



เทคนิคการทดลองสำหรับการหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์

ดังที่ เคยกล่าวมาแล้วว่า ความสำคัญของ การวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้านั้น นอกจากจะขึ้นกับ ประสิทธิภาพของ เครื่องมือที่ใช้และของผู้ใช้ เครื่องมือแล้วยังขึ้นกับอิเล็กทรอนิกส์ และสารละลายอิเล็ก- โตรไลต์ที่นำมาศึกษา ซึ่งผู้วิจัยต้องให้ความสำคัญกับความบริสุทธิ์ของตัวทำละลายและความเข้มข้น ของสารละลายด้วยไม่น้อยไปกว่าเรื่องอื่น ๆ ในบทนี้จึงจะกล่าวถึงการเตรียมสารและการเตรียม อิเล็กโทรดที่ใช้ในการทดลองตลอดจนถึงเทคนิคของการทดลองที่ใช้ในการหาค่า  $\Delta G^\circ$  โดยการวัด แรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์

3.1 สารที่ใช้

สารเคมีที่ใช้ในการวิจัยมีทั้งที่ซื้อเข้ามาในสภาพที่เป็นสารที่มีความบริสุทธิ์ระดับ เอ. อาร์ (A. R. grade) โดยไม่ได้มาทำให้บริสุทธิ์ก่อน ได้แก่ โพตัสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride, KCl); โพตัสเซียมโบรไมด์ (Potassium Bromide, KBr); ซิลเวอร์ออกไซด์ (Silver Oxide,  $Ag_2O$ ); เอทานอล (ethanol,  $C_2H_5OH$ ); 1, 4 ไดออกเซน (1, 4 dioxane,  $\text{C}_4H_8O_2$ ); โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide, NaOH); กรดไฮโดรโบรมิก (Hydrobromic acid, HBr), โพตัสเซียมไฮโดรเจน ฟธาเลต (Potassium Hydrogen Phthalate, KHP); ซิลเวอร์ไนเตรต (Silver Nitrate,  $AgNO_3$ ); ไนโตรเบนซีน (Nitrobenzene,  $C_6H_5NO_2$ ); โพตัสเซียมไทโอไซยาเนต (Potassium Thio Cyanate, KSCN); เฟอริก อะลูม (Ferric alum,  $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ )

นอกจากนี้ก็มีที่ต้องเตรียมขึ้น คือ

3.1.1 น้ำ น้ำที่ใช้ต้องทำให้บริสุทธิ์มากที่สุดเท่าที่จะทำได้ ในที่นี้เตรียมโดยการกลั่น 2 ครั้งต่อเนื่องกันด้วยเครื่องมือที่เรียกว่า ดับเบิล ดีสทิลเลชัน วอเตอร์ สตีล (Double Dis- tillation Water Still) แบบ 3 DWS ซึ่งผลิตโดยบริษัท เจมส์ เอ จอบลิง จำกัด (James A. Jobling Co. Ltd.) แล้วผ่านไปยังตัวจับไอออนด้วยเครื่องมือผลิตโดยบริษัท อิลเกสเตต

ชนิด C 114 (Elgastat type B 114) ค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะ (Specific Conductance) ของน้ำที่บริสุทธิ์ที่เตรียมโดยวิธีนี้จะอยู่ระหว่าง  $8 \times 10^{-9}$  -  $1.0 \times 10^{-8}$  ซีเมนส์ต่อเมตร

3.1.2 สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (33) เตรียมโดยการผสมกรดไฮโดรคลอริกที่เข้มข้น 400 มิลลิลิตรกับน้ำที่ได้จากข้อ 3.1.1 ประมาณ 480 มิลลิลิตร จะได้ความท่งจำเพาะ 1.1 นำส่วนผลล้นมา 500 มิลลิลิตรแล้วกลั่น ด้วยอัตรากลั่นประมาณ 4 มิลลิลิตรต่อนาที กรดไฮโดรคลอริกที่กลั่นได้ในช่วงแรก ๆ จะไม่นำมาใช้ (~375 มิลลิลิตร) แต่จะใช้กรดไฮโดรคลอริกที่กลั่นในช่วงถัดไป 50 มิลลิลิตร สำหรับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่กลั่นได้นั้นจะรู้ความเข้มข้นอย่างหยาบ ๆ โดยชั่งน้ำหนักกรดไฮโดรคลอริก ประมาณ 18.3 กรัม ทำให้เล็องจางเป็น 1 ลูกบาศก์เดซิเมตรจะได้ความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกประมาณ 0.1 โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร

3.1.3 คาโลเมล ใช้วิธีเตรียมของ Hills และ Ives (34) โดยมีรายละเอียดดังนี้ เติมกรดไนตริกเข้มข้น 1 มิลลิลิตรลงในเมมคัวร์สไลนเตรตหนัก 5 กรัม แล้วเติมน้ำลงไปอีก 100 มิลลิลิตร เพื่อละลาย ต่อจากนั้นก็นำสารละลายนี้มาเติมลงในกรดไฮโดรคลอริกที่เข้มข้น 0.1 โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร จำนวน 500 มิลลิลิตรที่ละลายพร้อมทั้งคนตลอดเวลา โดยใช้เวลาในช่วงนี้ 10 นาที หลังจากเติมสารละลายหมดแล้วยังต้องคนต่อไปอีก 1 ชั่วโมงแล้วตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอน จากนั้นสิ่งค้อย ๆ รินส่วนที่ใสของสารละลายออกแล้วเติมกรดไฮโดรคลอริกที่เข้มข้น 0.1 โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตรลงไป 500 มิลลิลิตร และคนต่อไปอีก 24 ชั่วโมง (ระหว่างที่คนในช่วงเวลานี้จะเปลี่ยนสารละลายกรดไฮโดรคลอริกอีก 2 ครั้งโดยใช้ความเข้มข้นและปริมาตรกรดไฮโดรคลอริกเหมือนเดิม) สุดท้ายจะได้คาโลเมลตกตะกอนลงมาเป็นตะกอนสีขาวแล้วกรองด้วยเบ้ากรองแก้ว (Sintered glass crucible) ล้างตะกอนเร็ว ๆ ด้วยน้ำเป็นอีก 4 ครั้ง แล้วเก็บในโถอบ (Desiccator) จนกว่าจะใช้

### 3.2 การเตรียมอิเล็กโทรด

3.2.1 ไฮโดรเจน อิเล็กโทรด จุดสำคัญของขั้วไฮโดรเจนอยู่ที่แผ่นแพลตตินัม ซึ่งจะต้องเรียบและสะอาดเพื่อที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี ซึ่งมีนักวิจัยนิยมใช้มี 2 แบบ คือ แพลตตินัมมันและแพลตตินัมดำ ในงานนี้เลือกใช้แพลตตินัมดำเพื่อที่จะปกป้องผิวของแพลตตินัมไว้เพื่อไม่ให้ถูกออกซิไดซ์

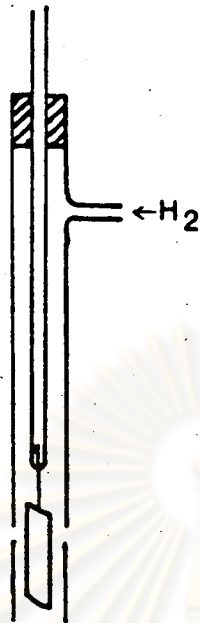
(oxidize) สำหรับการเตรียมก็ใช้ตามวิธีของ Hills และ Ives (35) ลักษณะขั้วที่ใช้ดังรูปที่ 3.1 การเตรียมแพลตินัมดำ เริ่มด้วยการล้างแผ่นแพลตินัมให้สะอาดก่อนด้วยกรดไนตริกที่มีความเข้มข้นประมาณ 6 โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตรแล้วจึงจุ่มแผ่นแพลตินัมนั้นลงไปในกรดกำมะถันที่เจือจางมาก ๆ คู่กับลวดแพลตินัมแล้วผ่านกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมแปร์เป็นเวลา 10 นาที โดยใช้แผ่นแพลตินัมนี้เป็นขั้วลบ ลวดแพลตินัมเป็นขั้วบวกเสิร์จแล้วล้างด้วยน้ำที่บริสุทธิ์มาก ๆ จากนั้นเป็นการทำแพลตินัมดำ โดยใช้แผ่นแพลตินัมที่ล้างสะอาดแล้วนี้เป็นขั้วลบ ลวดแพลตินัมเป็นขั้วบวก จุ่มลงในกรดคลอโรแพลตินิกผ่านกระแสไฟฟ้า 50 มิลลิแอมแปร์เป็นเวลา 6 นาที แล้วแช่ในกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง เมื่อจะใช้เป็นขั้วไฮโดรเจนจะต้องผ่านกาซไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์ที่ผ่านดีออกซิคาตาลีติก เพียวริไฟเออร์ (Deoxo Catalytic Purifier) ของบริษัทเอนเจลหารด์ อินดัสตริจจำกัด (Englhard Industries Ltd.) เสียก่อน

3.2.2 คาโลเมล อิเล็กโทรด เตรียมตามวิธีของ Hills และ Ives (34) รูปร่างของคาโลเมลอิเล็กโทรดที่เตรียมขึ้นดังแสดงในรูปที่ 3.2 การเตรียมอิเล็กโทรดแบบนี้เริ่มด้วยการเติมปรอทบริสุทธิ์ลงไปในหลอด ก ที่สะอาดและแห้งให้สูงประมาณ 1 เซนติเมตร แล้วนำปรอทอีก 2 มิลลิลิตรใส่ในบีกเกอร์ แล้วเติมผงคาโลเมลที่เตรียมได้ประมาณ 100 มิลลิกรัมลงไป จากนั้นคนอย่างแรงจนได้คาโลเมลมีลักษณะเป็นเยื่อสีเทาลอยอยู่บนผิวหน้าของปรอท เติมเยื่อคาโลเมลสีเทาที่ละเอียดไปบนผิวปรอทในหลอด ก แล้วเกลี่ยให้ทั่ว (โดยให้เยื่อคาโลเมลนี้บางที่สุด) เติมสารละลายโปตัสเซียมคลอไรด์ (ความเข้มข้นตามที่ต้องการคือ 0.1 M, 1 M หรืออื่นใด) ที่อิ่มตัวด้วยคาโลเมลลงไปอย่างระมัดระวังและต้องให้บริเวณ ข ของภาชนะอิเล็กโทรด (ดังรูป) ไม่มีฟองอากาศเกิดขึ้น

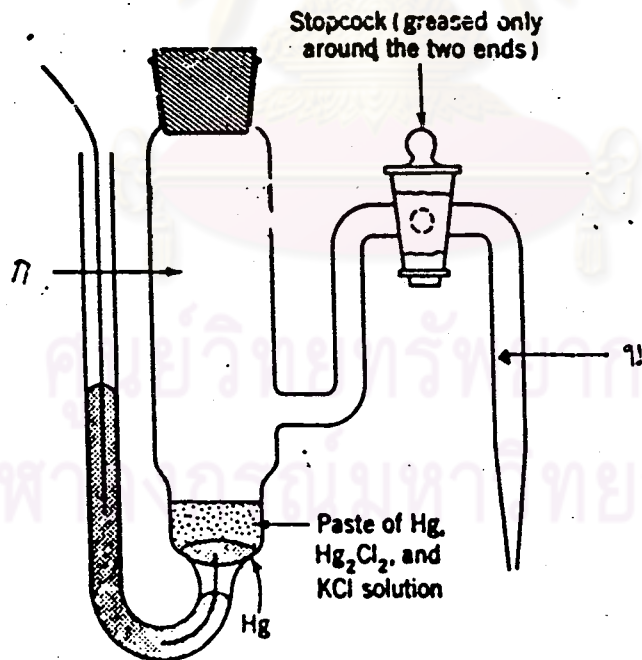
3.2.3 ซิลเวอร์, ซิลเวอร์คลอไรด์ อิเล็กโทรด (ขั้ว Ag, AgCl) เนื่องจากการเตรียมขั้ว Ag, AgCl มีวิธีเตรียมได้หลายวิธี ได้แก่ อิเล็กโทรลิติก (electrolytic) เทอร์มัล (thermal) และเทอร์มัล อิเล็กโทรลิติก (thermal electrolytic) ซึ่งมีข้อดีข้อเสียแตกต่างกันแต่จากการศึกษาจากงานที่มีผู้เคยทำมาแล้วพบว่า แม้ว่าการเตรียมโดยวิธีเทอร์มัล อิเล็กโทรลิติกจะยากแต่ก็เป็นวิธีที่ให้อิเล็กโทรดที่มีคุณภาพดี เชื่อถือได้ จึงเลือกใช้วิธีนี้ โดยใช้วิธีของ Hills และ Ives (36) ลักษณะของอิเล็กโทรด ดังรูป 3.3 ซึ่งประกอบด้วยหลอดแก้วกลวงขนาด 0.5 มิลลิเมตร ตอนปลายมีลวดแพลตินัมขดเป็นเกลียว ซึ่งก่อนที่จะนำมาเตรียมขั้ว Ag, AgCl ต้องล้างทั้งส่วนที่เป็นหลอดแก้วและลวดนี้ให้สะอาด ทำให้แห้ง แล้วนำมาซึ่ง เพื่อหาน้ำหนักที่แท้จริง

