

13 ทฤษฎีของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน OXIDATION-REDUCTION THEORY

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน หรือปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณทางการวัดปริมาตรได้คืออีกวิธีหนึ่ง และนอกจากนี้ยังเป็นพื้นฐานของการศึกษาทางเคมีไฟฟ้า (electrochemistry) ทั้งนี้เพราะในปฏิกิริยารีดอกซ์ มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้น เมื่อเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจะทำให้มีกระแสไฟฟ้า (electric current) เข้ามาเกี่ยวข้อง การใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ในการวิเคราะห์หาปริมาณใช้ได้กว้างขวางกว่าวิธีการอื่น ๆ เพราะธาตุ หรือสารประกอบทุกตัวสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ดังนั้นจึงมีการศึกษาค้นคว้า และวิจัยอีกมาก เพื่อคิดค้นหาวิธีการ และเทคนิคต่าง ๆ ที่เกี่ยวกับการใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ในการวิเคราะห์หาปริมาณ จนทำให้เกิดแขนงวิชาเคมีขึ้นใหม่ เรียกว่า การวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเคมี (electroanalytical chemistry) สำหรับการศึกษาในขั้นนี้เป็นการศึกษาทฤษฎีขั้นพื้นฐานของเคมีไฟฟ้า ซึ่งจะประกอบขึ้นสำหรับการศึกษาเกี่ยวกับการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเคมีของวิธีโพเทนชิอเมตรี, คูลอมบ์, อิเล็กโทรกราวิเมตรี, โวลแทรมเมตรี และคอนดักติเมตรี ในขั้นสูงต่อไป

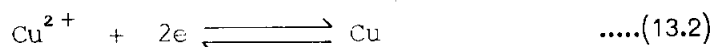
ในการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยารีดอกซ์ จำเป็นต้องเข้าใจความหมายของคำต่อไปนี้เป็นอย่างดี

ออกซิเดชัน (Oxidation) หมายถึง ปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน เช่น



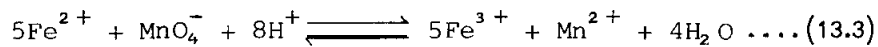
ตัวออกซิไดส์ (Oxidizing agent) หมายถึง สารที่สามารถรับอิเล็กตรอนได้ ปฏิกิริยาข้างบน ตัวออกซิไดส์คือ Zn^{2+}

รีดักชัน (Reduction) หมายถึง ปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน

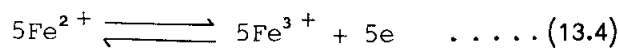


ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) หมายถึง สารที่สามารถให้อิเล็กตรอนได้ ปฏิกริยาข้างบน ตัวรีดิวซ์คือ Cu

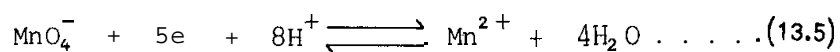
การแยกเขียนปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชัน ออกจากกัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแต่ละส่วนจะเรียกว่าครึ่งปฏิกิริยา (half reaction) เมื่อนำแต่ละครึ่งปฏิกิริยามารวมกันจะได้ปฏิกิริมารีดอกซ์ โดยที่จำนวนอิเล็กตรอนที่รับในปฏิกิริยารีดักชัน ต้องเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนที่ให้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น ปฏิกิริยา



ปฏิกิริยานี้จะได้มาจากการรวมกันของครึ่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Fe(II)



รวมกับ ครึ่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยารีดักชันของแมงกานेट



สมการออกซิเดชันของ Fe(II) จำเป็นต้องเอา 5 คูณตลอด เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับของปฏิกิริยารีดักชัน แล้วจึงนำทั้งสองสมการมารวมกัน

การทำสมการรีดอกซ์ให้สมดุล (Balancing Redox Reaction)

ในการคำนวณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์จำเป็นต้องมีขั้นตอนที่ต้องดุลสมการทางเคมีที่เกิดขึ้นให้ได้ วิธีการดุลสมการรีดอกซ์มีหลายวิธี วิธีที่นิยมใช้ และมีประโยชน์มากกว่าวิธีอื่น ๆ คือวิธีการของครึ่งปฏิกิริยา (half reaction method) วิธีการนี้ต้องแบ่งปฏิกิริยาเป็น 2 ส่วน คือส่วนที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และส่วนที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน แล้วปฏิบัติตามขั้นตอนดังนี้

1. เขียนครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดออกซิเดชันและทำสมการให้สมดุล
2. เขียนครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดรีดักชัน และทำสมการให้สมดุล
3. นำตัวเลขลงตัวน้อยๆ คูณสมการทั้งสองจนได้จำนวนอิเล็กตรอนของทั้งสองปฏิกิริยาเท่ากัน

4. รวมครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองเข้าด้วยกัน

ในการทำครึ่งปฏิกิริยาให้สมดุล โดยไม่จำเป็นต้องมีความรู้เกี่ยวกับค่าออกซิเดชัน นัมเบอร์ของสารสามารถทำได้โดยมีกฎเกณฑ์ดังนี้คือ

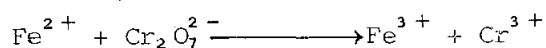
1. เขียนชื่อสารที่มีอยู่ในสารละลายในรูปไอออนถ้าเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ และเขียน

ในรูปของโมเลกุล ถ้าเป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน สัญลักษณ์ที่แสดงประจุหมายถึงไอออนของสารที่ไม่แสดงประจุหมายถึงธาตุ เช่น Zn^{+2} หมายถึงไอออนของโลหะสังกะสี แต่ถ้าเขียน Zn หมายถึง อะตอมของธาตุสังกะสี และ $Cr_2O_7^-$ หมายถึงไดโครเมตไอออน แต่ถ้าเขียนเป็น Cr_2O_7 หมายถึงสูตรโมเลกุลของโครเมียมเฮปทอกไซด์ ดังนั้นการเขียนสัญลักษณ์ต่าง ๆ ลงในครึ่งปฏิกิริยาต้องให้ตรงกับความจริงที่มีอยู่ในสารละลายว่าเป็นไอออน หรือธาตุ หรือโมเลกุลของสาร โดยในตอนเริ่มต้นให้เขียนไอออนหรือธาตุหรือโมเลกุลของสารที่เป็นตัวเปลี่ยนเลขออกซิเดชันลงไปครึ่งปฏิกิริยาก่อน

2. ทำจำนวนอะตอมของธาตุที่เปลี่ยนเลขออกซิเดชันในสมการให้สมดุล
3. ในการทำให้จำนวนออกซิเจนสมดุลในครึ่งปฏิกิริยา ทำได้โดยการเติมโมเลกุลของน้ำลงไปข้างใดข้างหนึ่งของครึ่งปฏิกิริยา
4. การทำให้จำนวนไฮโดรเจนในครึ่งปฏิกิริยาสมดุล ทำได้โดยเติมจำนวนโปรตอน (H^+) ลงในข้างใดข้างหนึ่งของครึ่งปฏิกิริยา ถ้าสารละลายเป็นเบสให้เติมไฮดรอกไซด์ไอออน [OH^-] ลงในข้างใดข้างหนึ่งของปฏิกิริยา ซึ่งจะทำให้เกิดการสะเทินขึ้นกับโปรตอนได้โมเลกุลของน้ำ (H_2O) ทำให้ในปฏิกิริยาต้องเขียนโมเลกุลของน้ำเพิ่มขึ้น หรือลดลงได้ในการทำให้สมการสมดุล
5. ทำให้ประจุสมดุล โดยการเติมจำนวนอิเล็กตรอน (e^-) ลงในข้างใดข้างหนึ่งของปฏิกิริยา

หลังจากที่ทำให้ครึ่งปฏิกิริยาสมดุลแล้ว คูณด้วยจำนวนตัวเลขลงตัวน้อย ๆ เพื่อให้แต่ละครึ่งปฏิกิริยามีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน แล้วนำมาบวกกัน จะพบว่ามีการหักล้างกันของอิเล็กตรอนที่เหมือนกันที่เกิดขึ้นกับตัวที่เกิดปฏิกิริยาปรากฏอยู่ข้างใดข้างหนึ่งของปฏิกิริยาได้เช่น H^+ , OH^- , และ H_2O เป็นต้น

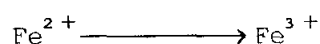
ตัวอย่างที่ 13.1 จงทำสมการที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง Fe^{2+} กับ $Cr_2O_7^{2-}$ ในสารละลายที่เป็นกรดให้สมดุล



