

## การทดลองที่ 19

### สมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์เคมีไฟฟ้า

#### จุดประสงค์

1. ศึกษาการเปลี่ยนแปลงแรงเคลื่อนไฟฟ้ากับอุณหภูมิ
2. หาค่าฟังก์ชันเทอร์โมไดนามิกส์  $\Delta G$   $\Delta H$  และ  $\Delta S$  ที่อุณหภูมิ 25°C

#### ทฤษฎี

พิจารณาการเปลี่ยนแปลงทางพลังงานอิสระกิบบส์ ( $\Delta G$ ) ของเซลล์กัลวานิกชนิดย้อนกลับ เมื่ออุณหภูมิคงที่

$$\Delta G_T = -nFE_T \quad (1)$$

ซึ่งมีรูปสมการอนุพันธ์สัมพันธ์กับอุณหภูมิ T ที่ความดันคงที่ P เป็น

$$\left( \frac{\partial \Delta G_T}{\partial T} \right)_P = -nF \left( \frac{\partial E_T}{\partial T} \right)_P \quad (2)$$

ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\Delta G$  กับเอนโทรปี ( $\Delta S$ ) พิจารณาได้จากสมการกิบบส์-เฮล์มโฮลทซ์ (Gibbs-Helmholtz)

$$\left( \frac{\partial \Delta G_T}{\partial T} \right)_P = -\Delta S_T \quad (3)$$

แทนค่าสมการ (3) ลงในสมการ (2) จะได้

$$\Delta S_T = nF \left( \frac{\partial E_T}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

และจากนิยามของพลังงานอิสระกิบส์ กรณีที่อุณหภูมิคงที่

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (5)$$

ฉะนั้น แทนค่าสมการ (1) และสมการ (4) ลงในสมการ (5) จะได้

$$-nFE_T = \Delta H_T - nFT \left( \frac{\partial E_T}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{หรือ} \quad \Delta H_T = nF \left[ T \left( \frac{\partial E_T}{\partial T} \right)_P - E_T \right] \quad (6)$$

ดังนั้น สมการ (1)-(6) สามารถใช้คำนวณค่า  $\Delta G$   $\Delta S$  และ  $\Delta H$  ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์กัลวานิกต่างๆได้

### อุปกรณ์และสารเคมี

หลอดแก้วรูปตัว H

อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ

เทอร์โมมิเตอร์

ขั้วไฟฟ้าพลาทินัม

โพแทสเซียมไอโอดีน

ปรอท

ซิงค์ซัลเฟต (zinc sulphate ( $ZnSO_4$ ))

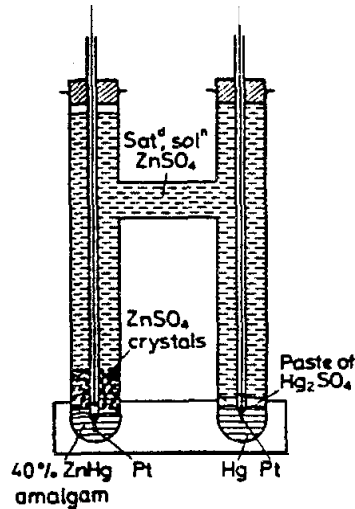
เมอร์คิวรีซัลเฟต (mercurous sulphate ( $Hg_2SO_4$ ))

โลหะสังกะสี

## วิธีการทดลอง

### 1. เตรียมเซลล์

$Zn | ZnSO_4 (s) | ZnSO_4$  (สารละลายอิ่มตัว)  $| Hg_2SO_4 (s) | Hg$  โดยใช้หลอดแก้วรูปตัว H ดังรูปที่ 19.1



รูปที่ 19.1 ส่วนประกอบของเซลล์กัลวานิกที่ใช้ศึกษา

2. นำเซลล์ที่เตรียมได้ในข้อ 1 แช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ โดยให้ระดับน้ำในอ่างอยู่ต่ำกว่าจุดบิตของเซลล์

3. ปรับอุณหภูมิน้ำในอ่างให้คงที่ที่ 5°ซ รอจนกระทั่งอุณหภูมิอยู่ในสมดุล วัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ด้วยเครื่องโพเทนทิโอมิเตอร์ ทำการทดลองซ้ำควรถ้าได้ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่คงที่อย่างน้อยภายในเวลา 5 นาที

