากขึ้น เนื่องจากถ้าใช้เวลาในการผสมสั้นเกินไป สารลดแรงตึงผิวอาจเกิดการเคลื่อนย้ายจากวัฏภาคหนึ่งไปยังอีกวัฏภาคหนึ่งได้ ทำให้สมบัติทางกายภาพ และความคงตัวของไมโครอิมัลชันเปลี่ยนไป

(จ) อิทธิพลของขนาดหยดไมโครอิมัลชัน[7]

ปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่ออัตราการรวมตัวกันของหยดของเหลว คือ การกระจายขนาดของหยดไมโครอิมัลชัน ตามหลักทางเทอร์โมไดนามิกส์หยดไมโครอิมัลชัน ที่มีขนาดเล็กๆ จะมีความคงตัวดี ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากอนุภาคหยดของเหลว ที่มีขนาดใหญ่จะมีพื้นที่ผิวต่อ

ปริมาตรน้อยกว่าหยดที่เล็กกว่า และนอกจากนี้ไมโครอิมัลชันที่มีการกระจายขนาดของหยดของเหลวน้อยๆ จะมีความเสถียรกว่า ไมโครอิมัลชันที่มีการกระจายของขนาดหยดของเหลวกว้าง

จากการศึกษาของ Casadoและคณะ[7] พบว่าขนาดของหยดไมโครอิมัลชันในของสารลดแรงตึงผิวจะแปรผันโดยตรงกับอัตราส่วนโดยโมลของตัวทำละลายอินทรีย์ต่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวตามสมการ (10) และรูป 8

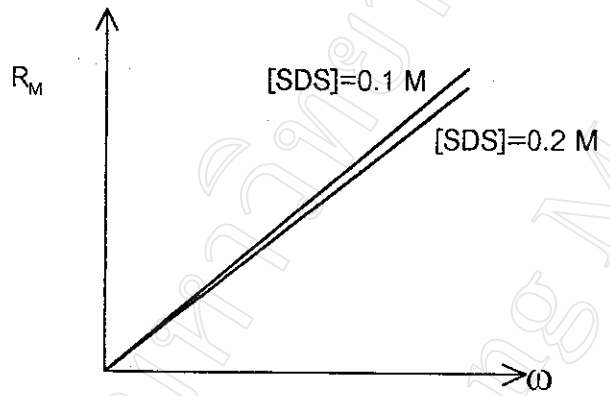
$$R_M = 3S_M\alpha_s\omega \qquad (10)$$

เมื่อ R_M คือ รัศมีของหยดไมโครอิมัลชัน

S_M คือ ปริมาตรของน้ำมันในหยดอนุภาค

α_s คือ อัตราส่วนของจำนวนโมเลกุล SDS ต่อพื้นที่ผิวทั้งหมดของหยดตัวทำละลายอินทรีย์

ω คือ อัตราส่วนของความเข้มข้นตัวทำละลายอินทรีย์ต่อความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิว



รูป 8 ลักษณะความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีของหยดไมโครอิมัลชัน (R_M) และค่า ω ที่ความเข้มข้นต่างๆ ของ SDS

จากรูป 8 จะเห็นว่าเมื่ออัตราส่วนของตัวทำละลายอินทรีย์ต่อสารลดแรงตึงผิวมีค่ามากขึ้น ขนาดของหยดไมโครอิมัลชันก็จะใหญ่มากขึ้น และจะมีสัดส่วนของปริมาตรของเหลวที่กระจายตัวอยู่เพิ่มมากขึ้นด้วย ดังนั้นเมื่อหยดของเหลวใหญ่ขึ้นก็จะมีจำนวนโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวมาเกาะเพิ่มขึ้นด้วย แต่จากการศึกษาพบว่าที่อัตราส่วน ω หนึ่งๆ ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวขึ้นอีกก็ไม่ได้มีผลต่อขนาดของหยดของเหลว โดยที่จะมีขนาดหยดใกล้เคียงกัน และมีจำนวนโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่มาเกาะใกล้เคียงกันด้วย

(ฉ) อิทธิพลของ pH ในระบบของไมโครอิมัลชัน

การเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลายมีผลต่อความคงตัวของไมโครอิมัลชัน เนื่องจาก pH มีผลต่อสารลดแรงตึงผิวที่ใช้โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับสารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุ ในการเตรียมอิมัลชันโดยเลือกสารลดแรงตึงผิวชนิดนอนไอออนิก pH ของสารละลายจะไม่มีผลมากนัก ในกรณีที่ใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไอออนลบสภาพของการลดแรงตึวผิวจะเกิดเนื่องจากไอออนลบของสารลดแรงตึงผิวนี้ ซึ่งจะทำหน้าที่ได้ดีที่ช่วง pH สูงๆ ส่วนสารลดแรงตึงผิวชนิดไอออนบวกซึ่งสภาพของการลดแรงตึวผิวจะเกิดเนื่องจากไอออนบวกของสารลดแรงตึงผิวนี้ ซึ่งจะทำหน้าที่ได้ดีเมื่ออยู่ในสารละลายที่มี pH ต่ำๆ ดังนั้นการเลือกสภาพ pH ของสารละลายจึงมีผลต่อการเตรียมไมโครอิมัลชัน โดยการเปลี่ยนแปลง pH หรือการเตรียมอิมัลชันในสภาพที่มี pH ไม่เหมาะสมจะทำให้ขนาดของหยดและความหนืดของอิมัลชันเปลี่ยนไปซึ่งมีผลทำให้ความคงตัวของไมโครอิมัลชันเปลี่ยนไปด้วย

1.1.4 การทดสอบความคงตัวของไมโครอิมัลชันชนิด O/W

(ก) การทดสอบจากสมบัติทางไฟฟ้า[8]