ก่อน ต่อจากนั้นนำ  $Ag_2O$  ผสมน้ำให้พอเปียกแล้วใช้แท่งแก้วปลายแบนแตะผง  $Ag_2O$  นั้น ไปทา รอบ ๆ ขดลวดแพลตินัมโดยให้  $Ag_2O$  นี้ หุ้มเกลียวลวดแพลตินัมไว้ทั้งหมด (ยกเว้นที่ 2 - 3 มิลลิเมตรระหว่างแก้วและลวดแพลตินัม) จนในที่สุดจะมีรูปร่าง เป็นตุ่มกลมขนาดใหญ่กว่าหัวไม้ขีดไฟ เล็กน้อยและมีผิวเรียบ จากนั้นนำเข้าเตาเผาโดยวางบนอิฐทนไฟที่ปากเป็นร่อง แต่ละร่องห่าง กันประมาณ  $1\frac{1}{2}$  นิ้ว ดังรูป 3.4 ปรับให้อุณหภูมิของเตาล่งขึ้นอย่างช้า ๆ จนถึงประมาณ  $100^\circ C$  และปล่อยให้คงที่ที่อุณหภูมินี้ประมาณ  $\frac{1}{2}$  - 1 ชั่วโมง แล้วจึงค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิขึ้นอีกอย่างช้า ๆ โดยควบคุมให้อัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็นไปอย่างสม่ำเสมอตลอดจนถึงอุณหภูมิ  $450^\circ C$  (ในที่นี้ ให้อัตราการขึ้นชั่วโมงละ  $50^\circ C$  และปล่อยให้คงที่ที่อุณหภูมินี้ประมาณ  $\frac{1}{2}$  ชั่วโมง แล้วจึงปิดเตา ปล่อยให้อิเล็กโตรดเย็นลงในเตาจนถึงอุณหภูมิต่ำลง ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนของกระบวนการรีดักชัน ให้  $Ag_2O$  เป็น  $Ag$  และเพื่อความสมบูรณ์จึงต้องทำซ้ำอีกครั้งหนึ่ง ซึ่งเมื่อเสร็จจากการเคลือบ และเผาครั้งที่ 2 แล้วก็ยังอิเล็กโตรดเพื่อหาน้ำหนักของ  $Ag$  เพื่อนำมาคำนวณหาปริมาณไฟฟ้าที่ เหมาะสมที่จะเปลี่ยน 10 - 20 % ของ  $Ag$  นี้ให้เป็น  $AgCl$  เกาะติดกับ  $Ag$  ซึ่งเป็นสัดส่วนที่ เหมาะสมที่จะทำให้ได้ขั้ว  $Ag, AgCl$  ที่มีคุณภาพดี โดยปกติจะได้  $Ag$ หนัก 0.03 - 0.05 กรัม ซึ่งเมื่อนำมาคำนวณแล้วปรากฏว่าใช้กระแสไฟฟ้าประมาณ 10 มิลลิแอมแปร์ผ่านไปในกรด  $HCl$  ที่ เข้มข้น 1 โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร ที่มีขั้ว  $Ag$  นี้เป็นขั้วบวกและลวด  $Pt$  เป็นขั้วลบโดยผ่าน กระแสไฟฟ้าเป็นเวลา 8 - 10 นาทีก็จะได้ขั้ว  $Ag, AgCl$  ตามที่ต้องการ ก่อนที่จะนำมาใช้ได้ จะต้องทำการ aging ก่อนโดยเก็บขั้วนี้ในสารละลายที่มี  $Cl^-$  (ในที่นี้ใช้  $HCl$  เข้มข้น 1 โมล/ ลูกบาศก์เดซิเมตร) และผ่านก๊าซ  $N_2$  ไปในสารละลายจนอิ่มตัว ใช้เวลาประมาณ 20 - 30 นาที โดยใช้ภาชนะที่ปิดสนิท (รูป 3.5) เก็บขั้วนี้ประมาณ 1 สัปดาห์แล้วค่อยนำมาวัดแรง เคลื่อนไฟฟ้า

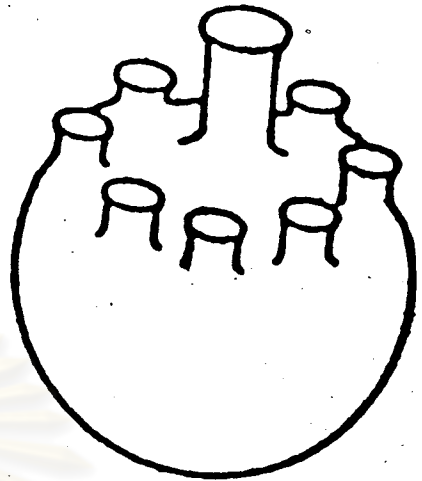
3.2.4 ซิลเวอร์, ซิลเวอร์โบรไมด์ อิเล็กโตรด (ขั้ว  $Ag, AgBr$ ). วิธีการเตรียม คล้ายกับการเตรียมขั้ว  $Ag, AgCl$  ต่างกันตรงที่ใช้สารละลาย  $KBr$  เข้มข้น 0.1 โมล/ลูกบาศก์- เดซิเมตรแทน  $HCl$  และใช้กระแสไฟฟ้า 1 มิลลิแอมแปร์ (31) เป็นเวลา 40 นาที ส่วนสารละลายที่ใช้เก็บขั้ว  $Ag, AgBr$  นั้นใช้  $KBr$  เข้มข้น 0.05 โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร เวลาที่ใช้ เก็บอิเล็กโตรดก่อนนำมาใช้งานนี้ประมาณ 10 - 20 ชั่วโมง (31)



รูปที่ 3.1 ขั้วไฮโดรเจน

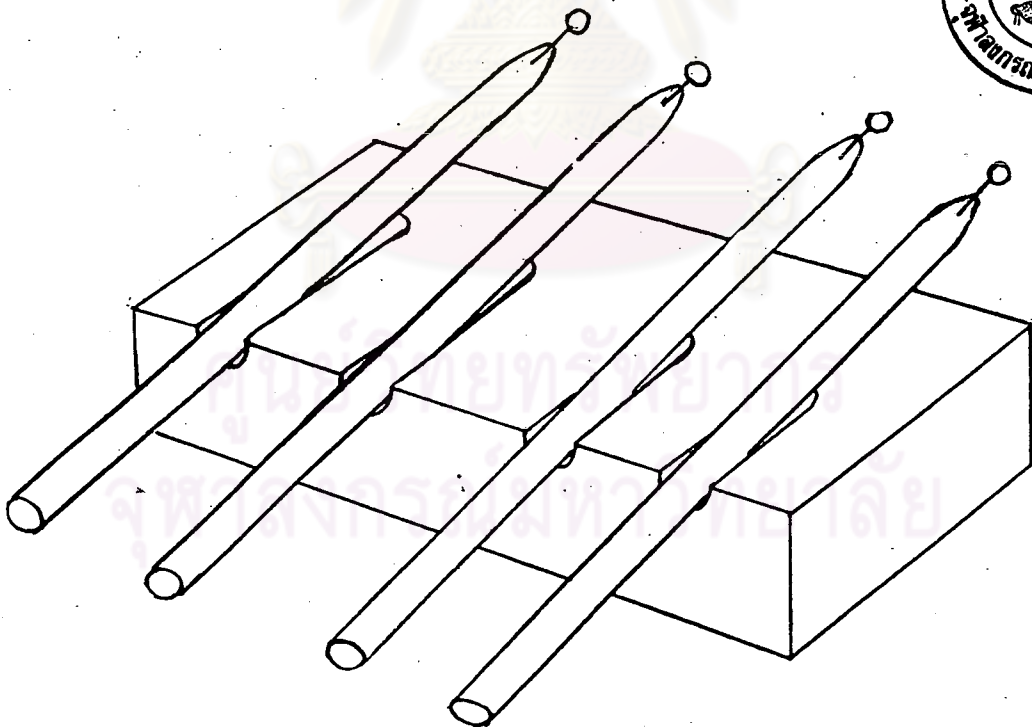


รูปที่ 3.2 ขั้วคาโลเมล



รูปที่ 3.3 ลักษณะขั้วที่ใช้เตรียม Ag, AgX

รูปที่ 3.5 ภาชนะที่ใส่เพื่อใช้ในการ aging

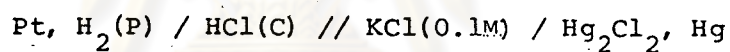


รูปที่ 3.4 ลักษณะการวางขั้วเพื่อเข้าเตาเผาในการเปลี่ยน  $Ag_2O$  เป็น Ag

### 3.3 การวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า

เนื่องจากอุณหภูมิเป็นสิ่งสำคัญมากซึ่งสามารถทำให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าเปลี่ยนได้ ฉะนั้นตลอดระยะเวลาของการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าจึงต้องกระทำในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Thermostat bath) การควบคุมทำได้โดยใช้ต่อกับเทอร์โมมิเตอร์ (Contact thermometer) ของเบคมานน์ (Beckmann) ซึ่งควบคุมอุณหภูมิได้แน่นอนถึง  $\pm 0.01^{\circ} \text{C}$  สำหรับความดันเป็นความดันบรรยากาศ ซึ่งเปลี่ยนแปลงน้อยมากและวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าด้วยเครื่อง เวอร์เนียร์ โปเทนติโอมิเตอร์ ชนิด 5590 B (Vernier Potentiometer type 5590 B) ของบริษัท เอช. ทินส์เลย์ จำกัด ลอนดอน (H. Tinsley & Co. Ltd., London). ใช้ร่วมกับกัลวานอมิเตอร์ของบริษัท ดับเบิลยู. ซี. พายอี จำกัด (W.G. PYE & Co. LTD.) การวัดศักย์ไบแอส (bias potential) พบว่ามีค่าประมาณ 0.1 มิลลิโวลต์ เวลาที่ใช้เพื่อให้สมดุลประมาณ 1 ชั่วโมง

#### 3.3.1 การเทียบมาตรฐาน (Calibrate) ขั้วไฮโดรเจน ทำโดยการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าเทียบกับขั้วคาโลเมลในเซลล์ต่อไปนี้

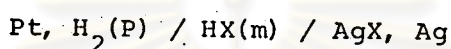


วัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าเมื่อ C มีค่าต่าง ๆ กันระหว่าง  $1.0 \times 10^{-3} - 0.25$  โมล/เดซิเมตร<sup>3</sup> ความเข้มข้นที่แน่นอนของ HCl หาโดยการไตเตรตกับสารละลายมาตรฐานของ NaOH โดยวิธีที่ใช้กันทั่วไป ผลของการทดลองและการคำนวณ พบว่า  $E_{\text{ค่าโมเมล}} = 0.328126$  โวลต์ ที่อุณหภูมิประมาณ  $31.3^{\circ} \text{C}$  ส่วน  $E_{\text{ค่าโลเมล}}$  จากเอกสารอ้างอิง (34) มีค่า = 0.333081 โวลต์ ที่อุณหภูมิเดียวกัน

