

สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของไฮโดรเจนเอไลต์ในน้ำและตัวทำละลายผสม

โดย

น.ส.ภาวณา ปรียวาทกุล



ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2529


ISBN 974-566-902-4

013542

I16845821

Thermodynamic Properties of Hydrogen Halide

in Water and Mixed Solvents



Miss Pawana Pariyawatakul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1986

หัวข้อวิทยานิพนธ์ สัมปตาทง เทอร์โมไดนามิกส์ของไอโดรเจนเอไลต์ในน้ำและตัวทำละลายผสม
โดย นางสาว ภาวนา ปรียวาทกุล
ภาควิชา เคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. ศัลักษณ์ ทรพรหมินทร์



บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับ วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

[Handwritten signature]

(รองศาสตราจารย์ ดร. สรชัย พิศาลบุตร)

รักษาการในตำแหน่งรองคณบดีฝ่ายวิชาการ

ปฏิบัติราชการแทนรักษาการในตำแหน่งคณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

[Handwritten signature]

ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร. เเผด็จ สิทธิสุนทร)

[Handwritten signature]

กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ศิริรัตน์ กักผล)

[Handwritten signature]

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กอบรัตน์ เกรียวสกุล)

[Handwritten signature]

กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ศัลักษณ์ ทรพรหมินทร์)

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อวิทยานิพนธ์ สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของไฮโดรเจนเฮไลด์ในน้ำและตัวทำละลายผสม

ชื่อผู้ผลิต น.ส.ภาวณา ปรีชวาทกุล

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.ศรัลักษณ์ ทรรพพันธ์

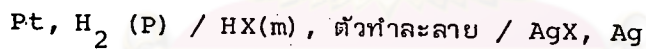
ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2528



บทคัดย่อ

งานวิจัยที่รายงานในวิทยานิพนธ์นี้ เป็นการนำหลักการทางเคมีไฟฟ้ามาประยุกต์หาสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของไฮโดรเจนเฮไลด์ในตัวทำละลายต่างชนิดที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ) ใกล้เคียงกัน เพื่อศึกษาพฤติกรรมของไอออนในสารละลายผสม โดยวัดค่าการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้



ในที่นี้ X คือ Cl, Br ส่วนตัวทำละลายที่ใช้มีน้ำ ($\epsilon = 78.54$), ตัวทำละลายผสมน้ำกับเอธานอลที่ 10% เอธานอลน้ำหนักโดยน้ำหนัก ($\epsilon = 72.8$) และตัวทำละลายผสมน้ำกับ 6.583% ไดออกเซน น้ำหนักโดยน้ำหนัก ($\epsilon = 72.8$) จากการวัดค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ได้นี้ นำมาหาค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) ของขั้ว Ag, AgX ซึ่งค่า E° นี้จะสามารถนำมาคำนวณหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของ HX ได้ (HX เป็นผลของปฏิกิริยารวมของเซลล์ที่กล่าวข้างต้น) เช่น ผลของไพรมารี มีเดียม, ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการถ่ายเทของ HX จากน้ำไปยังตัวทำละลายที่ศึกษาที่สภาวะมาตรฐาน (ΔG_T°) และค่าความแตกต่างระหว่างพลังงานอิสระของการถ่ายเทของ Cl^- และ Br^- ($\Delta G_T^{\circ'}$) ผลที่ได้อธิบายถึงการห่อหุ้มและเบสิกซิตีของตัวทำละลาย พบว่าได้ค่า ΔG_T° ของ HX ในตัวทำละลายผสมทั้งสองตัวเป็นบวกหมด ยกเว้น HBr ในตัวทำละลายผสม 6.583% ไดออกเซนน้ำหนักโดยน้ำหนัก ดังนั้นแสดงว่า