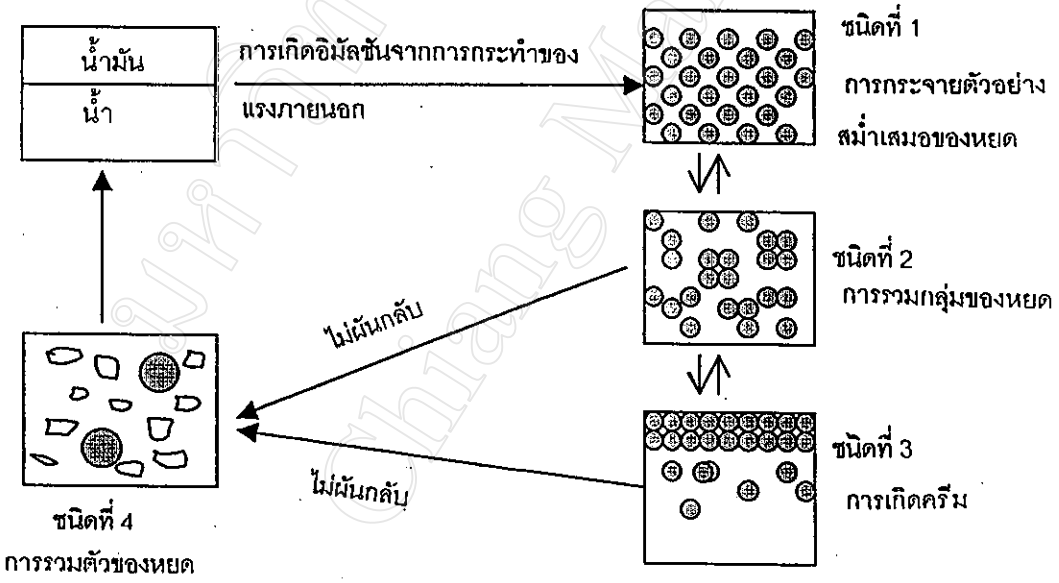
ไมโครอิมัลชันที่เตรียมโดยใช้สารลดแรงตึงผิวแบบมีประจุ สามารถนำไฟฟ้าได้ ดังนั้นในการตรวจวัดความคงตัวของไมโครอิมัลชัน สามารถทำได้โดยการวัดค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) หรือศักย์ซีตา (zeta potential) ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าของอนุภาคที่มีประจุที่ผิวของอนุภาคในแนวเฉือนระหว่างอนุภาคกับสารละลายที่อยู่รอบๆ เมื่ออนุภาคและสารละลายนั้นอยู่ในแนวเดียวกัน การวัดค่าการนำไฟฟ้าสามารถนำมาใช้ประเมินสภาพความคงตัวของไมโครอิมัลชันในระยะสั้นได้ภายหลังการเตรียม ไมโครอิมัลชันชนิด O/W วัฏภาคน้ำมันที่อยู่ภายในหยดไม่มีส่วนในการนำไฟฟ้า จึงทำให้ระบบมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำในตอนเริ่มต้น แต่เมื่อไมโครอิมัลชันเริ่มแยกตัว จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ความคงตัวของไมโครอิมัลชันจึงสามารถจะประเมินได้จากค่าการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกันเมื่อเวลาเปลี่ยนไปได้ ในการเตรียมไมโครอิมัลชัน ถ้าพิจารณาถึงความเข้มข้นของวัฏภาคภายใน (น้ำมัน) จะพบว่า ค่าการนำไฟฟ้าจะมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อความเข้มข้นของวัฏภาคภายในเพิ่มขึ้น

(ข) การวัดขนาดและการกระจายของหยดไมโครอิมัลชัน

ในการเตรียมไมโครอิมัลชันอาจได้หยดขนาดใหญ่หรือเล็กขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมอาทิเช่น การคน การเขย่า การผสม ลำดับการผสม ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว เวลาการเขย่า เป็นต้น ซึ่งขนาดของหยดไมโครอิมัลชันที่เตรียมได้มีผลต่อความคงตัวของไมโครอิมัลชันด้วย อิมัลชันที่มีขนาดของหยดเล็ก และสม่ำเสมอจะสามารถคงตัวอยู่ได้นาน เนื่องจาก

ถ้าขนาดของหยดไมโครอิมัลชันใหญ่เนื่องจากเฟสภายในมีความเข้มข้นมาก จะทำให้เกิดการรวมตัวและแยกตัวได้ง่าย สำหรับไมโครอิมัลชัน ซึ่งมีขนาด 10-200 นาโนเมตร จะมีลักษณะโปร่งใส การวัดขนาดหยดไมโครอิมัลชันและการกระจายขนาดของหยดไมโครอิมัลชันอาจทำได้ เช่น การส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์ที่มีสเกลติดอยู่ การวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหาขนาดหยดไมโครอิมัลชันโดยอาศัยกฎของสโตก และการวัดค่าคงที่การกระเจิงแสง เป็นต้น

นอกจากนี้การวัดขนาดไมโครอิมัลชันภายหลังจากการเตรียมก็จะช่วยบ่งบอกสภาพความคงตัวของไมโครอิมัลชันได้ด้วย เนื่องจากไมโครอิมัลชันจะมีการเปลี่ยนแปลงขนาดและการกระจายขนาดของหยดไมโครอิมัลชันไปในทิศทางที่ใหญ่ขึ้นกว่าเดิมภายหลังการเก็บไว้เป็นระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งจะแสดงถึงความไม่คงสภาพที่เกิดขึ้นกับไมโครอิมัลชัน เพราะหยดไมโครอิมัลชันขนาดเล็กๆ เหล่านั้นเกิดการแยกตัวออกจากสารลดแรงตึงผิว และเกิดการรวมตัวกันของหยดเล็ก ๆ เหล่านั้น เกิดความไม่คงสภาพแบบต่างๆ ได้แก่ การรวมกลุ่ม (flocculation) การเกิดครีม (creaming) หรืออาจเกิดการรวมตัว (coalescence) ดังแสดงในรูป 9



รูป 9 แผนภูมิการเปลี่ยนแปลงความคงตัวทางกายภาพของไมโครอิมัลชัน

(ค) การวัดความหนืด [9]

ในกรณีของไมโครอิมัลชันชนิด O/W เมื่อเตรียมขึ้นใหม่ๆ จะเกิดการรวมกลุ่มขึ้นทำให้ระบบมีความหนืดเพิ่มขึ้น ต่อมาเมื่อทิ้งไว้ระยะเวลาหนึ่งขนาดของหยดไมโครอิมัลชันจะใหญ่ขึ้น ทำให้ความหนืดลดลง ดังนั้นการวัดความหนืดที่เปลี่ยนไปของไมโครอิมัลชันสามารถจะใช้อธิบายและทำนายความคงสภาพของไมโครอิมัลชันได้ด้วย กล่าวคือ เมื่อตั้งไมโครอิมัลชันทิ้งไว้ความหนืดจะลดลงตามเวลา ได้แก่ วิธีการตรวจสอบดังกล่าวข้างต้น นอกจากนี้แล้ว ในการตรวจสอบความคงตัวของอิมัลชันโดยละเอียดในระหว่างการทดลองอาจทำได้โดยการนำไมโครอิมัลชันที่เตรียมได้ไปทดสอบการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติอื่นๆ เป็นต้นว่า สังเกตการแยกชั้น การสะท้อนแสง ส่วนประกอบทางเคมีของสาร ฯลฯ