โดยที่ผลอันเนื่องมาจากความดันย่อยของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เหนือผิวหน้าของสารละลายนั้นในเซลล์ และผลของการที่มีสารละลายบางส่วนเกิดการอิมิตัวด้วยวดยิ่งด้วยกาซไฮโดรเจนที่ผ่านเข้าไปตลอดเวลา (ผลนี้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความลึกของระดับที่กาซไฮโดรเจนพุ่งขึ้นมา) จะทำให้ค่าของศักย์ของไฮโดรเจนที่ได้จากการทดลองผิดไปจากค่าจริง ควรที่จะต้องแก้ไขให้ถูกต้อง แต่การวัดหาขนาดของผลที่เกิดขึ้นดังกล่าวทำได้ยาก Muju (37) ได้เสนอว่าในช่วงของความเข้มข้นที่ไม่กว้างนัก และไม่มีการเปลี่ยนแปลงความดันบรรยากาศและอุณหภูมิอย่างรุนแรง ค่าของความผิดพลาดอันเนื่องจากผลดังกล่าวจะคงที่ และเสนอวิธีแก้ค่าที่ได้จากการทดลองให้เป็นค่าจริงโดยทางอ้อม โดยนำค่าที่ได้จากการทดลองที่หลายความเข้มข้นเทียบกับค่าที่มี

การยอมรับเป็นมาตรฐานที่ความเข้มข้นอุณหภูมิและความดันเดียวกัน หากความแตกต่างคงที่แสดงว่า เหตุของความแตกต่างนั้นมาจากสาเหตุที่กล่าวไว้ข้างต้นก็สามารถนำค่านั้นมาแก้ค่าที่วัดได้ เพื่อเป็นค่าจริงที่ใช้ต่อไป สำหรับงานที่ปรากฏในวิทยานิพนธ์นี้ พบว่าเมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ความแตกต่างที่คงที่ จะเท่ากับ 0.005 โวลต์ และเมื่อใช้ตัวทำละลายผสมมีค่าแตกต่างไปเพราะความดันไอต่างไปจากน้ำ พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.024 โวลต์ ดังนั้นค่าที่รายงานต่อไปนี้จึงเป็นค่าที่แก้ไขแล้ว

3.3.2 หาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว Ag, AgX (X คือ Cl, Br) โดยการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ ดังต่อไปนี้ทั้งสิ้น (ที่อุณหภูมิ 25° C)



ตัวทำละลายที่ใช้คือ น้ำ ( $\epsilon = 78.54$ ) ตัวทำละลายผสมน้ำกับเอธานอลที่ 10 % น้ำหนักโดยน้ำหนัก ( $\epsilon = 72.8$ ) และตัวทำละลายผสมน้ำกับไดออกเซนที่ 6.583 % ไดออกเซนน้ำหนักโดยน้ำหนัก ( $\epsilon = 72.8$ )

เนื่องจากแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์จะมีค่าที่เปลี่ยนแปลงไปบ้างเมื่อเวลาผ่านไป ฉะนั้นงานที่ต้องการความละเอียดจึงนิยมใช้ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่เวลาศูนย์ (Zero time) ซึ่งหาได้โดยการเขียนกราฟระหว่างแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่วัดได้เป็นฟังก์ชันของเวลา แล้วใช้ค่าที่อ่านได้ที่เวลา = 0 ดังแสดงในตาราง 3.1 และ 3.2 และในรูปที่ 3.6 - 3.11

3.3.2.1 ในน้ำ การหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานนี้จะได้จากกราฟระหว่าง  $E_{\text{เซลล์}} + \frac{2RT}{F} \ln C_{\text{HX}}$  กับ  $\sqrt{C}$  ซึ่งจะได้เส้นตรงและเมื่อต่อกราฟไปที่  $C = 0$  จะได้  $E_{\text{C}}^{\circ}$  ของเซลล์ ผลของการทดลองและการคำนวณเมื่อมีการแก้ไข (correct) ค่าแล้วของขั้ว Ag, AgCl และขั้ว Ag, AgBr เมื่อวัดเทียบกับขั้วไฮโดรเจนจะอยู่ในตาราง 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ (ค่าคงที่ต่าง ๆ ที่ใช้ในการคำนวณจะอยู่ในภาคผนวก) ส่วนกราฟจะอยู่ในรูป 3.12 และ 3.13 ค่า  $E_{\text{C}}^{\circ}$  เท่ากับ 0.22153 และ 0.07010 โวลต์ ตามลำดับ

3.3.2.2 ในตัวทำละลายผสม การหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานนี้จะจากการเขียนกราฟเช่นเดียวกัน แต่เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์ตัวกลางแอคติวิตี ( $\gamma_{\pm}$ ) ในตัวทำละลายผสมเป็นดังนี้

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{\frac{1}{2} AC}{1 + Ba_{\circ} C^2} + \beta m + \log(1 + 0.002G_{\circ} m)$$



ดังนั้นจากสมการของ Nernst จะได้

$$E^{\circ} = E + 2k \log m \frac{-2kAC^2}{1 + Ba_0C^2} \frac{1}{2} - 2k \log(1 + 0.002G_0m) = E_m^{\circ} - 2k\beta m \quad (3.1)$$

ผลของการทดลองและการคำนวณของขั้ว Ag, AgCl และ Ag, AgBr ในตัวทำละลายผสม 10 % เอธานอลน้ำหนักโดยน้ำหนัก และ 6.583 % ไดออกเซนน้ำหนักโดยน้ำหนัก จะอยู่ในตาราง 3.5 - 3.8 ตามลำดับ

สำหรับความเข้มข้นที่แน่นอนของ HCl ในตัวทำละลายผสมหาโดยวิธีของ Volhard (38) โดยติเตรต HCl กับสารละลายมาตรฐานของ  $AgNO_3$  ที่มากเกินพอเล็กน้อยและติเตรต  $AgNO_3$  ที่เหลือกับสารละลายมาตรฐานด้วย KSCN โดยมี  $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  เป็นอินดิเคเตอร์

ส่วนความเข้มข้นที่แน่นอนของ HBr ในน้ำและตัวทำละลายผสมจะทำโดยติเตรต HBr กับสารละลายมาตรฐานของ  $AgNO_3$  โดยใช้อีโอซิน (eosin) เป็นอินดิเคเตอร์ (39)

เขียนกราฟความสัมพันธ์ของค่าทางขั้วมือ ( $E^{\circ}$ ) ของสมการ 3.1 กับ m จะได้เส้นตรง ดังรูป 3.14 - 3.17 ค่า  $E_m^{\circ}$  ของขั้ว Ag, AgCl และขั้ว Ag, AgBr ในตัวทำละลายผสมน้ำกับ 10% เอธานอล, 6.583 % ไดออกเซน น้ำหนักโดยน้ำหนัก พบว่าเป็นดังนี้ 0.2120, 0.2130 และ 0.06538, 0.06838 โวลต์ ตามลำดับ

### 3.4 การนำค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานมาใช้คำนวณหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์

3.4.1 ผลของไพรมารี มีเดียม จากที่กล่าวไว้ในบทที่ 2 ว่าผลของไพรมารีสามารถคำนวณได้ตั้งสมการต่อไปนี้

$$\log_w^S \gamma_{\pm}^{\circ} = \frac{(E_m^{\circ} - S_{E_m}^{\circ})}{2k} \quad \text{----- (3.2)}$$



เนื่องจากในที่นี่ได้หาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานในหน่วยของ  $E_C^\circ$  จึงต้องเปลี่ยน  $E_C^\circ$  เป็น  $E_m^\circ$  ความสัมพันธ์ระหว่าง  $E_C^\circ$  กับ  $E_m^\circ$  และ  $E_m^\circ$  กับ  $E_N^\circ$  เป็นดังนี้

$$E_C^\circ = E_m^\circ + 2k \log p_o \quad (1) \quad \text{----- (3.3)}$$

$$E_N^\circ = E_m^\circ - 2k \log(1000 / G_o) \quad (1) \quad \text{----- (3.4)}$$

ผลของการคำนวณจะอยู่ในตาราง 3.9

3.4.2 การหาค่า  $\Delta G_t^\circ$  การหาค่า  $\Delta G_t^\circ$  ใช้สมการ 1.3 ดังนี้

$$\Delta G_t^\circ = -nF (S_{E_N^\circ} - W_{E_N^\circ})$$

การเลือกใช้  $E^\circ$  ในหน่วยต่าง ๆ กัน จะมีผลทำให้ค่า  $\Delta G_t^\circ$  ต่างกันด้วย แต่ในที่นี้เลือกใช้หน่วย  $E_N^\circ$  เพราะต้องการกำจัดการเปลี่ยนแปลงพลังงานเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น (3) ผลของการคำนวณจะอยู่ในตาราง 3.10

ส่วนค่า  $\Delta G_{t, el}^\circ$  คำนวณได้จากสมการของบอร์น ดังนี้

$$\Delta G_{t, el}^\circ = \frac{Ne^2}{2} \left[ \frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_w} \right] \left[ \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right]$$

ในตาราง 3.11 แสดงค่า  $\Delta G_{t, ch}^\circ$  ซึ่งเป็นผลต่างของ  $\Delta G_t^\circ$  และ  $\Delta G_{t, el}^\circ$

3.4.3 การหาค่า  $\Delta G_t^\circ$  จากที่กล่าวไว้ในบทที่ 2 ว่า  $\Delta G_t^\circ$  เป็นความแตกต่างระหว่างการถ่ายเทพลังงานของ HCl และ HBr ซึ่งปรากฏในรูปของความแตกต่างระหว่างพลังงานอิสระของการถ่ายเท  $Cl^-$  และ  $Br^-$  ดังสมการ

$$\Delta G_t^\circ = \Delta G_t^\circ(HCl) - \Delta G_t^\circ(HBr) = \Delta G_t^\circ(Cl^-) - \Delta G_t^\circ(Br^-)$$

จากการคำนวณพบว่า  $\Delta G_t^\circ$  ใน 10 % เอรานอล = 464.1 จูล/โมล

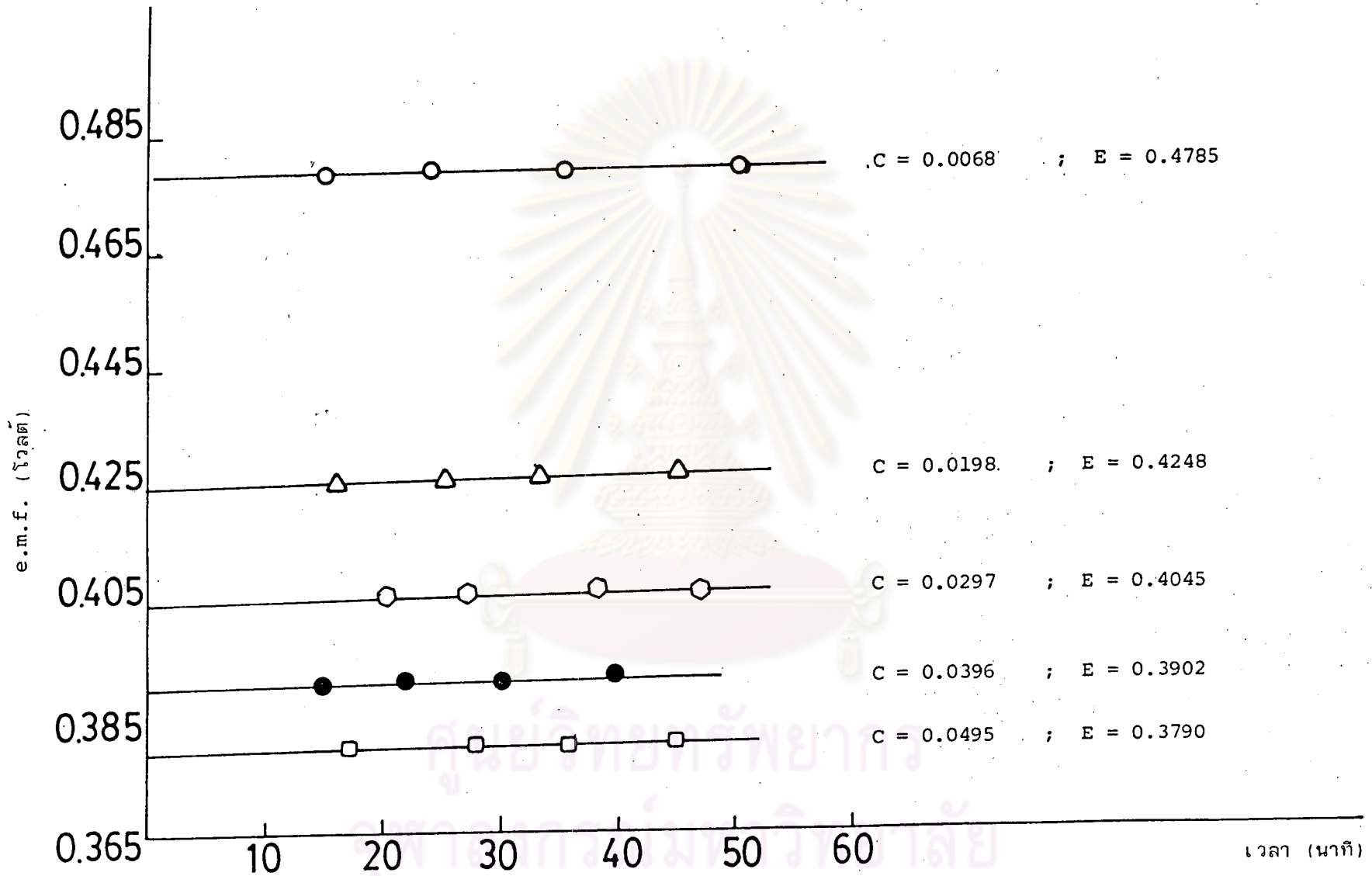
$\Delta G_t^\circ$  ใน 6.583 % ไดออกเซน = 657.08 จูล/โมล