วิธีทำ

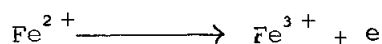
ดุลสมการของครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดออกซิเดชัน

1. ทำให้อะตอมสมดุล



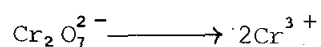
ปฏิกิริยานี้ไม่มีออกซิเจน และไฮโดรเจนเข้ามาเกี่ยวข้อง

2. ทำประจุของสมการให้สมดุล

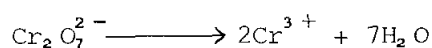


ดุลสมการของครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดรีดักชัน

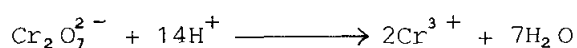
1. ทำให้อะตอมที่เกิดปฏิกิริยาสมดุล



2. ทำให้จำนวนออกซิเจนสมดุลโดยการเติมน้ำ เพราะว่าทางซ้ายมีออกซิเจน 7 ตัว ข้างขวามีจึงต้องเติม $7\text{H}_2\text{O}$



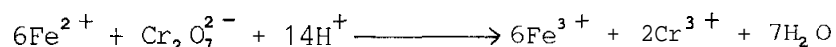
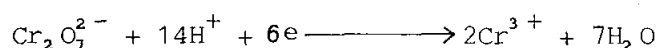
3. ทำให้จำนวนไฮโดรเจนสมดุลโดยการเติม H^+ เพราะว่ามีโปรตอน 14 ตัวทางขวามือ ดังนั้นต้องเติม 14H^+ ทางซ้ายมือ



4. ทำให้ประจุสมดุลโดยเติมอิเล็กตรอน จะเห็นว่าทางซ้ายมีประจุ +12 และขวามือมี +6 ดังนั้นต้องเติม $6e$ ลงทางซ้ายมือ

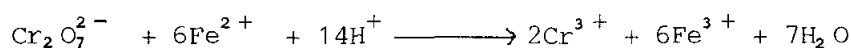


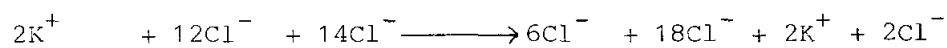
ต้องทำให้ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดออกซิเดชัน และรีดักชันมีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน ดังนั้นครึ่งปฏิกิริยาของออกซิเดชันต้องคูณด้วย 6 แล้วจึงนำครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองมาบวกกัน



ควรมีการเช็คดูว่าสมการถูกต้องหรือไม่ โดยดูว่าจำนวนของ Fe, Cr, O, H และประจุของทั้งสองข้างเท่ากัน

ถ้าต้องการเขียนปฏิกิริยาในรูปของโมเลกุลของสารประกอบที่ทำปฏิกิริยากัน สามารถเขียนได้ดังนี้



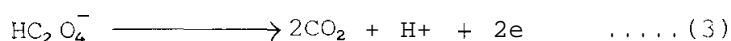
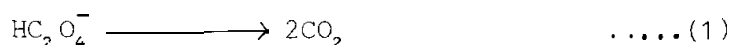


ตัวอย่างที่ 13.2 จงดุลสมการของการไทเทรตแคลเซียมออกซาเลต ด้วยเปอร์แมงกาเนต วิธีการวิเคราะห์ที่ทำโดยนำแคลเซียมออกซาเลตมาละลายในกรดซัลฟิวริกและต้ม ก่อนนำมาไทเทรตกับเปอร์แมงกาเนต ออกซาเลตที่ถูกไทเทรตจะอยู่ในรูปของไบออกซาเลต (HC_2O_4^-) เพราะว่าสารละลายเป็นกรด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อยังไม่ได้ทำให้สมดุลคือ

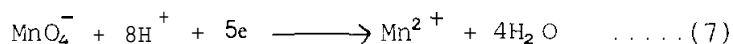
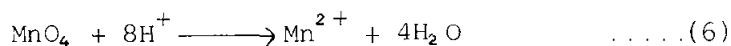
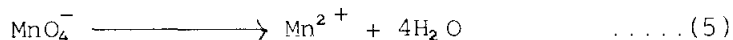
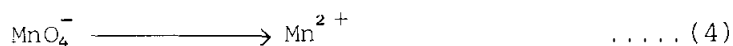