1.2 ระบบสมดุลทางเคมี

โดยทั่วไป การศึกษาถึงระบบสมดุลทางเคมีทำได้โดยการพิจารณาตามกฎเกณฑ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งสมดุลจะเกิดเมื่อ $\Delta G = 0$ และสำหรับการพิจารณาทางจลนเคมีสมดุลจะพบว่าเกิดเมื่อ $k_f = k_r$ เมื่อ k_f และ k_r เป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ตามลำดับ โดยทั่วไปสมดุลต่างๆ ที่เกิดขึ้นอาจแบ่งเป็นประเภทได้ดังนี้

สมดุลระหว่างวัฏภาค (phase equilibria) เป็นสมดุลของสารใดๆ ที่มีการเปลี่ยนสถานะซึ่งการที่สารจะอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งนั้น ย่อมขึ้นกับสภาวะของระบบความดันและอุณหภูมิเป็นต้น สารที่อยู่ในแต่ละสถานะสามารถเปลี่ยนไปมาระหว่างกันได้ เมื่ออยู่ในสภาวะที่เหมาะสมหรือสภาวะสมดุล โดยทั่วไปสมดุลระหว่างวัฏภาคของสารใดๆ มักจะแสดงโดยแผนภาพวัฏภาค (phase diagram)

สมดุลการละลาย (solubility equilibria) เป็นสมดุลที่เกี่ยวข้องกับการละลายของสาร ได้แก่ การละลายของเกลือบางชนิด เกลือแต่ละชนิดจะละลายได้มากหรือน้อยขึ้นกับชนิดของเกลือ ตัวทำละลาย และสภาวะของการละลาย (เช่น อุณหภูมิขณะละลาย สภาวะการเกิดไอออน เป็นต้น) สำหรับเกลือที่ละลายน้ำได้น้อยเมื่อละลายในน้ำจะแตกตัวเป็นไอออนและสามารถเกิดการรวมตัวของไอออนกลับเป็นเกลือได้ในบางส่วน สภาวะที่มีอัตราการแตกตัวเป็นไอออนของเกลือและอัตราการรวมตัวของไอออนเท่ากันนั้นเรียกว่า สภาวะสมดุลการละลาย และที่สภาวะนี้จะมีค่าคงที่สมดุลเรียกว่า ค่าคงที่ผลคูณการละลาย (solubility product constant, K_{sp}) เป็นตัวบอกถึงความสามารถในการละลายของเกลือในตัวกลางที่พิจารณาได้ ค่า K_{sp} ของเกลือบางชนิดแสดงไว้ในตาราง 3

ตาราง 3 ค่าคงที่ผลคูณการละลายของเกลือบางชนิด

ชนิดของเกลือ	K_{SP} ที่ 25 $^{\circ}C$
AgCl	1.0×10^{-10}
$Al(OH)_3$	2.0×10^{-33}
$BaCO_3$	5.0×10^{-9}
$CaCO_3$	1.0×10^{-8}
$CaSO_4$	2.0×10^{-4}
$MgCO_3$	2.6×10^{-5}
$PbSO_4$	2.0×10^{-8}

สมดุลกรด-เบส (acid-base equilibria) เป็นสมดุลที่เกี่ยวข้องกับการแตกตัวของกรดและเบสในน้ำ โดยการแตกตัวนั้นจะเกิดขึ้นได้มากหรือน้อยก็ขึ้นอยู่กับชนิดของกรดและเบสนั้นๆ ถ้ากรดและเบสนั้นเป็นกรดแก่และเบสแก่จะแตกตัวได้หมด ส่วนกรดอ่อนและเบสอ่อนนั้นจะแตกตัวได้ไม่หมดหรือแตกตัวได้น้อย เมื่อนำกรดอ่อนหรือเบสอ่อนละลายน้ำจะแตกตัวให้ไอออนและขณะเดียวกันก็เกิดการรวมตัวของไอออนเหล่านั้นกลับไปเป็นสารตั้งต้นได้บางส่วน สภาวะที่อัตราการแตกตัวของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนเท่ากับอัตราการรวมตัวของไอออนเหล่านั้นเป็นสภาวะสมดุล ที่สภาวะดังกล่าว สำหรับการแตกตัวของกรดอ่อนจะมีค่าคงที่สมดุลที่เรียกว่า ค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อน (acid dissociation constant , K_a) ยกตัวอย่างเช่นการแตกตัวของกระอะซิติกดังสมการ (11) ซึ่งมีค่า K_a ดังสมการ (12)

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad (11)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \qquad (12)$$

สำหรับการแตกตัวของเบสอ่อนก็เช่นเดียวกัน ความสามารถในการแตกตัวของเบสอ่อนหาได้จากค่าคงที่การแตกตัวของเบสอ่อน (basic dissociation constant , K_b) ตัวอย่างเช่นการแตกตัวของแอมโมเนียดังสมการ (13) ที่มีค่า K_b ดังสมการ (14)

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad (13)$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad (14)$$

สมดุลเคมี (chemical equilibria) เป็นสภาวะสมดุลของการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สามารถเกิดการผันกลับไปมาระหว่างสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ โดยตอนเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาจะมีแต่สารตั้งต้นเท่านั้น เมื่อสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ โดยสารผลิตภัณฑ์เหล่านั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับไปเป็นสารตั้งต้นได้ สภาวะที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ และอัตราการเกิดปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์กลับไปเป็นสารตั้งต้นมีค่าเท่ากัน สภาวะนั้นเรียกว่า สภาวะสมดุล และค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับสมดุลนั้นเรียกว่าค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant , K_{eq})

สมดุลการกระจาย (distribution equilibria) เมื่อพิจารณาถึงสารที่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายสองชนิดที่ไม่ละลายซึ่งกันและกัน ความสามารถในการกระจายของสารนั้นเข้าไปในตัวทำละลายแต่ชนิดแตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น ในการสกัดตัวถูกละลายในตัวทำละลายชนิดหนึ่งด้วยตัวทำละลายอีกชนิดหนึ่งที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน พบว่าในตอนเริ่มต้นหลังการเขย่าตัวถูกละลายจะกระจายไปมาระหว่างตัวทำละลายทั้งสอง เมื่อเวลาผ่านไปจนถึงจุดๆ หนึ่งที่ปริมาณของตัวถูกละลายที่กระจายอยู่ในตัวทำละลายทั้งสองมีสัดส่วนคงที่ สภาวะนี้เป็นสภาวะที่เกิดสมดุลการกระจายของสารในตัวทำละลายทั้งสอง และค่าคงที่สมดุลที่เกี่ยวข้องเรียกว่า ค่าคงที่สมดุลการกระจาย (distribution Constant, K_D)