4. เพิ่มอุณหภูมิครึ่งละ 5°ซ ทำการทดลองซ้ำเช่นเดียวกับข้อ 3 จนกระทั่งอุณหภูมิสุดท้ายเป็น 40°ซ

5. ในทางกลับกัน ทำให้น้ำในอ่างมีอุณหภูมิลดลงครึ่งละ 5°ซ (โดยการเติมน้ำแข็งรอจนกระทั่งอุณหภูมิกคงที่ (จะใช้เวลานานกว่าการเพิ่มอุณหภูมิ) วัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของ

เซลล์ที่อุณหภูมิต่างๆ จนได้จำนวนข้อมูลเท่ากับการเพิ่มอุณหภูมิ

6. บันทึกค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่วัดได้สำหรับอุณหภูมิทั้งสองชุด

- หมายเหตุ :
- ในการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแต่ละครั้ง ควรจะรอให้เซลล์อยู่ในสมดุลที่อุณหภูมินั้นๆ เสียก่อน จึงจะทำการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า
  - ปกติค่า  $(\partial E/\partial T)_P$  ค่อนข้างน้อย ดังนั้นในการวัด  $E_{\text{เซลล์}}$  ควรจะอ่านให้ได้ค่าละเอียดถึง  $\pm 0.01$  มิลลิโวลต์

### การวิเคราะห์ผลและการคำนวณ

1. เขียนกราฟระหว่างแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์  $E_{\text{เซลล์}}$  กับอุณหภูมิสัมบูรณ์  $T$  หาค่า  $(\partial E/\partial T)_P$
2. จากค่า  $E_{\text{เซลล์}}$  และ  $(\partial E/\partial T)_P$  คำนวณหา  $\Delta G$   $\Delta S$  และ  $\Delta H$  ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$
3. เขียนปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้ว และปฏิกิริยารวมของเซลล์
4. เปรียบเทียบ  $\Delta G$   $\Delta S$  และ  $\Delta H$  ของเซลล์ที่คำนวณโดยวิธีเคมีไฟฟ้า และวิธีเคมีความร้อน (ดูข้อมูลเทอร์โมไดนามิกส์)

### คำถาม

1. เครื่องหมาย (+ หรือ -) ของ  $(\partial E/\partial T)_P$  มีความสำคัญต่อฟังก์ชันเทอร์โมไดนามิกส์อย่างไร อธิบาย
2. จากการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าผลการทดลองเป็นไปตามสมการ

$$E^\circ(\text{V}) = 0.23659 - 4.8564 \times 10^{-4}t - 3.4205 \times 10^{-6}t^2 + 5.869 \times 10^{-9}t^3$$

เมื่อ  $t$  คืออุณหภูมิในหน่วย  $^\circ\text{C}$  จงคำนวณหา  $\Delta G$   $\Delta S$  และ  $\Delta H$  ของปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$

แบบรายงานการทดลองที่ 19  
สมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์เคมีไฟฟ้า

ชื่อนักศึกษา ..... รหัสประจำตัว .....

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

2. .... รหัสประจำตัว .....

กลุ่มที่ ..... ตอนที่ .....

วันที่ทำการทดลอง .....

อุณหภูมิห้อง ..... °C

อุณหภูมิทำการทดลอง ..... °C

การเปลี่ยนแปลงแรงเคลื่อนไฟฟ้ากับอุณหภูมิ

ชุดที่	อุณหภูมิ (°C)	แรงเคลื่อนไฟฟ้า (โวลต์)

แบบรายงานการทดลองที่ 19  
สมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์เคมีไฟฟ้า

ชื่อนักศึกษา ..... รหัสประจำตัว .....

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

2. .... รหัสประจำตัว .....

กลุ่มที่ ..... ตอนที่ .....

วันที่ทำการทดลอง .....

อุณหภูมิห้อง ..... °C

อุณหภูมิที่ทำการทดลอง ..... °C

การเปลี่ยนแปลงแรงเคลื่อนไฟฟ้ากับอุณหภูมิ

ชุดที่	อุณหภูมิ ( °C )	แรงเคลื่อนไฟฟ้า ( โวลต์ )