วิธีทำ

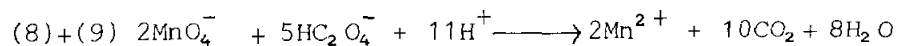
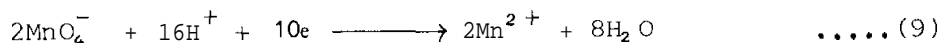
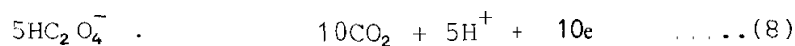
ดุลสมการออกซิเดชัน



ดุลสมการรีดักชัน



ก่อนที่จะนำครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองมาบวกกัน ต้องทำให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากันก่อน นั่นคือ นำสมการ (3) $\times 5$ และ (7) $\times 2$

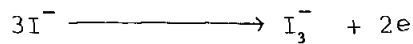


ตัวอย่างที่ 13.3 จงทำปฏิกิริยาระหว่างคิวปริคไอออน กับไอโอไดคไอออนให้สมดุล ผลที่ได้ของปฏิกิริยาคือ ไตรไอโอไดค และคิวปริสไอโอไดค

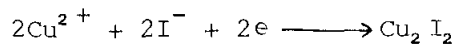
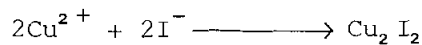


วิธีทำ

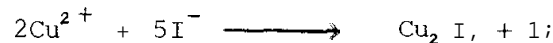
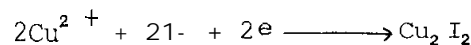
ดุลสมการออกซิเดชัน



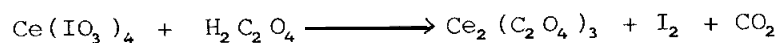
ดุลสมการรีดักชัน



รวมสมการออกซิเดชันกับรีดักชัน

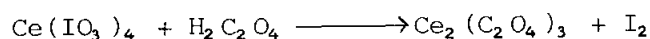


ตัวอย่างที่ 13.4 จงทำปฏิกิริยานี้ให้สมดุล



วิธีทำ ในปฏิกิริยาแสดงว่า ทั้ง Ce และ I ถูกรีดิวซ์ (จาก +4 → +3 และ +5 → 0 ตามลำดับ) โดยที่ H₂C₂O₄ ถูกออกซิไดส์ไปเป็น CO₂ (จาก +3 → +4) ในปฏิกิริยานี้ จำเป็นต้องทราบว่ากรดออกซาลิกส่วนหนึ่งถูกออกซิไดส์แต่อีกส่วนหนึ่งไม่ถูกออกซิไดส์ ส่วนที่ไม่ถูกออกซิไดส์จะทำปฏิกิริยากับ Ce(IO₃)₄

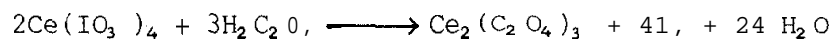
เขียนครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดรีดักชัน



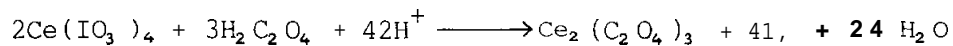
1. ทำอะตอมของ Ce และ I ให้สมดุล



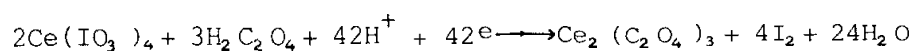
2. ทำออกซิเจนให้สมดุล จะเห็นได้ว่าข้างซ้ายมี 360 แต่ข้างขวามี 120



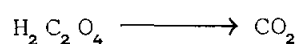
3. ทำไฮโดรเจนให้สมดุล จะเห็นได้ว่าข้างซ้ายมี 6H แต่ข้างขวามี 48H



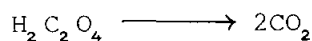
4. ทำให้ประจุสมดุล



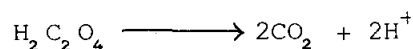
เขียนครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดออกซิเดชัน



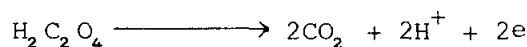
1. ทำให้อะตอมของ C สมดุล



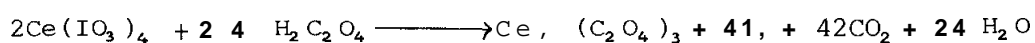
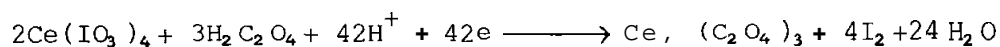
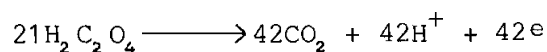
2. ทำให้อิออนสมดุล



3. ทำให้ประจุสมดุล

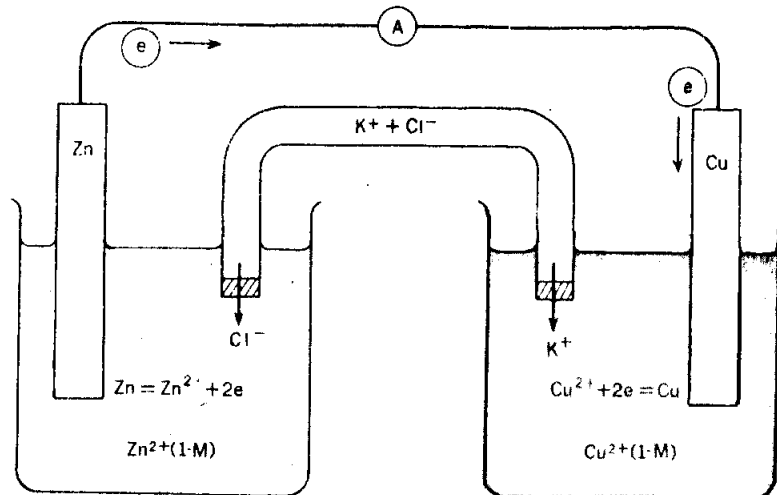


คูณสมการด้วย 21 เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับปฏิกิริยารีดักชัน



เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Cells)

ถ้าเรานำสารละลาย 2 ชนิดเข้าทำปฏิกิริยากัน โดยที่มีสารตัวหนึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ อีกตัวหนึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ ภายในสารละลายที่สารสองตัวนั้นทำปฏิกิริยากัน จะเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ถ้าสารละลายที่ทำปฏิกิริยากันไม่มีสี และผลที่เกิดขึ้นก็เป็นสารที่ไม่มีสี เราจะไม่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้ แต่ถ้าเรานำสารละลายนั้นมาทำเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยทำให้ครบวงจรดังแสดงในรูปที่ 13.1 จะพบว่ามีการไหลของกระแสไฟฟ้าไหลผ่านกัลวานอมิเตอร์ที่เราสามารถมองเห็นและอ่านค่าได้



รูปที่ 13.1 กัลวานิกเซลล์ (Galvanic cell)

ส่วนประกอบตามรูปที่ 13.1 นี้เรียกว่าเซลล์ (cell) ซึ่งประกอบด้วยครึ่งเซลล์ (half cell) ของ Zn และครึ่งเซลล์ของ Cu เชื่อมกันด้วยสะพานเกลือ (salt bridge) ขั้ว (electrode) ที่จุ่มอยู่ในสารละลาย Zn เรียกว่าแอโนด. (Anode) ขั้วที่จุ่มอยู่ในสารละลาย Cu เรียกว่าแคโทด (cathode)

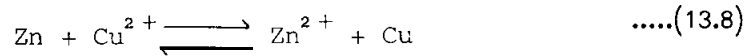
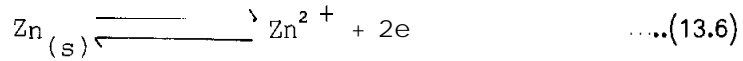
แคโทด (Cathode) หมายถึงขั้วเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน

แอโนด (Anode) หมายถึงขั้วเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

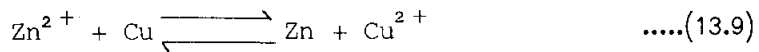
สำหรับเซลล์ไฟฟ้าเคมี เมื่อต่อครบวงจรแล้ว สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ และให้พลังงานไฟฟ้า (electric energy) หรือกระแสไฟฟ้าขึ้นเองได้เรียกเซลล์ชนิดนี้ว่า กัลวานิกเซลล์ หรือ โวลตาอิกเซลล์ (galvanic cell หรือ Voltaic cell) ถ้าเป็นเซลล์ที่ต้องการพลัง