1.2.1 สมดุลเคมีและค่าคงที่สมดุล [9]

ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่ ภายใต้ระบบที่ทำการศึกษาก่อนเกิดปฏิกิริยาระบบจะมี แต่สารตั้งต้นเท่านั้น โดยที่สารผลิตภัณฑ์ยังไม่เกิดขึ้น ต่อมาเมื่อเริ่มเกิดปฏิกิริยา สารตั้งต้นจะทำปฏิกิริยาเคมีกัน ทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์ขึ้นมา ดังนั้นเมื่อปฏิกิริยาเริ่มเกิดขึ้นความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะเริ่มลดลงเรื่อยๆ ขณะเดียวกันนั้นความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ก็จะเพิ่มสูงขึ้น ในการดำเนินไปของปฏิกิริยานั้นเมื่อสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันแล้วเกิดสารผลิตภัณฑ์ขึ้น (ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า) สารผลิตภัณฑ์บางชนิดอาจจะเกิดปฏิกิริยากันเองแล้วกลับไปเป็นสารตั้งต้นแบบเดิมได้ (ปฏิกิริยาย้อนกลับ) ในช่วงต้นๆ ของปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าสูง ทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงอย่างรวดเร็ว เมื่อเวลาผ่านไปอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลง จนกระทั่งถึงสภาวะหนึ่งที่องค์ประกอบหรือความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอีกต่อไป ซึ่งสภาวะนี้ระบบจะอยู่ในสภาวะสมดุล หรือเรียกอีก

อย่างหนึ่งว่าสมดุลเคมี ที่สภาวะนี้ถึงแม้ว่าองค์ประกอบของสารต่างๆ ในปฏิกิริยาจะไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่ระบบไม่ได้มีการหยุดนิ่ง นั่นคือที่สภาวะสมดุลนี้การเกิดปฏิกิริยาก็ยังคงดำเนินต่อไป แต่อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะเท่ากับอัตราเร็วของปฏิกิริยาย้อนกลับ การเกิดสมดุลในลักษณะเช่นนี้จึงเรียกว่าเป็น สมดุลไดนามิก(dynamic equilibrium)

จากการศึกษาของ Guldberg และ Waage[10] นักเคมีชาวนอร์เวย์ ทำให้ได้พบกฎของแมสแอกชัน (law of mass action) ที่แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างสารที่อยู่ในสภาวะสมดุลกับค่าคงที่สมดุล เมื่อระบบใดๆ ก็ตามเมื่ออยู่ในสภาวะสมดุล ความเข้มของสารทุกสาร (ทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์) ไม่ว่าจะมีค่าเท่าใดก็ตามจะต้องเป็นไปตามนิพจน์แมสแอกชัน (mass action expression) และมีค่าคงที่ โดยนิพจน์นี้จะเป็นอัตราส่วนระหว่างผลคูณของความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดที่เกิดขึ้น ยกกำลังด้วยสัมประสิทธิ์บอกจำนวนโม ลของผลิตภัณฑ์นั้นๆ กับ ผลคูณของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เหลือ ยกกำลังด้วยสัมประสิทธิ์บอกจำนวนโมลของสารตั้งต้นนั้นๆ ที่สภาวะสมดุล ค่าคงที่สมดุลนี้จะมีค่าคงที่เสมอที่อุณหภูมิหนึ่งๆ และเรียกค่าคงที่นี้ว่า ค่าคงที่สมดุล (K_{eq}) ซึ่งค่าคงที่นี้เป็นค่าคงที่เฉพาะของแต่ละปฏิกิริยาและจะเปลี่ยนแปลงเมื่ออุณหภูมิของระบบมีการเปลี่ยนแปลงเท่านั้น การเขียนสมการค่าของปฏิกิริยาใดก็ตาม ให้เขียนตามสมการดุลแล้วเท่านั้น ส่วนกลไกของปฏิกิริยาจะเป็นอย่างไร หรือมีจำนวนกี่ขั้นตอน จะไม่นำมาเกี่ยวข้องด้วย

โดยทั่วไปปฏิกิริยาเคมีเมื่ออยู่ในสภาวะสมดุลจะเป็นไปดังสมการนี้

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad (15)$$

โดยที่ a,b,c,d เป็นสัมประสิทธิ์บอกจำนวนโมลของสาร A,B,C,D ตามลำดับและเมื่อเขียนสมการแสดงกฎแมสแอกชันที่สภาวะสมดุลจะได้

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (16)$$

เมื่อ K_c เป็นค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาข้างต้น ที่หาค่าได้จาก [A] , [B] , [C] และ [D] ซึ่งเป็นความเข้มข้นของสาร A , B , C และ D ตามลำดับ ในหน่วย mol dm^{-3}

สำหรับระบบที่สารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์อยู่ในรูปของก๊าซ สมการค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาจะเขียนได้เป็น

$$K_p = \frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b} \quad (17)$$

เมื่อ K_p เป็นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (เมื่อความเข้มข้นของสารอยู่ในรูปความดันย่อย)ที่หาได้จาก P_A , P_B , P_C และ P_D ซึ่งเป็นความดันย่อยของก๊าซ A, B, C และ D ตามลำดับ จากกฎของก๊าซสมบูรณ์ (PV = nRT) ความดันย่อยของก๊าซ A หาได้จาก

$$P_A = [A]RT \quad (18)$$

เมื่อ P เป็นความดันของก๊าซ (Nm^{-2})

R เป็นค่าคงที่ของก๊าซอุดมคติ (ideal gas constant 8.314 $J\ mol^{-1}K^{-1}$)

T เป็นอุณหภูมิสมบูรณ์ (K)