เอนทัลปีที่อยู่ในสารละลายทั้งหมดจะไม่เหมือนกัน ค่า ΔG_t° ที่ได้จะประกอบไปด้วย 2 ส่วน คือ $\Delta G_{t,e1}^\circ$ (ขึ้นอยู่กับค่า ϵ) และ $\Delta G_{t,ch}^\circ$ (ขึ้นอยู่กับเบสิกซิตีและความสามารถในการก่อตัวหรืออน) พบว่า $\Delta G_{t,ch}^\circ$ ของ HX ในตัวทำละลายผสมทั้งสองที่ศึกษา เป็นลบหมด แสดงว่าตัวทำละลายผสมทั้งสองมีความเป็นเบสมากกว่าน้ำ แต่ถ้าเทียบค่าของ $\Delta G_{t,ch}^\circ$ ของตัวทำละลายผสมน้ำกับ 10% เอทานอลและน้ำกับ 6.583% ไดออกเซเนฟ้าน้ำหนักโดยน้ำหนักพบว่า ค่า $\Delta G_{t,ch}^\circ$ ของตัวทำละลายผสม 10% เอทานอลจะสูงกว่า 6.583% ไดออกเซเน ดังนั้น ตัวทำละลายผสม 6.583% ไดออกเซเนเป็นเบสมากกว่าตัวทำละลายผสม 10% เอทานอล ทั้งหมดนี้ได้อธิบายในแง่อิทธิพลของ เอนทัลปีที่มีในสารละลายที่มีต่อโครงสร้างของตัวทำละลาย



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Thesis Title Thermodynamic Properties of Hydrogen Halide in Water
and Mixed Solvents

Name Miss Pawana Pariyawatakul

Thesis Advisor Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D.

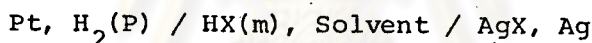
Department Chemistry

Academic Year 1985



ABSTRACT

In this research the electrochemical principles were applied to find the thermodynamic properties of hydrogen halide in various solvents having slightly different dielectric constants (ϵ). Electromotive force measurements using the cell



were made in a study of the behavior of ions in mixed solvents. Where X represents Cl, Br. The solvents used in this research were : water ($\epsilon = 78.54$), 10 % (W/W) ethanol-water mixture ($\epsilon = 72.8$) and 6.583 % (W/W) dioxane-water mixture ($\epsilon = 72.8$). The electromotive force measurements were used to evaluate the standard potentials of the Ag, AgX electrode (E°) in those solvents, the standard thermodynamic functions for HX (HX was obtained from the cell reaction) : the primary medium effects of various solvents, the standard free energy changes for the transfer of HX from water to mixed solvents (ΔG_t°) and the difference between the free energies for the transfer of Cl^- and Br^- (ΔG_t°). Results were discussed in relation to the solvating and the acid-base properties of the solvents. ΔG_t° of HX were observed to be positive for all the solvent mixtures except for HBr in 6.583 % (W/W) dioxane-water mixture indicating the presence of different entities in different solvents.

The standard free energy of transfer was composed of two parts namely the electrostatic part or $\Delta G_{t, el}^{\circ}$ (which was due to the dielectric constant ϵ) and the chemical part, $\Delta G_{t, ch}^{\circ}$ (which was due to the basicity as well as the solvating capacity of the solvent). It was found that the values of $\Delta G_{t, ch}^{\circ}$ of HX were negative for all solvent mixtures, hence they all are more basic than water. Since $\Delta G_{t, ch}^{\circ}$ for 10 % (W/W) ethanol + water mixture, was higher in comparison to that for 6.583 % (W/W) dioxane + water mixture, the latter is therefore more basic. These results were discussed in term of the effects of entities in the solvent mixtures on the structure of solvents.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ



วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาของท่านรองศาสตราจารย์ ดร. ศักดิ์เกษม
 ทรพรหมันท์ ซึ่งได้ให้คำปรึกษา แนะนำ และตลอดจนให้ความช่วยเหลือต่าง ๆ อย่างดียิ่ง จึงขอ
 กราบขอบพระคุณท่านอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้ด้วย

นอกจากนี้ผู้เขียนต้องขอ กราบขอบพระคุณ ท่านรองศาสตราจารย์ ดร. ศิริรัตน์ ก๊กผล
 ที่ได้กรุณาชี้แนะทางด้านการศึกษา คำนวณ และขอขอบพระคุณกรรมการทุกท่านที่ได้กรุณาช่วยแก้ไขตรวจทาน
 วิทยานิพนธ์นี้



ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ



	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
รายการสัญลักษณ์ประกอบ.....	ช
รายการตารางประกอบ.....	ฉ
รายการรูปประกอบ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
2 ผลงานที่มีผู้ศึกษามาก่อน.....	8
2.1 ลักษณะสำคัญที่ใช้ในการแบ่งประเภทของตัวทำละลาย.....	8
2.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	10
3 เทคนิคการทดลองสำหรับการหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์.....	16
3.1 สารที่ใช้.....	16
3.2 การเตรียมอิเล็กทรอนิกส์.....	17
3.3 การวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า.....	22
3.4 การนำค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานมาใช้คำนวณหาค่าทางเทอร์โมได- นามิกส์.....	24
4 ผลการทดลอง.....	45
5 วิจารณ์และสรุป.....	53
5.1 วิจารณ์.....	53
5.2 สรุป.....	58