ตารางที่ 3.1 แสดงค่าการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของ HCl ในตัวทำละลายต่าง ๆ ที่แก้ไขค่าแล้ว

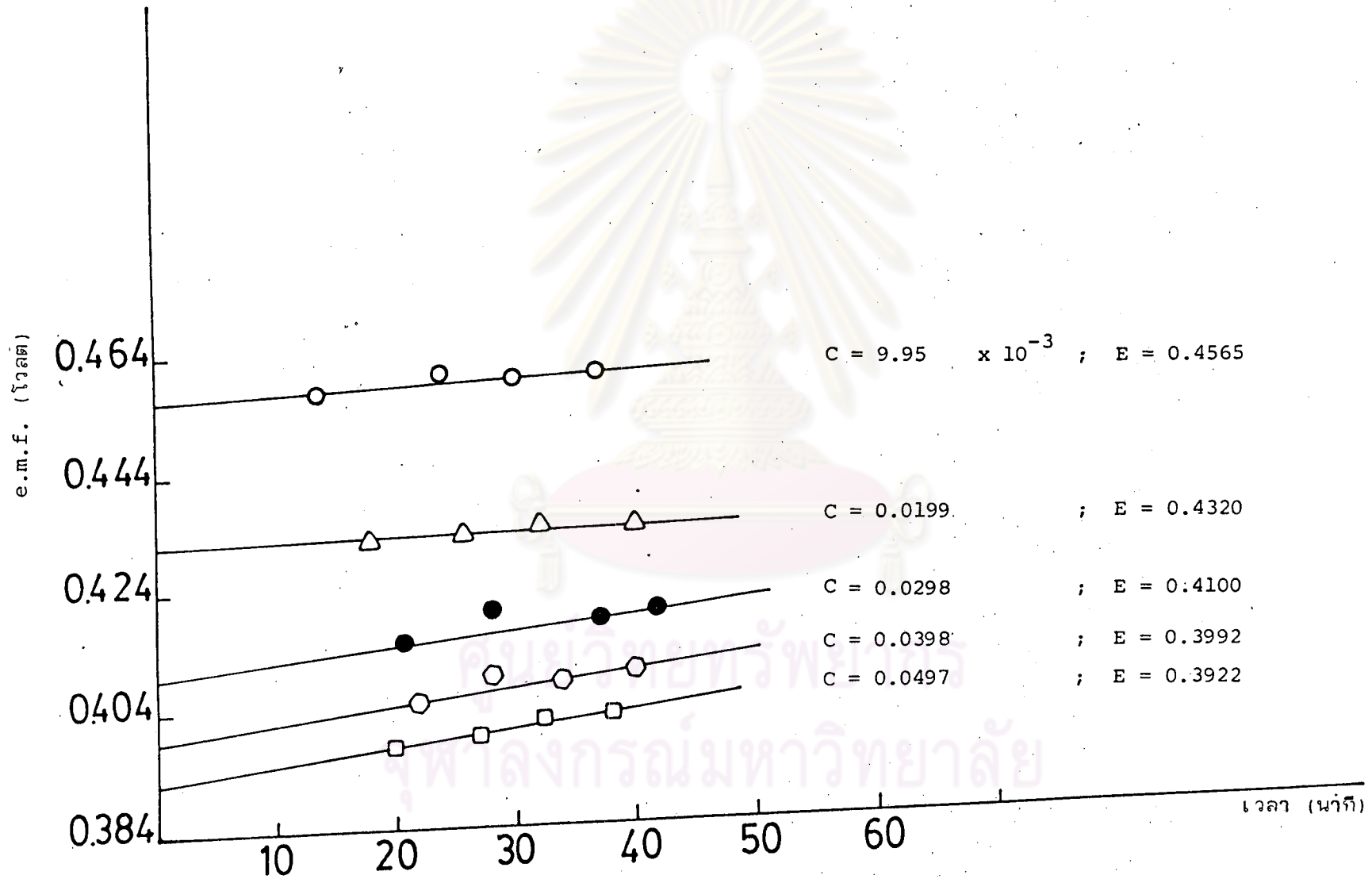
HCl ใน H <sub>2</sub> O			HCl ใน 10 % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			HCl ใน 6.583 % $\left[ \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right]$		
C (โมล/เดซิเมตร <sup>3</sup> )	เวลา (นาที)	e.m.f. (โวลต์)	C (โมล/เดซิเมตร <sup>3</sup> )	เวลา (นาที)	e.m.f. (โวลต์)	C (โมล/เดซิเมตร <sup>3</sup> )	เวลา (นาที)	e.m.f. (โวลต์)
0.0068	15	0.47844	9.95 x 10 <sup>-3</sup>	14	0.45752	4.89 x 10 <sup>-3</sup>	19	0.48965
	24	0.47921		24	0.46027		26	0.49373
	35	0.47902		30	0.45844		32	0.49480
	50	0.47939		37	0.45900		39	0.49581
	ที่เวลาศูนย์ = 0.4785			ที่เวลาศูนย์ = 0.4565			ที่เวลาศูนย์ = 0.4890	
0.0198	16	0.42505	0.0199	18	0.43262	0.0202	21	0.43010
	25	0.42551		26	0.43272		30	0.43045
	33	0.42587		32	0.43371		39	0.43078
	45	0.42587		40	0.43287		44	0.43078
	ที่เวลาศูนย์ = 0.4248			ที่เวลาศูนย์ = 0.4320			ที่เวลาศูนย์ = 0.4290	
0.0297	20	0.40502	0.0298	21	0.41463	0.0303	22	0.41524
	27	0.40594		28	0.4194		28	0.41524
	38	0.40587		37	0.41828		35	0.41555
	47	0.40601		42	0.41925		50	0.41620
	ที่เวลาศูนย์ = 0.4045			ที่เวลาศูนย์ = 0.4100			ที่เวลาศูนย์ = 0.4140	
0.0396	15	0.39052	0.0398	22	0.40474	0.0404	20	0.40480
	22	0.39110		28	0.40845		34	0.40518
	30	0.39120		34	0.40770		40	0.40540
	40	0.39120		40	0.40900		50	0.40552
	ที่เวลาศูนย์ = 0.3902			ที่เวลาศูนย์ = 0.3992			ที่เวลาศูนย์ = 0.4039	
0.0495	17	0.37945	0.0497	20	0.39683	0.0505	18	0.39832
	28	0.37998		27	0.39856		26	0.39861
	36	0.38003		32	0.40183		40	0.39912
	45	0.38003		38	0.40101		45	0.39912
	ที่เวลาศูนย์ = 0.3790			ที่เวลาศูนย์ = 0.3922			ที่เวลาศูนย์ = 0.3975	

ตารางที่ 3.2 แสดงค่าการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของ HBr ในตัวทำละลายต่าง ๆ ที่แก้ไขค่าแล้ว

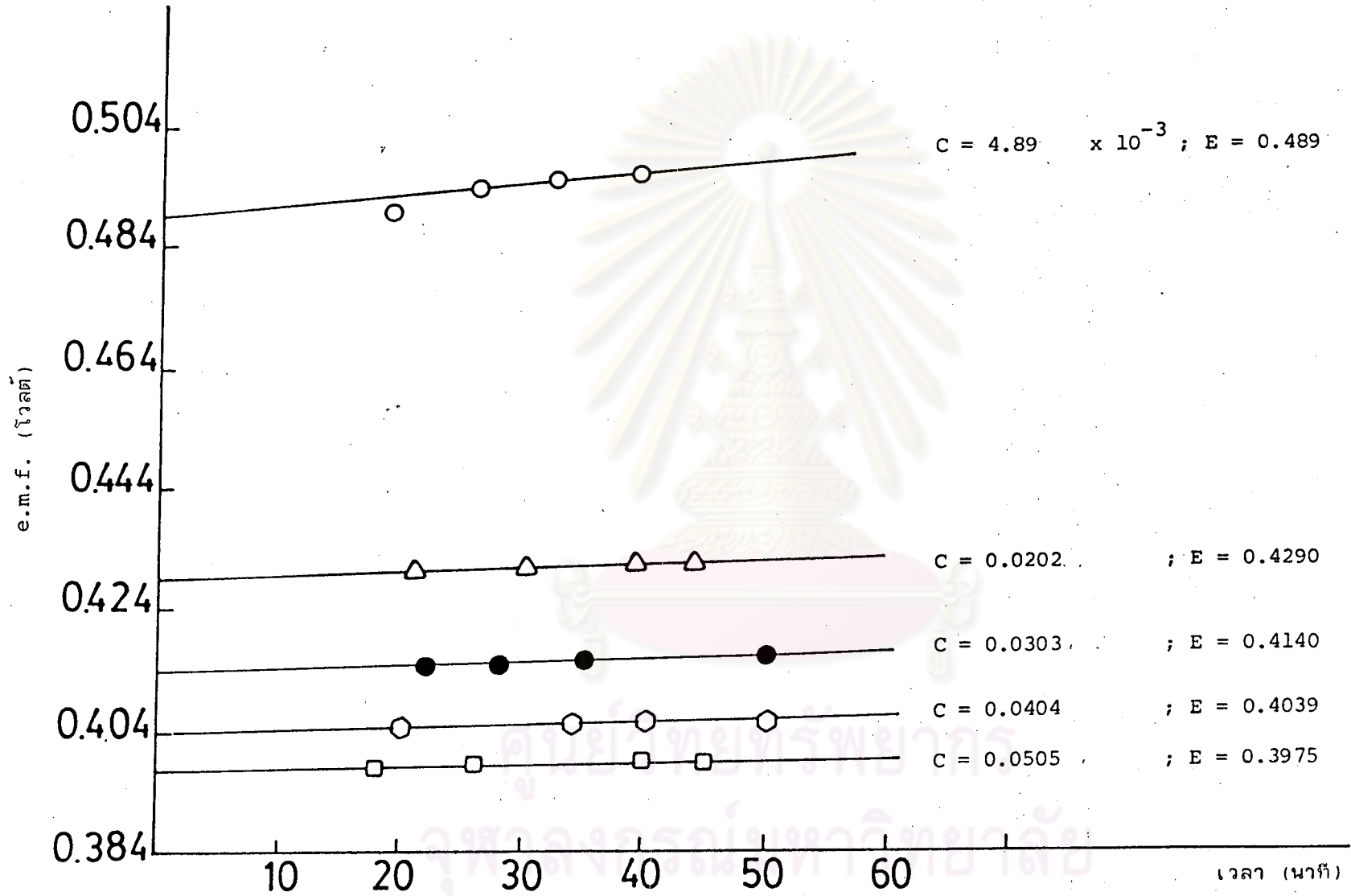
HBr ใน H <sub>2</sub> O			HBr ใน 10 % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			HBr ใน 6.583 % $\left[ \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right]$		
C (โมล/เดซิเมตร <sup>3</sup> )	เวลา (นาทีก)	e.m.f. (โวลต์)	C (โมล/เดซิเมตร <sup>3</sup> )	เวลา (นาทีก)	e.m.f. (โวลต์)	C (โมล/เดซิเมตร <sup>3</sup> )	เวลา (นาทีก)	e.m.f. (โวลต์)
5.35 x 10 <sup>-3</sup>	20	0.34135	0.0105	21	0.30825	5.14 x 10 <sup>-3</sup>	20	0.34390
	30	0.34198		32	0.30925		35	0.34394
	49	0.34226		41	0.30951		40	0.34412
	54	0.34226		49	0.31185		45	0.34412
				60	0.31185			
	ที่เวลาเฉลี่ย = 0.3420			ที่เวลาเฉลี่ย = 0.3060			ที่เวลาเฉลี่ย = 0.3440	
0.0183	12	0.28223	0.0185	19	0.28210	0.0185	20	0.28373
	19	0.28216		26	0.28285		33	0.28379
	28	0.28216		33	0.28375		43	0.28383
	36	0.2818		40	0.28446		50	0.28364
				51	0.28337			
	ที่เวลาเฉลี่ย = 0.2815			ที่เวลาเฉลี่ย = 0.2795			ที่เวลาเฉลี่ย = 0.2835	
0.0293	10	0.25801	0.0277	22	0.26441	0.0277	20	0.26585
	38	0.25946		31	0.26563		34	0.26600
	51	0.25910		37	0.26610		42	0.26605
	57	0.25853		44	0.26688		50	0.26595
				58	0.26743			
	ที่เวลาเฉลี่ย = 0.2574			ที่เวลาเฉลี่ย = 0.2620			ที่เวลาเฉลี่ย = 0.2652	
0.0405	10	0.24388	0.0370	12	0.25151	0.0370	15	0.25351
	18	0.24397		33	0.25440		25	0.25421
	30	0.24397		42	0.25586		35	0.25431
	40	0.24385		46	0.25628		45	0.25425
				57	0.25568			
	ที่เวลาเฉลี่ย = 0.2438			ที่เวลาเฉลี่ย = 0.2498			ที่เวลาเฉลี่ย = 0.2530	
0.0500	8	0.23383	0.0462	16	0.24119	0.0509	33	0.24173
	17	0.23431		24	0.24128		43	0.24217
	26	0.23424		32	0.24222		48	0.24261
	34	0.23473		39	0.24144		55	0.24270
	43	0.23473		47	0.24175			
	ที่เวลาเฉลี่ย = 0.2340			ที่เวลาเฉลี่ย = 0.2400			ที่เวลาเฉลี่ย = 0.2400	



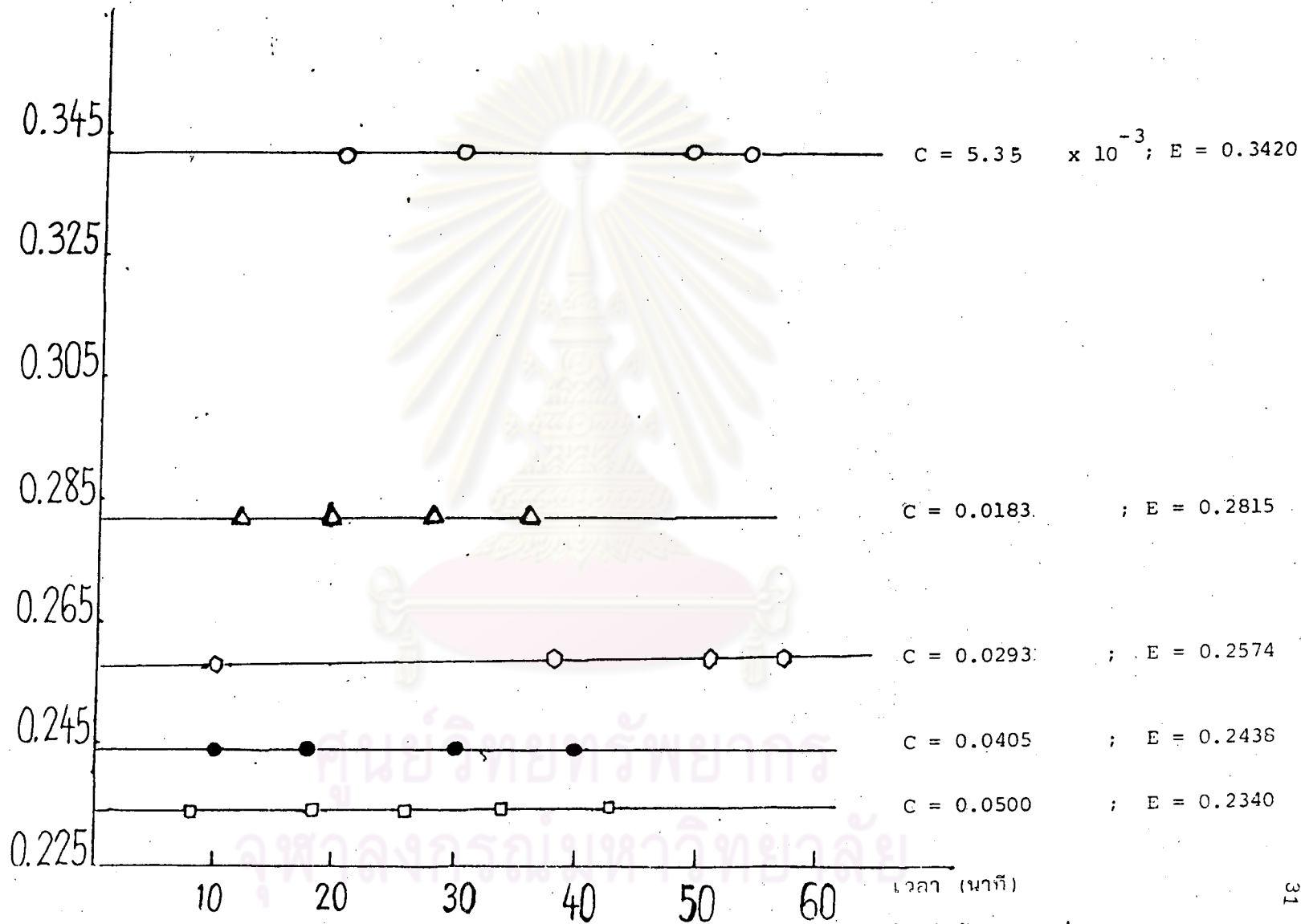
รูปที่ 3.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง e.m.f. กับเวลาของ HCl ในน้ำ ที่ความเข้มข้นของ HCl ต่าง ๆ กัน



รูปที่ 3.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง e.m.f. กับเวลาของ HCl ใน 10 % เอธานอล ที่ความเข้มข้น HCl ต่าง ๆ กัน

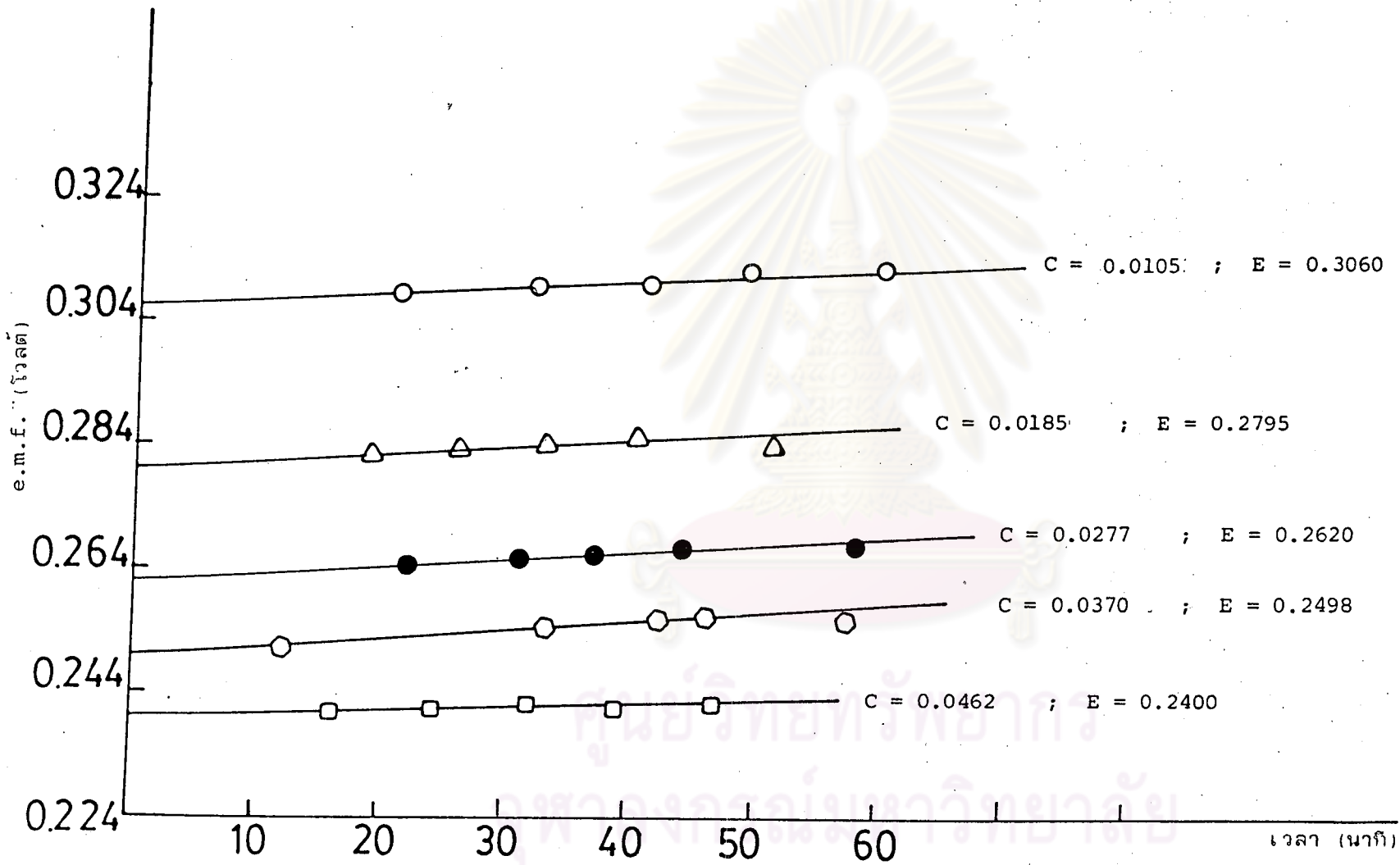


รูปที่ 3.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง e.m.f กับเวลาของ HCl ใน 6.583 % ไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นของ HCl ต่าง ๆ กัน

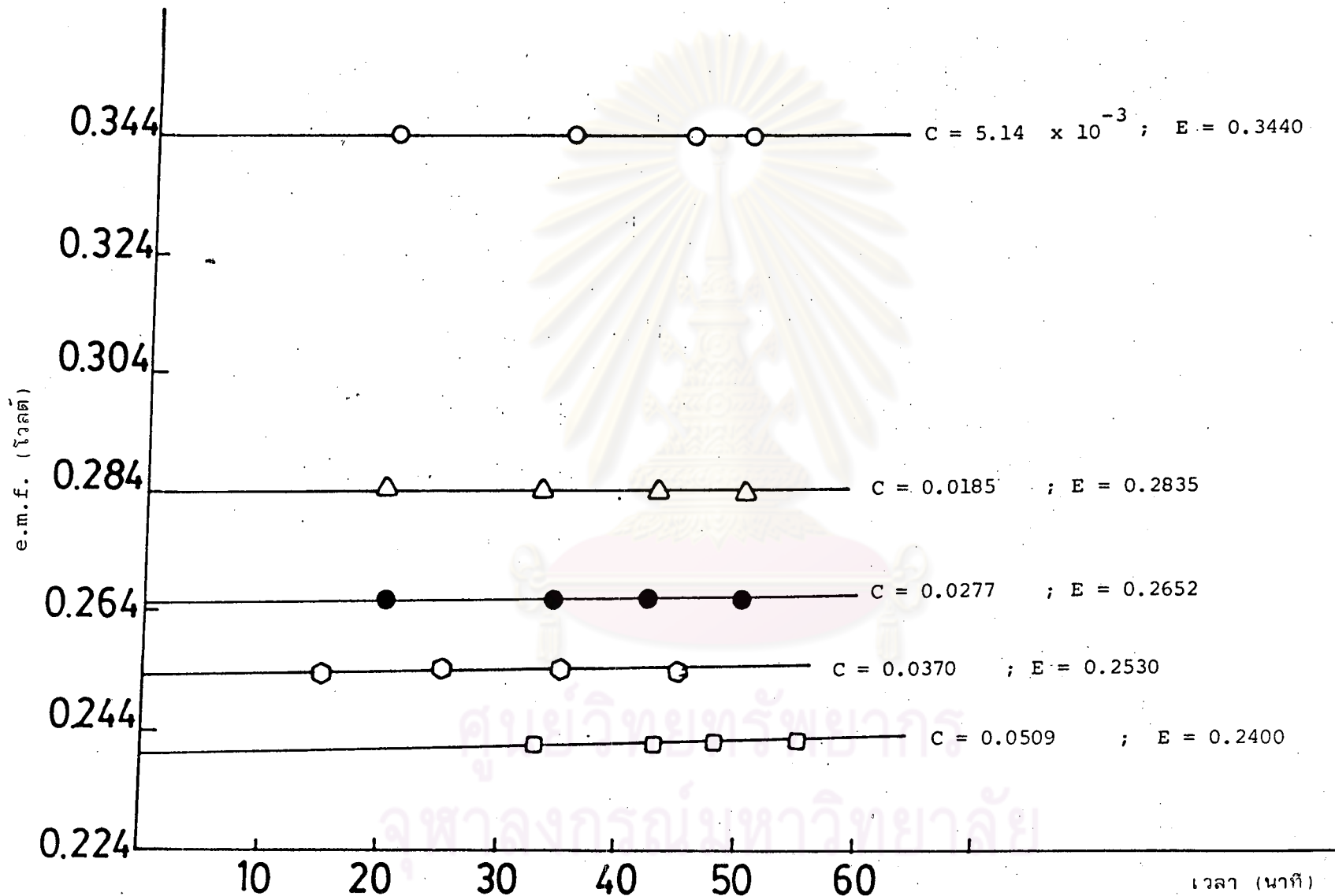


รูปที่ 3.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง e.m.f. กับเวลาของ HBr ในน้ำ ที่ความเข้มข้น HBr ต่าง ๆ กัน





รูปที่ 3.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง e.m.f. กับเวลาของ HBr ใน 10 % เอทานอล ที่ความเข้มข้น HBr ต่าง ๆ กัน



รูปที่ 3.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง e.m.f. กับเวลาของ HBr ใน 6.583 % ไดออกเซน ที่ความเข้มข้นของ HBr ต่าง ๆ กัน

ตาราง 3.3 ผลของการทดลองและการคำนวณของขั้ว Ag, AgCl ในน้ำที่ 25° C

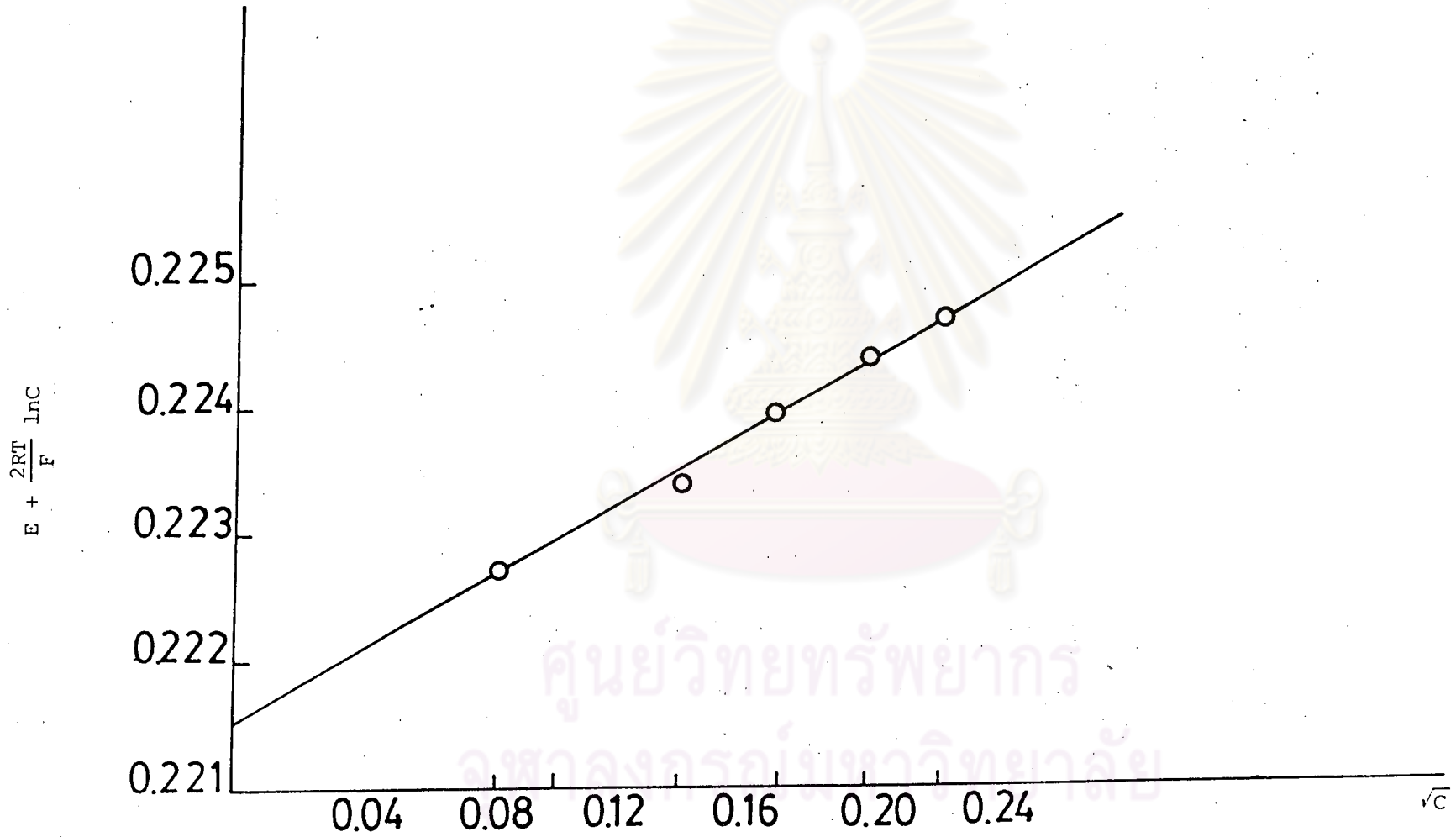
$E_{\text{เซลล์}}$ (โวลต์)	HCl; C (โมล/เดซิเมตร <sup>3</sup> )	$\sqrt{C}$	$\frac{2RT}{F} \ln C$	$E_{\text{เซลล์}} + \frac{2RT}{F} \ln C$
0.4785	0.0068	0.0828	-0.2558	0.2227
0.4248	0.0198	0.1407	-0.2014	0.2234
0.4045	0.0297	0.1724	-0.1806	0.2239
0.3902	0.0396	0.1990	-0.1658	0.2244
0.3790	0.0495	0.2225	-0.1543	0.2247

ตาราง 3.4 ผลของการทดลองและการคำนวณของขั้ว Ag, AgBr ในน้ำที่ 25° C

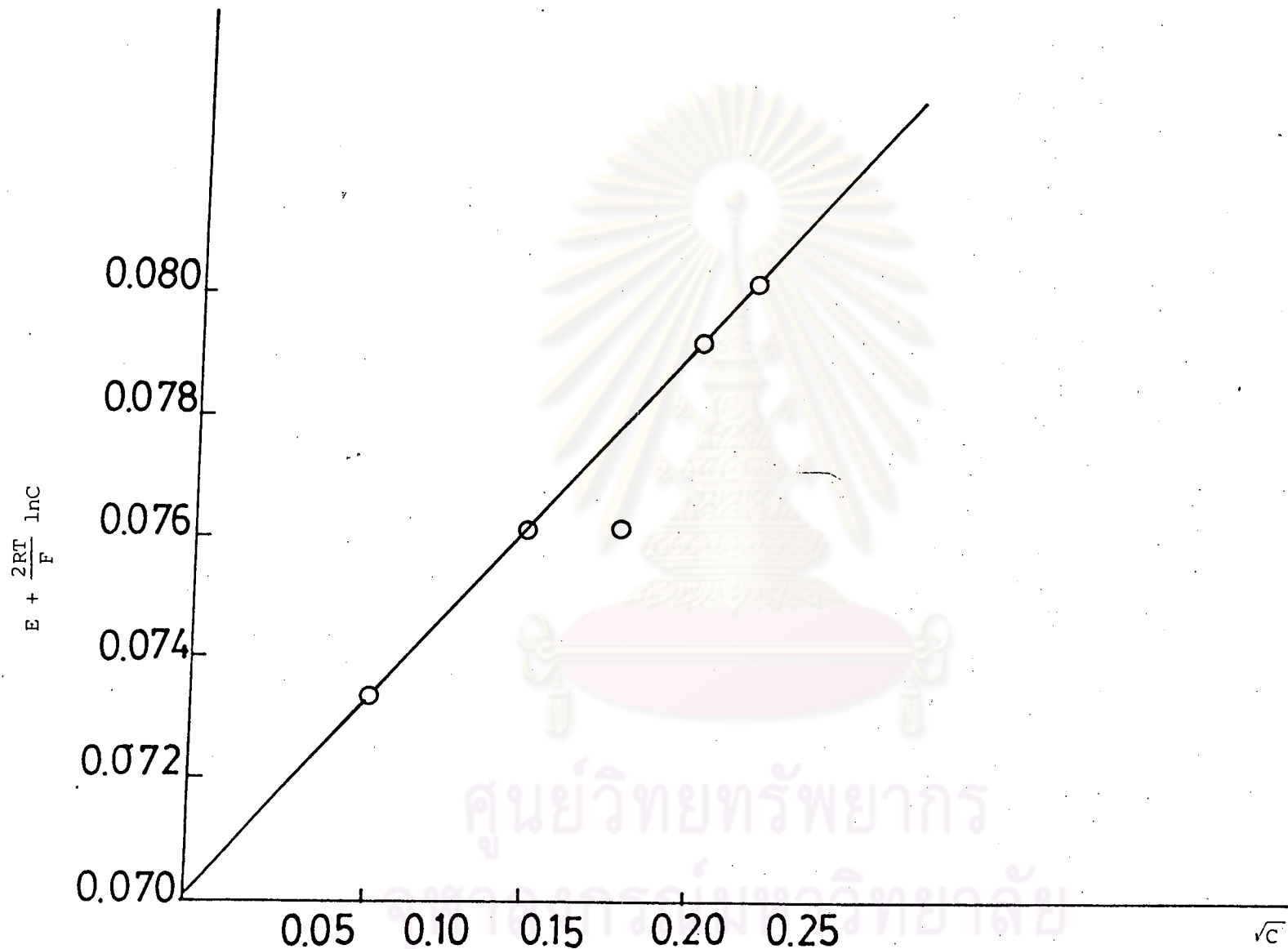
$E_{\text{เซลล์}}$ (โวลต์)	HBr; C (โมล/เดซิเมตร <sup>3</sup> )	$\sqrt{C}$	$\frac{2RT}{F} \ln C$	$E_{\text{เซลล์}} + \frac{2RT}{F} \ln C$
0.3420	$5.35 \times 10^{-3}$	0.0731	-0.2686	0.0734
0.2815	0.0183	0.1353	-0.2054	0.0761
0.2574	0.0293	0.1712	-0.1813	0.0761
0.2438	0.0405	0.2014	-0.16456	0.0792
0.2340	0.0500	0.2236	-0.1538	0.0802



17855991E



รูปที่ 3.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $E + \frac{2RT}{F} \ln C$  กับ  $\sqrt{C}$  ของ HCl ในน้ำ



รูปที่ 3.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $E + \frac{2RT}{F} \ln C$  กับ  $\sqrt{C}$  ของ HBr ในน้ำ

ตาราง 3.5 ผลการทดลองและการคำนวณของขั้ว Ag, AgCl ในตัวทำละลายผสม 10 % เอธานอลน้ำหนักโดยน้ำหนัก

C (โมลาร์ดี)	m (โมลาลิตี้)	E <sub>เซลล์</sub>	0.1183log m	0.1183log (1+0.002 G <sub>o</sub> m)	$\frac{0.1183\sqrt{C}}{1 + a_o B\sqrt{C}}$	E <sup>o'</sup>
9.95 x 10 <sup>-3</sup>	0.0102	0.4565	-0.2356	2.00 x 10 <sup>-5</sup>	5.79 x 10 <sup>-3</sup>	0.2151
0.0199	0.0204	0.4320	-0.1999	4.02 x 10 <sup>-5</sup>	7.79 x 10 <sup>-3</sup>	0.2242
0.0298	0.0306	0.4100	-0.1791	6.00 x 10 <sup>-5</sup>	9.18 x 10 <sup>-3</sup>	0.2216
0.0398	0.0408	0.3992	-0.1643	8.04 x 10 <sup>-5</sup>	0.0102	0.2245
0.0497	0.0510	0.3922	-0.1529	1.00 x 10 <sup>-4</sup>	0.0112	0.2280

ตาราง 3.6 ผลการทดลองและการคำนวณของขั้ว Ag, AgCl ในตัวทำละลายผสม 6.583 % ไดออกเซน น้ำหนักโดยน้ำหนัก

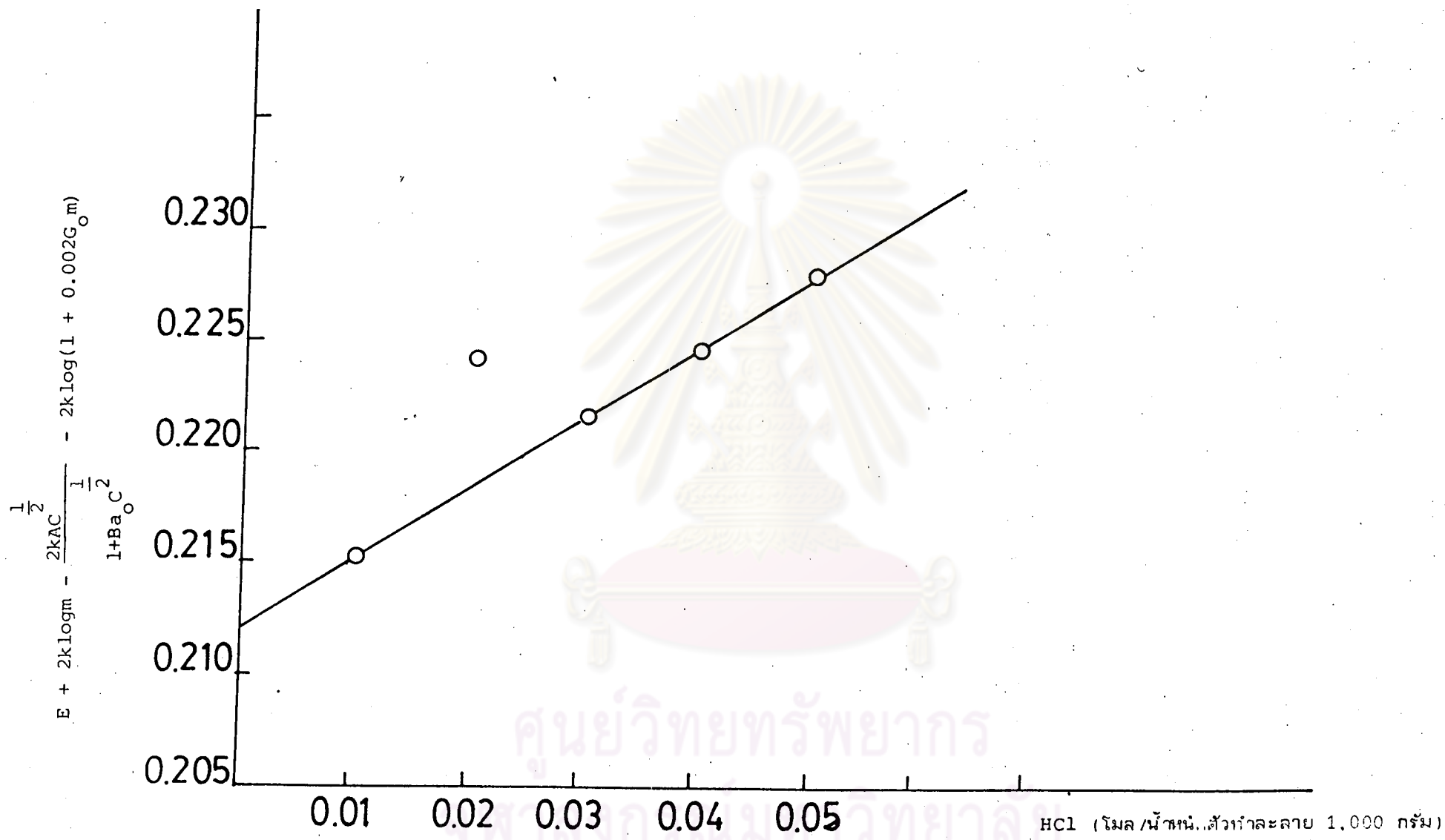
C (โมลาร์ดี)	m (โมลาลิตี้)	E <sub>เซลล์</sub>	0.1183log m	0.1183log (1+0.002 G <sub>o</sub> m)	$\frac{0.1183\sqrt{C}}{1 + a_o B\sqrt{C}}$	E <sup>o'</sup>
4.89 x 10 <sup>-3</sup>	4.9 x 10 <sup>-3</sup>	0.4890	-0.2732	9.56 x 10 <sup>-6</sup>	4.25 x 10 <sup>-3</sup>	0.2115
0.0202	0.0202	0.4290	-0.2004	3.94 x 10 <sup>-5</sup>	7.89 x 10 <sup>-3</sup>	0.2207
0.0303	0.0303	0.4140	-0.1796	5.92 x 10 <sup>-5</sup>	9.31 x 10 <sup>-3</sup>	0.2250
0.0404	0.0405	0.4039	-0.1647	7.90 x 10 <sup>-5</sup>	0.0104	0.2287
0.0505	0.0506	0.3975	-0.1533	9.87 x 10 <sup>-5</sup>	0.0113	0.2329

ตาราง 3.7 ผลการทดลองและการคำนวณของขั้ว Ag, AgBr ในตัวทำละลายผสม 10 % เอธานอล น้ำหนักโดยน้ำหนัก

C (โมลาริตี)	m (โมลาลิตี)	E <sub>เซลล์</sub>	0.1183log m	0.1183log (1+0.002 G <sub>o</sub> m)	$\frac{0.1183A\sqrt{C}}{1 + a_{\text{O}}B\sqrt{C}}$	E <sup>o'</sup>
0.0105	0.0107	0.3060	-0.2331	$2.11 \times 10^{-5}$	$5.82 \times 10^{-3}$	0.0670
0.0185	0.0189	0.2795	-0.2038	$3.73 \times 10^{-5}$	$7.35 \times 10^{-3}$	0.0683
0.0277	0.0284	0.2620	-0.1829	$5.60 \times 10^{-5}$	$8.65 \times 10^{-3}$	0.0704
0.0370	0.0378	0.2498	-0.1682	$7.45 \times 10^{-5}$	$9.69 \times 10^{-3}$	0.0719
0.0462	0.0473	0.2400	-0.1567	$9.32 \times 10^{-5}$	0.0105	0.0727

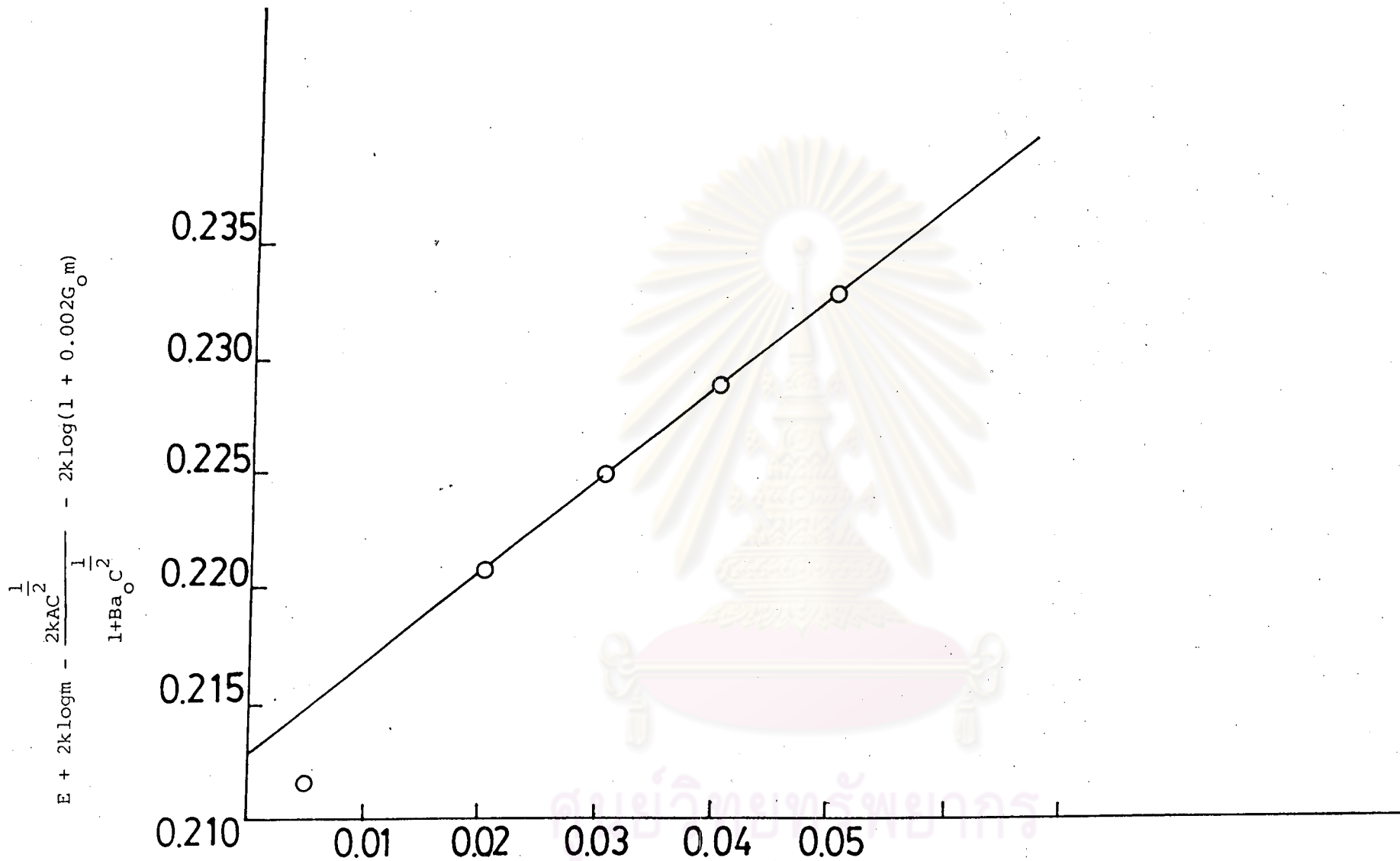
ตาราง 3.8 ผลการทดลองและการคำนวณของขั้ว Ag, AgBr ในตัวทำละลายผสม 6.583 % ไดออกเซน น้ำหนักโดยน้ำหนัก