ดังนั้น กรณีของก๊าซ B, C , D ก็จะเขียนได้เป็น

$$P_B = [B]RT \quad (19)$$

$$P_C = [C]RT \quad (20)$$

$$P_D = [D]RT \quad (21)$$

เมื่อแทนค่าความดันย่อยของก๊าซต่างๆเหล่านี้ลงในสมการ (17) จะได้ว่า

$$K_p = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} RT^{(c+d-a-b)} \quad (22)$$

$$K_p = K_cRT^{\Delta n} \quad (23)$$

เมื่อ K_p เป็นค่าคงที่สมดุล (เมื่อความเข้มข้นของสารอยู่ในรูปของความดันย่อย)

K_c เป็นค่าคงที่สมดุล (เมื่อความเข้มข้นของสารอยู่ในหน่วย $moldm^{-3}$)

Δn ผลต่างระหว่างจำนวนโมลรวมของก๊าซผลิตภัณฑ์กับก๊าซสารตั้งต้น

สมการ (23) เป็นสมการอย่างง่ายที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ K_p และ K_c สำหรับก๊าซอุดมคติ แต่สำหรับก๊าซจริงทั่วๆ ไป สมการนี้ก็ยังอาจอนุโลมให้ใช้ได้เช่นกัน

ในการพิจารณาระบบทางเทอร์โมไดนามิกส์ ปฏิกิริยาใดๆก็ตามที่สามารถเกิดขึ้นเองได้ พบว่าจะมีการลดลงของพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibb's free energy; G) หรือมี $\Delta G < 0$

ในกรณีที่ระบบนั้นอยู่ในสภาวะสมดุล การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์มีค่าเท่ากับศูนย์ ($\Delta G=0$) ดังนั้นจากความสัมพันธ์ระหว่างสมดุลเคมีและพลังงานอิสระของกิบส์ในปฏิกิริยาใดๆ

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln K \qquad (24)$$

เมื่อ ΔG^0 เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ ณ สภาวะมาตรฐาน

K เป็นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา(K_c หรือ K_p)

สำหรับปฏิกิริยาที่อยู่ในสภาวะสมดุล เมื่อ $\Delta G = 0$ ดังนั้นจากสมการ (24) สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมดุลเคมีและพลังงานอิสระของกิบส์ที่สภาวะสมดุลได้ดังนี้

$$\Delta G^0 = -RT\ln K \qquad (25)$$

ดังนั้นจากสมการนี้เมื่อทราบค่า ΔG^0 ก็จะสามารถหาค่า K ได้ ซึ่งค่าคงที่นี้นิยมเรียกว่า ค่าคงที่สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic equilibrium constant)

จากหลักของเลอชาเตอลิเยร์[11] เกี่ยวกับสมดุลเคมีที่ว่า เมื่อระบบใดๆ ก็ตามอยู่ในสภาวะสมดุล ได้รับอิทธิพลจากภายนอกจนทำให้ต้องเสียสมดุลนั้นไป ระบบจะพยายามปรับเพื่อให้เข้าสู่สมดุลอีกครั้งหนึ่ง โดยการปรับตัวของระบบหรือปฏิกิริยานั้นจะมีทิศทางการเปลี่ยนแปลงไปในลักษณะที่จะลดอิทธิพลจากภายนอกที่เข้ามารบกวนสมดุล ทั้งนี้เพื่อรักษาไว้ซึ่งสมดุลให้มากที่สุด อิทธิพลจากภายนอกที่มีผลต่อสมดุลเคมีที่สำคัญ เช่น ความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความดัน ปริมาตร ฯลฯ ซึ่งหลักของเลอ ชาเตอลิเยร์นี้มีความสำคัญ และเป็นประโยชน์มากเกี่ยวกับการเลือกสภาวะของปฏิกิริยา เช่นควรใช้อุณหภูมิสูงหรือต่ำ หรือความดันสูงหรือต่ำเพียงใด เป็นต้น

การเปลี่ยนแปลงไปของความเข้มข้นของทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์เป็นสาเหตุทำให้สมดุลของระบบเปลี่ยนไป เมื่อพิจารณาสมการแสดงปฏิกิริยาเคมีทั่วไปดังสมการ 15 คือ

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

และจากสมการที่แสดงกฎของแมสแอกชันดังสมการ (16) คือ

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเปลี่ยนแปลงไปอาจจะใช้ทฤษฎีจลน์ ในการอธิบายถึงอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่มีต่ออัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา โดยที่ในสภาวะสมดุล

นั้น อัตราเร็วของปฏิกิริยาจากซ้ายไปขวา และจากขวาไปซ้าย จะมีค่าเท่ากัน ซึ่งถ้าหากมีการเพิ่มหรือลดความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาก็จะมีการเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามไปด้วย ตามหลักการของเลอชาเตอลิเยร์พบว่าถ้ารบกวนสมดุลของระบบโดยการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้น จะทำให้ค่าคงที่สมดุลเคมีเปลี่ยนดังนี้

$$K > \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \qquad (26)$$

โดยที่ทิศทางของการปรับตัวเข้าสู่สมดุลเคมีใหม่ จะเป็นไปในทิศทางที่จะลดปริมาณของสารตั้งต้นที่เพิ่มเข้ามา ดังนั้นอัตราเร็วของปฏิกิริยาจากซ้ายไปขวาก็จะเพิ่มขึ้น กระบวนการสมดุลที่เกิดการเปลี่ยนแปลงไปนี้จะเกิดขึ้นเพียงชั่วขณะหนึ่ง เมื่อสารตั้งต้นลดลงและได้สารผลิตภัณฑ์มากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่าน้อยลงจนถึงจุดๆ หนึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับมีค่าเท่ากัน ปฏิกิริยาก็จะเข้าสู่สภาพสมดุลใหม่

ในทางตรงข้ามถ้ามีการลดความเข้มข้นของสารตั้งต้น ระบบก็จะปรับตัวเพื่อจะเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้น

$$K < \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \qquad (27)$$

นั่นคืออัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับจะมีค่ามากกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า จนกระทั่งอัตราส่วนของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ตามนิพจน์แมสแอกชันมีค่าเท่ากับค่าคงที่สมดุลเคมีอันใหม่ ซึ่งก็หมายถึงว่าปฏิกิริยาจะเปลี่ยนแปลงจากขวาไปซ้ายนั่นเอง

ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีหนึ่งๆ ที่สภาวะสมดุลจะพบว่าค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาจะมีค่าคงที่เสมอเมื่ออุณหภูมิของระบบคงที่เช่น ในการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นถึงแม้ปฏิกิริยาจะเกิดการเปลี่ยนแปลง แต่ค่าคงที่ของสมดุลก็ยังมีค่าเท่าเดิมเสมอ แต่ในการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของระบบนอกจากจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสมดุลเคมีแล้วยังทำให้ค่าคงที่ของสมดุลมีค่าเปลี่ยนแปลงด้วย ดังสมการ (28) ที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุล (K) กับอุณหภูมิ (T) ดังนี้

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \qquad (28)$$

จากความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (29)$$

เมื่อแทนค่า ΔG^0 จากสมการ (28) ลงในสมการ (29) จะได้ว่า

$$\ln K = \frac{(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{RT} = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (30)$$

เมื่อกำหนดให้ K_1 และ K_2 เป็นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ T_1และ T_2 ตามลำดับ จากสมการ (30) จะได้ว่า

$$\ln K_1 = \frac{-\Delta H^0_{T1}}{RT_1} + \frac{\Delta S^0_{T1}}{R} \quad (31)$$

$$\ln K_2 = \frac{-\Delta H^0_{T2}}{RT_2} + \frac{\Delta S^0_{T2}}{R} \quad (32)$$

ค่า ΔH^0 และ ΔS^0 เป็นค่าที่ขึ้นกับอุณหภูมิ แต่ในช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา (อุณหภูมิจาก T_1 เปลี่ยนไปเป็น T_2) เปลี่ยนแปลงไปไม่มากนักสามารถประมาณได้ว่า ΔH^0 และ ΔS^0 ไม่เปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมินี้ ดังนั้นความสัมพันธ์ของสมการ (31) และ(32) จะพบว่า

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad (33)$$

จากสมการ (33) พบว่าถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน($\Delta H^0 < 0$) เมื่อรบกวนระบบด้วยการเพิ่มอุณหภูมิของระบบ จากสมการจะเห็นได้ว่าค่า ln (K_2/K_1) เป็นค่าติดลบนั่นคือ K_1 มีค่ามากกว่า K_2 แสดงว่าที่อุณหภูมิต่ำอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะมากกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า และนอกจากนี้ยังสามารถอธิบายได้ว่าในปฏิกิริยาคายความร้อนนั้น ความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเปรียบเสมือนเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาด้วย ดังนั้นตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ ระบบจะพยายามลดความร้อนที่เกิดขึ้นในระบบ โดยนำความร้อนไปใช้ในการทำให้ปฏิกิริยาเกิดย้อนกลับ ดังนั้นสำหรับปฏิกิริยาคายความร้อนเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ระบบจะทำให้ค่าคงที่สมดุลลดลง และทำให้ตำแหน่งของสมดุลใหม่เลื่อนไปทางซ้ายมือ ในทางตรงข้าม ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ($\Delta H^0 > 0$) เมื่อรบกวนระบบด้วยการเพิ่มอุณหภูมิของระบบ จากสมการจะเห็นได้ว่าค่า ln (K_2/K_1) เป็นค่าบวกแสดงว่าค่า K_2 มีค่ามากกว่าค่า K_1 แสดงว่าที่อุณหภูมิสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะมากกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่า และนอกจากนี้ยังสามารถอธิบายได้ว่าในปฏิกิริยาดูดความร้อนนั้นความร้อนที่ระบบได้รับเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิเสมือนเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาด้วย ดังนั้นตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ ระบบจะพยายามลดความร้อนที่เพิ่มเข้ามา โดยการ

ทำให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้ามากขึ้น ดังนั้นสำหรับปฏิกิริยาดูดความร้อนถ้าเพิ่มอุณหภูมิแก่ระบบ จะทำให้ค่าคงที่สมดุลมีค่าเพิ่มขึ้น และทำให้ตำแหน่งของสมดุลใหม่เลื่อนไปทางขวามือ

ที่อุณหภูมิคงที่การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบ ทำให้ความดันภายในระบบเปลี่ยนไป สำหรับกรณีที่ระบบอยู่ในสภาพของแข็งหรือของเหลวนั้น การเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดันจะมีผลกระทบต่อสมดุลเคมีน้อยมาก หรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลยเพราะปริมาตรของของแข็งหรือของเหลวจะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก แม้ระบบจะมีปริมาตรและความดันเปลี่ยนไปเท่าใดก็ตาม

สำหรับระบบที่อยู่ในสภาพก๊าซ การเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดันจะมีผลกระทบมาก กล่าวคือ ตามกฎของบอยล์ ความดันจะแปรผกผันกับปริมาตรที่อุณหภูมิคงที่ ดังนั้นหากระบบที่มีการลดปริมาตร ความดันของระบบก็จะเพิ่มมากขึ้น ตามหลักของเลอชาเตอลิ-เยร์ระบบก็จะพยายามลดความดันที่เพิ่มเข้ามา ตัวอย่างเช่นถ้าพิจารณาปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับก๊าซดังนี้คือ

$$A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons 2\,C(g) \qquad (34)$$

จากปฏิกิริยาพบว่าสารตั้งต้น A 1 โมล ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น B 3 โมล แล้วได้สารผลิตภัณฑ์ C 2 โมล ซึ่งก๊าซใดๆ จำนวน 1 โมลจะมีปริมาตรเท่ากัน และการเกิดก๊าซ C จึงทำให้จำนวนโมลของก๊าซในระบบลดลง หรือความดันลดลงนั่นเอง ดังนั้นจะเห็นได้ว่าในระบบการเกิดปฏิกิริยาใดๆ ที่สารตั้งต้นเป็นก๊าซถ้ารบกวนสมดุลของระบบโดยการลดปริมาตรของภาชนะ (หรือเพิ่มความดันภายนอก) จะทำให้ความดันของระบบเพิ่มขึ้น ดังนั้นตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ ระบบจะลดความดันที่เพิ่มเข้ามานี้โดยทำให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้ามากขึ้น เพราะว่าการเกิดผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นจะทำให้ความดันของระบบลดลง จนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุลอันใหม่อิทธิพลจากการลดปริมาตรนี้จะทำให้ตำแหน่งของสมดุลเปลี่ยนไป โดยจะเลื่อนไปทางขวามือ แต่ไม่มีผลต่อค่าคงที่สมดุล

ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยทำให้พลังงานต่ำสุดที่ต้องใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่า พลังงานกระตุ้น(activation energy) ของปฏิกิริยาลดลง เป็นผลให้ปฏิกิริยานั้นเกิดได้เร็วขึ้น นั่นคืออัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า และย้อนกลับเกิดได้เร็วขึ้น จึงทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็วขึ้น แต่ไม่ทำให้ตำแหน่งของสมดุลหรือค่าคงที่ของสมดุลเกิดการเปลี่ยนแปลง

ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับก๊าซ เมื่อระบบอยู่ในสภาวะสมดุลแล้ว การเติมก๊าซเฉื่อย (ก๊าซที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารอื่น) ลงไปในระบบ จะทำให้ความดันทั้งหมดภายในระบบเพิ่มขึ้น แต่ไม่ได้ทำให้ความดันย่อยของแต่ละก๊าซ หรือความเข้มข้นของก๊าซใดก๊าซหนึ่งเปลี่ยนแปลง ดังนั้นความดันที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการเติมก๊าซเฉื่อย จึงไม่มีผลต่อตำแหน่งของสภาวะสมดุล และค่าคงที่สมดุล

1.2.2 สมดุลการกระจายและค่าคงที่สมดุลการกระจาย[12]

เมื่อพิจารณาตัวถูกละลายที่สามารถละลายเข้าไปในสองวัฏภาคที่ไม่ละลายซึ่งกันและกันโดยที่ตัวถูกละลายนี้กระจายตัวได้ระหว่างวัฏภาคทั้งสอง ความสามารถในการกระจายตัวของตัวถูกละลายดังกล่าว จะขึ้นอยู่กับความสามารถในการละลายของตัวถูกละลายในแต่ละวัฏภาค ปริมาณของตัวถูกละลายที่กระจายอยู่ในวัฏภาคทั้งสองนั้น จะมีสัดส่วนคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ โดยค่าสัดส่วนคงที่นี้เรียกว่า ค่าคงที่สมดุลการกระจาย (distribution coefficient ,K_D หรือ partition coefficient ,K_p)

พิจารณาการกระจายตัวของสาร A ระหว่างวัฏภาคของน้ำ และวัฏภาคของตัวทำละลายอินทรีย์ จะสามารถเขียนสมการแสดงสมดุลการกระจาย และค่าคงที่สมดุลการกระจายได้ดังนี้

$$A(aq) \rightleftharpoons A(org) \qquad (35)$$

$$K_D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \qquad (36)$$

โดยที่ K_D เป็นค่าคงที่การกระจาย

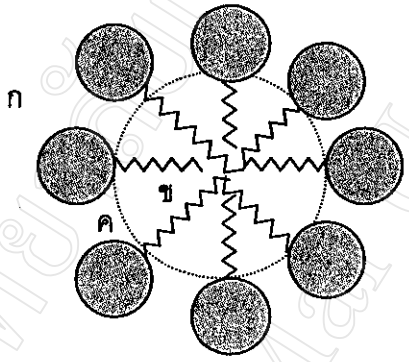
$[A]_{org}$ เป็นความเข้มข้นของตัวถูกละลายในวัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์

$[A]_{aq}$ เป็นความเข้มข้นของตัวถูกละลายในวัฏภาคน้ำ

ถ้ามีปฏิกิริยาเคมีของตัวถูกละลายเกิดขึ้นใน วัฏภาคใดวัฏภาคหนึ่ง จะไม่มีผลทำให้ค่า K_D เปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด แต่จะมีผลต่อปริมาณของตัวถูกละลายในแต่ละวัฏภาคเกิดการเปลี่ยนแปลง จนกระทั่งสัดส่วนของปริมาณของตัวถูกละลายในวัฏภาคทั้งสองเท่ากับค่า K_D เดิม ระบบก็จะเข้าสู่สภาวะสมดุลอีกครั้งหนึ่ง ดังนั้นโดยทั่วไปอาจกล่าวได้ว่าค่า K_D ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นทั้งหมดของตัวถูกละลายในสารละลาย เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีในวัฏภาคใด

วัฏภาคหนึ่งของตัวทำละลาย ค่า K_D นี้ก็ยังมีค่าคงที่ แต่ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายแต่ละวัฏภาคมีการเปลี่ยนไป ซึ่งสามารถใช้ค่า K_D นี้ไปหาค่าคงที่อื่นๆ ได้ เช่น ค่า K_{eq} ในปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในวัฏภาคใดวัฏภาคหนึ่งของตัวทำละลายได้ ในทำนองเดียวกันก็สามารถจะใช้ K_{eq} ของปฏิกิริยา มาคำนวณหาค่า K_D ของตัวถูกละลายที่กระจายตัวอยู่ระหว่างตัวทำละลายทั้งสองวัฏภาคที่ไม่ละลายซึ่งกันและกันได้เช่นกัน

Abuin และ Lissi[13] ได้ทำการศึกษาสมดุลการกระจายของไอโอดีนในไมเซลล์ของโซเดียมโดเดคิลซัลเฟต (SDS) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไอออนลบ โดยได้แยกส่วนของไมเซลล์ของ SDS ที่จะพิจารณาออกเป็น 3 ส่วนดังรูป 10 คือ ส่วนวัฏภาคน้ำ ส่วนภายในวัฏภาคเทียมไมเซลล์ และส่วนรอยต่อระหว่างวัฏภาคเทียมไมเซลล์กับวัฏภาคน้ำ



รูป 10 ลักษณะบริเวณที่เกิดการละลายของไอโอดีน (ก) ส่วนของวัฏภาคน้ำ (ข) ส่วนภายในวัฏภาคเทียมไมเซลล์ และ (ค)บริเวณรอยต่อระหว่างวัฏภาคเทียมไมเซลล์กับวัฏภาคน้ำ

จากนั้นจึงได้ศึกษาการกระจายของไอโอดีนบริเวณรอยต่อระหว่างวัฏภาคเทียมไมเซลล์กับวัฏภาคน้ำโดยการกระจายตัวของไอโอดีนที่ทำให้เกิดสมดุลการกระจายดังนี้

$$(I_2)_{aq} \rightleftharpoons (I_2)_{micellar} \qquad (37)$$

เนื่องจาก I_2 สามารถละลายได้ทั้งในวัฏภาคน้ำ และวัฏภาคภายในของไมเซลล์ ที่ประกอบด้วยส่วนที่ไม่ชอบน้ำ ในการศึกษาหาค่า K_D ของ I_2 จึงทำได้โดยการติดตามสมดุลที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่าง I_2 ในสารละลายไมเซลล์ของ SDS กับ I^- ที่เติมลงไปดังสมการ (38)