	หน้า
เอกสารอ้างอิง	59
ภาคผนวก	66
ประวัติผู้เขียน	68



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการสัญลักษณ์ประกอบ



A, B	ค่าคงที่ Debye-Huckel สำหรับตัวทำละลาย
C	ความเข้มข้นในหน่วยโมล/เดซิเมตร ³ (molarity)
E	แรงเคลื่อนไฟฟ้า
E ^o	ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน
E _{m, c, N} ^o	ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานในหน่วยโมแลล, โมลาร์, สัดส่วนโมล ตามลำดับ
W _{E, S_E} ^o	ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของน้ำ, ตัวทำละลาย ตามลำดับ
F	ค่าคงที่ Faraday
G _o	น้ำหนักรโมเลกุลเฉลี่ยของตัวทำละลายผสม
G ^o	พลังงานอิสระ
W _{G, S_G} ^o	พลังงานอิสระของน้ำ, ตัวทำละลาย ตามลำดับ
ΔG	การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ
ΔG ^o	การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระที่ สภาวะมาตรฐาน
ΔG _t ^o	การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการถ่ายเทที่สภาวะมาตรฐาน
ΔG _t ^o	ความแตกต่างระหว่างพลังงานอิสระของการถ่ายเทของ Cl ⁻ และ Br ⁻
M _{x, y}	น้ำหนักรโมเลกุลของน้ำ, ตัวทำละลาย ตามลำดับ
N	Avogadro's number
R	ค่าคงที่ของกาซ
T	อุณหภูมิสัมบูรณ์
X	จำนวนเปอร์เซ็นต์ของตัวทำละลายเมื่อผสมกับน้ำ คิดเป็นน้ำหนักต่อน้ำหนัก
Z _{1, 2}	วาเลซีของไอออนบวก, ลบ ตามลำดับ
a _o	ระยะทางที่ใกล้ที่สุด (distance of closest approach)
e	หน่วยของประจุ
k	ค่าคงที่เท่ากับ 2.3026 RT/F
m	ความเข้มข้นในหน่วยโมล/น้ำหนัก 1000 กรัมของตัวทำละลาย (molality)

a	ระยะทางวิกฤติสำหรับการเกิดไอออนคู่ (critical distance for ion-pair formation)
r_+, r_-	รัศมีของไอออนบวก, ลบ ตามลำดับ
ϵ	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก
ϵ_w, ϵ_s	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของน้ำ, ตัวทำละลาย ตามลำดับ
ρ_0	ความหนาแน่นของตัวทำละลาย
r_{\pm}	สัมประสิทธิ์ตัวกลาง แอกติวิตี



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการตารางประกอบ

ตารางที่	หน้า
3.1 แสดงค่าการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของ HCl ในตัวทำละลายต่าง ๆ ที่แก้ไขค่าแล้ว.....	25
3.2 แสดงค่าการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของ HBr ในตัวทำละลายต่าง ๆ ที่แก้ไขค่าแล้ว.....	26
3.3 ผลของการทดลองและการคำนวณของขั้ว Ag, AgCl ใน น้ำที่ 25°C.....	33
3.4 ผลของการทดลองและการคำนวณของขั้ว Ag, AgBr ในน้ำที่ 25°C.....	33
3.5 ผลของการทดลองและการคำนวณของขั้ว Ag, AgCl ในตัวทำละลายผล้ม 10% เอธานอล น้ำหนักโดยน้ำหนัก.....	36
3.6 ผลของการทดลองและการคำนวณของขั้ว Ag, AgCl ในตัวทำละลายผล้ม 6.583% ไดออกเซน น้ำหนักโดยน้ำหนัก.....	36
3.7 ผลการทดลองและการคำนวณของขั้ว Ag, AgBr ในตัวทำละลายผล้ม 10% เอธานอล น้ำหนักโดยน้ำหนัก.....	37
3.8 ผลการทดลองและการคำนวณของขั้ว Ag, AgBr ในตัวทำละลายผล้ม 6.583% ไดออกเซน น้ำหนักโดยน้ำหนัก.....	37
3.9 แสดงค่าผลของไพรมารี มีเดียมของ HCl และ HBr ในตัวทำละลายต่าง ๆ	43
3.10 แสดงค่า ΔG_t° ของ HCl และ HBr ในตัวทำละลายต่าง ๆ.....	43
3.11 แสดงค่า ΔG_t° , $\Delta G_{t,el}^\circ$ และ $\Delta G_{t,ch}^\circ$ ของ HCl และ HBr ในตัวทำละลายต่าง ๆ	44
4.1 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว Ag, AgCl ในน้ำที่ 25°C.....	45
4.2 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว Ag, AgBr ในน้ำที่ 25°C.....	45
4.3 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว Ag, AgCl ใน 10% เอธานอลที่ 25°C.....	46
4.4 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว Ag, AgCl ใน 6.583% ไดออกเซน ที่ 25°C....	47
4.5 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว Ag, AgBr ใน 10% เอธานอลที่ 25°C.....	48
4.6 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว Ag, AgBr ใน 6.583% ไดออกเซนที่ 25°C....	49