C (โมลาริตี)	m (โมลาลิตี)	E <sub>เซลล์</sub>	0.1183log m	0.1183log (1+0.002 G <sub>o</sub> m)	$\frac{0.1183A\sqrt{C}}{1 + a_{\text{O}}B\sqrt{C}}$	E <sup>o'</sup>
$5.14 \times 10^{-3}$	$5.14 \times 10^{-3}$	0.3440	-0.2707	$1.00 \times 10^{-5}$	$4.29 \times 10^{-3}$	0.0690
0.0185	0.0185	0.2835	-0.2049	$3.61 \times 10^{-5}$	$7.42 \times 10^{-3}$	0.0711
0.0277	0.0277	0.2652	-0.1842	$5.41 \times 10^{-5}$	$8.72 \times 10^{-3}$	0.0722
0.0370	0.0371	0.2530	-0.1692	$7.24 \times 10^{-5}$	$9.78 \times 10^{-3}$	0.0740
0.0509	0.0510	0.2400	-0.1528	$9.95 \times 10^{-5}$	0.0109	0.0761

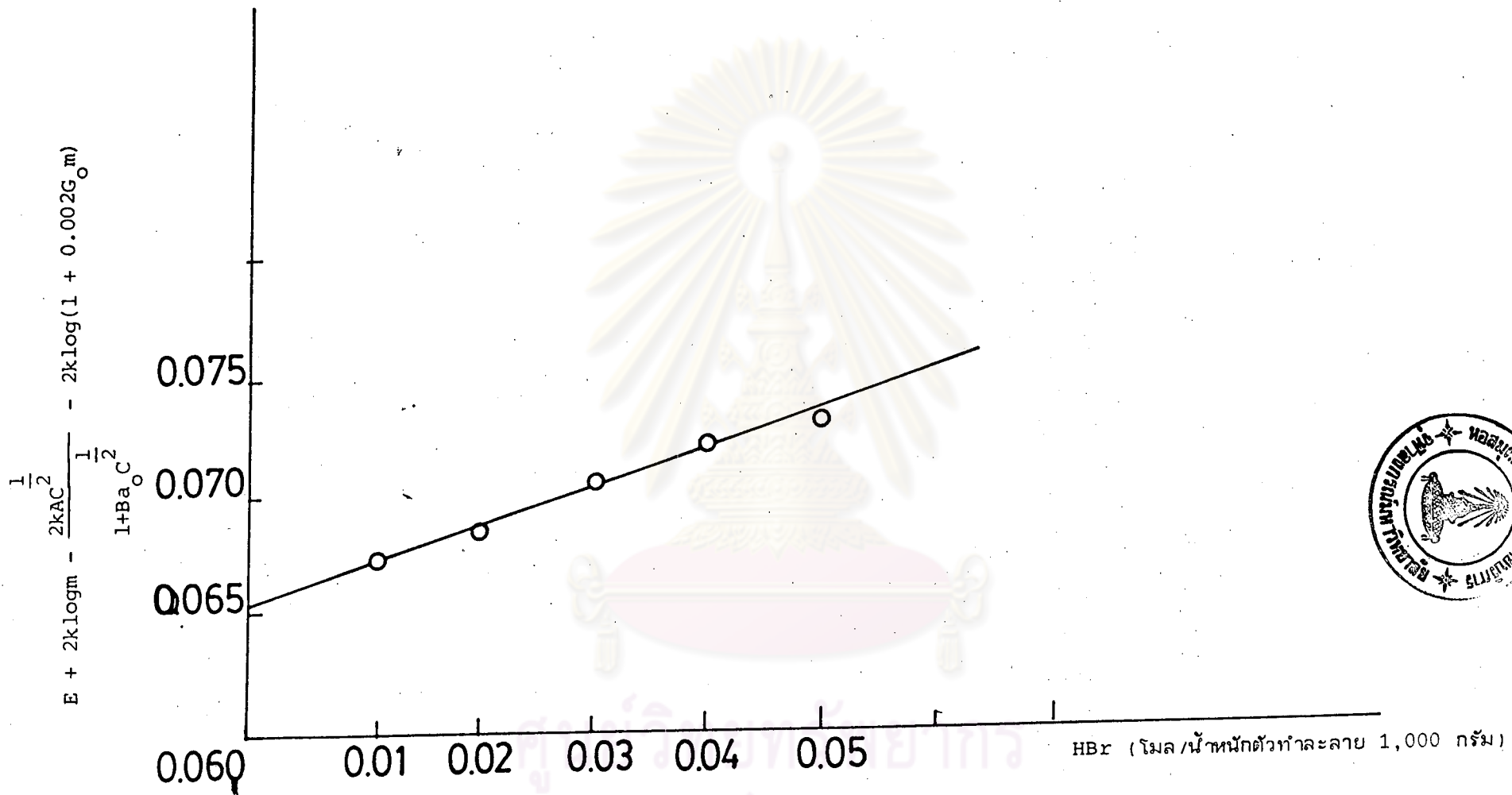


รูปที่ 3.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $E + 2k \log m - \frac{2kAC}{1 + BaO C^2} \cdot \frac{I}{2} - 2k \log (1 + 0.002G m)$  กับ  $m$  ของ HCl ใน 10 % เอธานอล

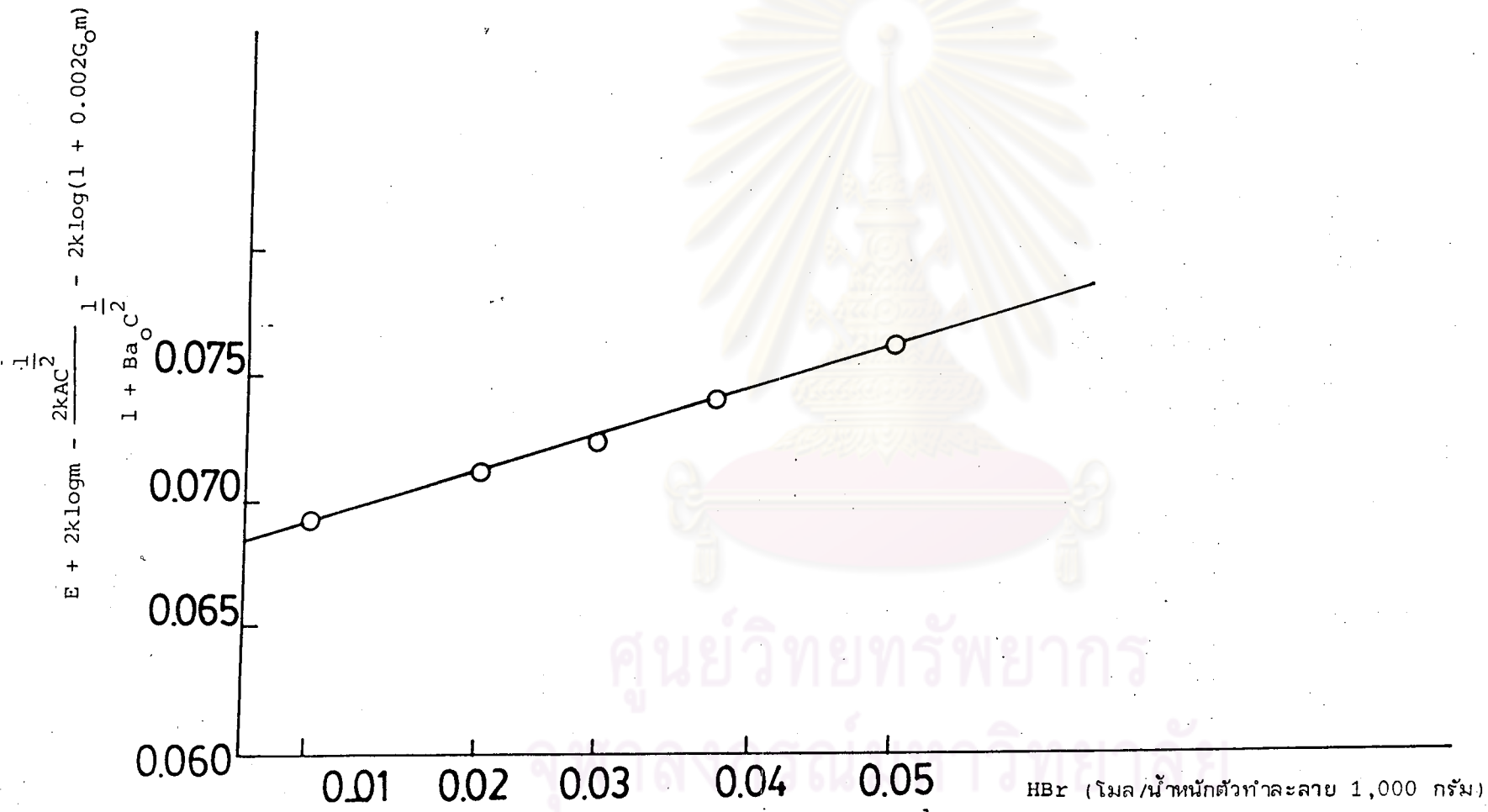




รูปที่ 3.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $E + 2k \log m - \frac{2kAC^{\frac{1}{2}}}{1 + BaO C^{\frac{1}{2}}} - 2k \log(1 + 0.002G_O m)$  กับ  $m$  ของ HCl ใน 6.583 % โคออกเซน HCl (โมล/น้ำหนักตัวทำละลาย 1,000 กรัม)



รูปที่ 3.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $E + 2k \log m - \frac{2kAC}{1 + BaO} \frac{1}{2} - 2k \log(1 + 0.002G_m)$  กับ  $m$  ของ HBr ใน 10% เอธานอล



รูปที่ 3.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $E + 2k \log m - \frac{2kAC^2}{1 + Ba_0C^2} - 2k \log(1 + 0.002G_0m)$  กับ  $m$  ของ HBr ใน 6.583 % ไดออกเซน

ตาราง 3.9 แสดงค่าผลของไพรมารี มีเดียมของ HCl และ HBr ในตัวทำละลายต่างๆ.

สาร	$E_m^{\circ}$			$\log_{\text{W}}^{\text{S}} \gamma_{\pm}$	
	น้ำ	10 % เอธานอล	6.583% ไดออกเซน	น้ำ → 10% เอธานอล	น้ำ → 6.583% ไดออกเซน
HCl	0.22168	0.2120	0.2130	0.0818258	0.0733727
HBr	0.07025	0.06538	0.06838	0.0411665	0.0158072

ตาราง 3.10 แสดงค่า  $\Delta G_t^{\circ}$  ของ HCl และ HBr ในตัวทำละลายต่าง ๆ

สาร	$E_N^{\circ}$			$\Delta G_t^{\circ}$ (จูล/โมล)	
	น้ำ	10 % เอธานอล	6.583% ไดออกเซน	น้ำ → 10% เอธานอล	น้ำ → 6.583% ไดออกเซน
HCl	0.0153226	$8.8877 \times 10^{-3}$	$9.4062 \times 10^{-3}$	620.88	570.86
HBr	-0.1361073	-0.1377322	-0.1352137	156.78	-86.22

ตาราง 3.11 แสดงค่า  $\Delta G_t^\circ$ ,  $\Delta G_{t, el}^\circ$  และ  $\Delta G_{t, ch}^\circ$  ของ HCl และ HBr ในตัวทำละลายต่าง ๆ

สาร	$\Delta G_t^\circ$ (จูล/โมล)		$\Delta G_{t, el}^\circ$ (จูล/โมล)		$\Delta G_{t, ch}^\circ$ (จูล/โมล)	
	น้ำ→10% เอธานอล	น้ำ→6.583% ไดออกเซน	น้ำ→10% เอธานอล	น้ำ→6.583% ไดออกเซน	น้ำ→10% เอธานอล	น้ำ→6.583% ไดออกเซน
HCl	620.88	570.86	637.94	637.94	-17.06	-67.08
HBr	156.78	-86.22	610.28	610.28	-453.5	-696.5

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