$$(I_2)_{aq} + (I^-)_{aq} \rightleftharpoons (I_3^-)_{aq} \qquad (38)$$

การหาค่า K_D ของ I_2 ในสารละลายของ SDS ทำได้โดย ในขั้นตอนแรกเป็นการศึกษาหาค่า K_{eq} ของปฏิกิริยาระหว่าง I_2 และ I^- ดังสมการ (38) จากนั้นจึงได้นำค่า K_{eq} ที่ได้ไปคำนวณหาค่า K_D ของ I_2 ในสารละลาย SDS ต่อไป ซึ่งจากสมการ (38) พบว่า

$$K_{eq} = \frac{[I_3^-]}{[I_2]_{aq}[I^-]_{eq}} \quad (39)$$

หรือ

$$K_{eq} = \frac{(x)}{(a-x)(b-x)} \quad (40)$$

เมื่อ

$$y = x/a_A \quad (41)$$

$$z = b/a_M \quad (42)$$

โดยที่ x เป็นค่าการดูดกลืนแสงของ I_3^- ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาวัดที่ความยาวคลื่น 350 nm

b เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของ I^- ที่เติมลงไปทำปฏิกิริยาในหน่วย mol dm^{-3}

a_M เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของ I_2 ในหน่วย mol dm^{-3} ที่หาค่าได้จากการไทเทรตสารละลาย I_2 กับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไธโอซัลเฟต

a_A เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นในหน่วยค่าการดูดกลืนแสงของ I_2 ที่เปลี่ยนไปเป็น I_3^- ที่ความยาวคลื่น 350 nm โดยการเติมสารละลาย I^- มากเกินพอ

เมื่อนำสมการ (41) และสมการ (42) แทนลงในสมการ (40) แล้วจัดรูปสมการใหม่จะทำให้สามารถเขียนสมการ (40) ใหม่ได้

$$\frac{y}{(1-y)a_M} = K_{eq}(z-y) \quad (43)$$

จากสมการ (43) พบว่าความชันที่ได้จากกราฟที่พล็อตระหว่างเทอม $y/(1-y)a_M$ กับเทอม (z-y) จะเป็นค่า K_{eq} ของปฏิกิริยา

ในขั้นตอนต่อไปของการหาค่า K_D ของการกระจายของ I_2 ในสารละลายไมเซลล์ของ SDS จากการพิจารณาสมการ (37) พบว่าปริมาณของ $I_2(aq)$ ที่ทำปฏิกิริยากับ $I^-(aq)$ แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็น I_3^- ดังสมการ (38) จะลดลงเมื่อเทียบกับ ในขั้นตอนแรกที่ไม่มี SDS เข้ามาเกี่ยวข้อง เนื่องจากเมื่อมี SDS เข้ามาเกี่ยวข้องในปริมาณที่เกิดไมเซลล์ขึ้น $I_2(aq)$ จะ

สามารถกระจายเข้าไปในไมเซลล์ของ SDS ได้ด้วย โดย Abuin และ Lissi [13] ได้ประมาณปริมาณของ I_2 ไมเซลล์ของ SDS ดังนี้

$$[I_2]_{micellar} = \frac{[I_2]_{micelle\ associated}}{[SDS]_M} \quad (44)$$

เมื่อ $[I_2]_{micelle\ associated}$ เป็นความเข้มข้นของไอโอดีนที่อยู่ในไมเซลล์ของ SDS โดยที่

$$[I_2]_{micelle\ associated} = [I_2]_{total} - [I_2]_{aq} - [I_3^-] \quad (45)$$

เมื่อ $[I_2]_{total}$ เป็นความเข้มข้นทั้งหมดของ I_2 ที่ใช้

$[I_2]_{aq}$ เป็นความเข้มข้นของ I_2 ที่ละลายอยู่ในวัฏภาคน้ำ

$[I_3^-]$ เป็นความเข้มข้นของ I_3^- ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาในวัฏภาคน้ำ

$[SDS]_M$ เป็นความเข้มข้นของ SDS ที่อยู่ในสารละลายไมเซลล์โดยที่

$$[SDS]_M = [SDS]_{total} - [SDS]_{CMC} \quad (46)$$

เมื่อ $[SDS]_{total}$ เป็นความเข้มข้นทั้งหมดของ SDS ที่ใช้ในการทดลอง

$[SDS]_{CMC}$ เป็นความเข้มข้นวิกฤติของไมเซลล์ในสารละลาย

จากปฏิกิริยา(37) และสมการ (44) ค่า K_D ของการกระจายของ I_2 ในไมเซลล์ของ SDS สามารถเขียนได้เป็น

$$K_D = \frac{[I_2]_{micellar}}{[I_2]_{aq}} = \frac{[I_2]_{micelle\ associated}}{[SDS]_M[I_2]_{aq}} \quad (47)$$

เมื่อนำสมการ (41) , (42) , (44) และ (45) นำไปแทนลงในสมการ (47) แล้วจัดสมการใหม่จะได้

$$\frac{(1-y')K_{eq}\,a_M}{y'} = (K_D[SDS]_M + 1)\frac{1}{(z-y')} \quad (48)$$

โดย K_{eq} เป็นค่าคงที่สมดุลของ I_2 และ I^- ที่หาค่าได้จากการทดลองในขั้นตอนแรก (เมื่อไม่มี SDS)

y' เป็นค่าที่ได้จากการทดลองเหมือนสมการ (41) แต่เป็นการทดลองในขั้นตอนที่มี SDS อยู่ในระบบด้วย

จากสมการ (48) เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง เทอม $a_M(1-y')K_{eq}/y'$ และ $1/(z-y')$ จะสามารถหาค่า K_D ของ I_2 ในสารละลายไมเซลล์ได้ดังสมการ (49)

$$K_D = \frac{(\text{Slope} - 1)}{[\text{SDS}]_M} \qquad (49)$$

1.3 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาพฤติกรรมการกระจายของ I_2 ในไมโครอิมัลชันของตัวทำละลายอินทรีย์ในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิวอยู่ด้วย โดยตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้คือ เฮปเทน ส่วนสารลดแรงตึงผิวคือ โซเดียมโดเดคิลซัลเฟต(SDS) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไอออนลบ โดยได้ศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมไมโครอิมัลชันให้คงตัวโดยวิธีวัดค่าการนำไฟฟ้า ตลอดจนศึกษาถึงอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของเฮปเทนต่อ SDS อุณหภูมิ และ อิเล็กโทรไลต์ ที่มีต่อสมดุลต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการกระจายของ I_2 บริเวณรอบไมเซลล์ของ SDS โดยวิธีวัดค่าการดูดกลืนแสง

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ Chiang Mai University