ตารางที่	หน้า
4.7 ผลของไทรเมอร์ มีเดียม ที่ 25°C.....	50
4.8 ค่า ΔG_t° ที่ 25°C.....	50
4.9 ค่า $\Delta G_{t,el}^\circ, \Delta G_{t,ch}^\circ$ ที่ 25°C	51
4.10 ค่า $\Delta G_t^{\circ'}$ ที่ 25°C.....	52



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการรูปประกอบ

รูปที่	หน้า
3.1	ขั้วไฮโดร เจน..... 20
3.2	ขั้วคา โลเมล..... 20
3.3	ลักษณะขั้วที่ใช้เตรียม Ag, AgX..... 21
3.4	ลักษณะการวางขั้วเพื่อเข้าเตาเผาในการเปลี่ยน Ag ₂ O เป็น Ag..... 21
3.5	ภาชนะที่ใส่เพื่อใช้ในการ aging..... 21
3.6	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง e.m.f. กับเวลาของ HCl ในน้ำที่มีความเข้มข้นของ HCl ต่าง ๆ กัน..... 27
3.7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง e.m.f. กับเวลาของ HCl ใน 10% เอธานอล ที่ความเข้มข้น HCl ต่าง ๆ กัน..... 28
3.8	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง e.m.f. กับเวลาของ HCl ใน 6.583% ไดออกเซนที่ความเข้มข้นของ HCl ต่าง ๆ กัน..... 29
3.9	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง e.m.f. กับเวลาของ HBr ในน้ำที่มีความเข้มข้นของ HBr ต่าง ๆ กัน..... 30
3.10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง e.m.f. กับเวลาของ HBr ใน 10% เอธานอลที่ความเข้มข้นของ HBr ต่าง ๆ กัน..... 31
3.11	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง e.m.f. กับเวลาของ HBr ใน 6.583% ไดออกเซนที่ความเข้มข้นของ HBr ต่าง ๆ..... 32
3.12	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $E + \frac{2RT}{F} \ln C$ กับ \sqrt{C} ของ HCl ในน้ำ... 34
3.13	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $E + \frac{2RT}{F} \ln C$ กับ \sqrt{C} ของ HBr ในน้ำ,.... 35
3.14	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $E + 2k \log m - \frac{2k}{1 + Ba} \frac{AC^2}{C^2} - 2k \log$ (1+0.002G _o m) กับ m ของ HCl ใน 10% เอธานอล..... 38

รูปที่

หน้า

3.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $E + 2k \log m - \frac{2k}{1 + \text{Ba}_O \text{C}_2^{\frac{1}{2}}} \text{AC}^{\frac{1}{2}} - 2k \log$
 $(1 + 0.002 G_m)$ กับ m ของ HCl ใน 6.583% ไดออกเซน..... 39

3.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $E + 2k \log m - \frac{2k}{1 + \text{Ba}_O \text{C}_2^{\frac{1}{2}}} \text{AC}^{\frac{1}{2}} - 2k \log$
 $(1 + 0.002 G_m)$ กับ m ของ HBr ใน 10% เอธานอล..... 40

3.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $E + 2k \log m - \frac{2k}{1 + \text{Ba}_O \text{C}_2^{\frac{1}{2}}} \text{AC}^{\frac{1}{2}} - 2k \log$
 $(1 + 0.002 G_m)$ กับ m ของ HBr ใน 6.583% ไดออกเซน..... 41

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย