

## การทดลองที่ 18

### ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานและสัมประสิทธิ์ตัวกลางแอคติวิตี

#### จุดประสงค์

1. หาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้า และสัมประสิทธิ์ตัวกลางแอคติวิตี (mean activity coefficient) โดยการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า

#### ทฤษฎี

1. พิจารณาเซลล์ที่มีปฏิกิริยารวมเป็น



สมการเนินส์สำหรับปฏิกิริยานี้คือ

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2)$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_C^c m_D^d \gamma_C^c \gamma_D^d}{m_A^a m_B^b \gamma_A^a \gamma_B^b}$$

หรือ 
$$E + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_C^c m_D^d}{m_A^a m_B^b} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \quad (3)$$

เช่น เซลล์  $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g})(1 \text{ บรรยากาศ})|\text{HCl}(\text{a})|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}$

ปฏิกิริยารวม  $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$  ฉะนั้นสมการ

(3) สำหรับปฏิกิริยานี้จะเป็น

$$E_{\text{เซลล์}} + \frac{2RT}{F} \ln m = E_{\text{Ag}|\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad (4)$$

เมื่อ  $m$  คือความเข้มข้นในหน่วยโมลแลล และ  $\gamma_{\pm}$  คือสัมประสิทธิ์ตัวกลางแยกตัวดี (  $a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm}^2 m^2$  ) จากกฎข้อจำกัดของดีบาย-ฮักเกิล (Debye-Hückel Limiting Law) เกี่ยวกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ชนิด 1:1 ซึ่งความแรงเชิงไอออน  $I=m$  จะทำให้

$$\ln \gamma_{\pm} = -Ah \quad (5)$$

เมื่อ  $A$  เป็นค่าคงที่ แทนค่าสมการ (5) ลงใน (4)

$$E_{\text{เซลล์}} + \frac{2RT}{F} \ln m = E_{\text{Ag}|\text{AgCl}}^{\circ} + \frac{2RT}{F} A m^{1/2} \quad (6)$$

ถ้าวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ที่ความเข้มข้น  $\text{HCl}$  ต่างๆกัน และเขียนกราฟระหว่างเทอมทางซ้ายมือของสมการ (6) กับ  $m^{1/2}$  ควรจะได้กราฟเส้นตรงที่มีจุดตัดแกนตั้ง ( $m^{1/2} = 0$ ) เท่ากับ  $E^{\circ}$  และความชันเท่ากับ  $2RTA/F$  การแทนค่า  $E^{\circ}$  ในสมการ (4) จะได้สัมประสิทธิ์ตัวกลางแยกตัวดีที่ความเข้มข้นต่างๆ

### อุปกรณ์และสารเคมี

ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 และ 250 ลบ.ซม.

ขวดรูปกรวยขนาด 250 และ 500 ลบ.ซม.

ปิเปตขนาด 5 ลบ.ซม.

ขั้วไฟฟ้าสังกะสี

ขั้วไฟฟ้า Ag|AgCl(s)

ลวดโลหะเงิน

โพแทสเซียมไอโอดีน

กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid ( HCl ))

ซิงค์คลอไรด์ ( zinc chloride ( ZnCl<sub>2</sub> ))

### วิธีการทดลอง

1. เตรียมขั้วไฟฟ้า Ag|AgCl และทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าสังกะสี (ดูการทดลองที่ 17)
2. เตรียมสารละลาย ZnCl<sub>2</sub> ความเข้มข้นต่างๆกัน (ระหว่าง 1.00 - 0.001 โมลาร์)
3. วัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์  
$$\text{Zn}|\text{ZnCl}_2|\text{AgCl(s)}|\text{Ag}$$
 ที่ความเข้มข้น ZnCl<sub>2</sub> ต่างๆ กัน บันทึกผลการทดลอง

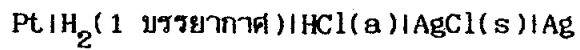
### การวิเคราะห์ผลและการคำนวณ

1. เขียนปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้ว และปฏิกิริยารวมของเซลล์
2. ใช้วิธีการเดียวกันกับสมการ (6) คำนวณค่า  $E_{\text{เซลล์}}^{\circ}$  และ  $E_{\text{Zn}|\text{ZnCl}_2}^{\circ}$
3. หาค่าสัมประสิทธิ์ตัวกลางแอคติวิตี ( $\gamma_{\pm}$ ) ของ ZnCl<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้นต่างๆ
4. เปรียบเทียบค่า  $\gamma_{\pm}$  ในข้อ 3 กับค่าที่คำนวณจากการใช้กฎข้อจำกัดของดีบาย-ฮักเกล

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 |Z_+ Z_-| \frac{\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}}$$

## คำถาม

1. ในการหาสัมประสิทธิ์ตัวกลางแยกตัวดีของของกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ระหว่างเซลล์เคมีไฟฟ้าสองแบบคือ



- และ  $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{HCl} (a_1) | \text{AgCl} (s) | \text{Ag} - \text{Ag} | \text{AgCl} (s) | \text{HCl} (a_2) | \text{H}_2 | \text{Pt}$   
จงให้เหตุผลว่านักศึกษาคควรเลือกใช้เซลล์แบบใด

แบบรายงานข้อมูลการทดลองที่ 18  
ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานและสัมประสิทธิ์ตัวกลางแอคติวิตี

ชื่อนักศึกษา ..... รหัสประจำตัว .....

ชื่อผู้ร่วมงาน 1. .... รหัสประจำตัว .....

                  2. .... รหัสประจำตัว .....

กลุ่มที่ ..... ตอนที่ .....

วันที่ทำการทดลอง .....

อุณหภูมิห้อง ..... °C

อุณหภูมิทำการทดลอง ..... °C

แรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์  $Zn|ZnCl_2(x \text{ โมลาร์})|AgCl(s)|Ag$

ความเข้มข้น $ZnCl_2$ (โมลาร์)	แรงเคลื่อนไฟฟ้า (โวลต์)

แบบรายงานข้อมูลการทดลองที่ 18  
ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานและสัมประสิทธิ์ตัวกลางแอกตีวิตี

ชื่อนักศึกษา ..... รหัสประจำตัว .....

ชื่อผู้ร่วมงาน 1. .... รหัสประจำตัว .....

                  2. .... รหัสประจำตัว .....

กลุ่มที่ ..... ตอนที่ .....

วันที่ทำการทดลอง .....

อุดมhuriห้อง ..... ซ

อุดมhuriที่ทำการทดลอง ..... ซ

แรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์  $Zn|ZnCl_2(x \text{ โมลาร์})||AgCl(s)||Ag$

ความเข้มข้น $ZnCl_2$ (โมลาร์)	แรงเคลื่อนไฟฟ้า (โวลต์)