งานไฟฟ้าภายนอก (external source of electric energy) จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้นได้ เรียกว่า เซลล์ชนิดนี้ว่า อิเล็กโทรไลติกเซลล์ (electrolytic cell)

ดังตัวอย่างเซลล์ในรูป 13.1 คือกัลวานิกเซลล์โดยขั้วของ Zn จะเกิดออกซิเดชันและขั้ว Cu เกิดรีดักชัน



แต่ถ้าต้องการให้ปฏิกิริยาเกิดในทางตรงกันข้าม คือ



จะต้องสร้างเซลล์โดยใช้ขั้ว Zn เป็นแคโทด และขั้ว Cu ใช้เป็นแอโนดแล้วให้พลังงานภายนอกแก่เซลล์ จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ ซึ่งเซลล์ชนิดนี้เรียกว่า อิเล็กโทรไลติกเซลล์

กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นและไหลไปตามเส้นลวด สามารถนำไปใช้เป็นประโยชน์ได้ เช่น ทำให้เกิดความร้อน หรือทำให้เกิดความเย็นภายในบ้าน หรือใช้เป็นพลังงานต่าง ๆ ในโรงงานอุตสาหกรรม หน่วยที่แสดงลักษณะของการไหลของกระแสไฟฟ้ามีอยู่ 3 หน่วยคือ

1. แอมแปร์ (Ampere, A) เป็นหน่วยของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากจำนวนอิเล็กตรอนที่ผ่านจุด ๆ หนึ่งภายใน 1 หน่วยเวลา

2. โวลต์ (Volt, V) เป็นหน่วยที่แสดงกำลังการไหลของกระแสไฟฟ้า ซึ่งรู้จักกันดีในความหมายของศักย์ไฟฟ้า (potential) หรือแรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force, emf)

3. โอห์ม (Ohm, Ω) คือหน่วยความต้านทานการไหลของอิเล็กตรอนผ่านตัวนำ หน่วยทั้งสามมีความสัมพันธ์กันตามกฎหมายของโอห์ม (Ohm's Law) ดังนี้

$$E = IR \quad \dots(13.10)$$

E คือ ศักย์ไฟฟ้าที่มีหน่วยเป็นโวลต์, I คือกระแสไฟฟ้าเป็นแอมแปร์ และ R คือ ความต้านทานเป็นโอห์ม หน่วยทั้งสามนี้ แต่ละหน่วยสามารถให้ความหมายในเทอมของอีกหน่วยหนึ่งได้ดังนี้

1 V คือ ศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากการไหลของกระแสไฟฟ้า 1 A ผ่านลวดความต้านทาน 1 Ω

1 A คือ กระแสไฟฟ้าที่ผ่านจุดที่มีศักย์ไฟฟ้า 1 V และความต้านทาน 1 Ω

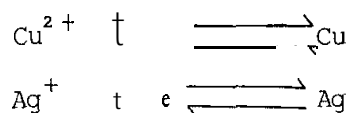
1 Ω คือความต้านทานที่สามารถให้กระแสไฟฟ้าผ่านได้ 1 A ภายใต้ศักย์ไฟฟ้า 1 V

การที่เกิดกระแสไฟฟ้าไหลภายในวงจรของเซลล์ไฟฟ้าเคมีได้เนื่องจากมีปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นที่ขั้ว แอโนด ให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่านเส้นลวดไปยังขั้วแคโทด ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันรับอิเล็กตรอนขึ้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วของแคโทด และแอโนดมีได้หลายชนิดแล้วแต่ชนิดของสารที่มีอยู่ที่ขั้ว

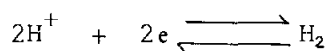
1) ปฏิกิริยาบางชนิดที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด (Some typical cathodic reaction)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถเกิดได้หลายแบบดังนี้คือ

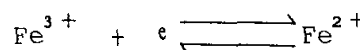
ก) เกิดการเกาะของโลหะที่ผิวของขั้วโดยไอออนของโลหะที่อยู่ในสารละลายจะถูกรีดิวซ์กลายเป็นโลหะที่สามารถเกาะที่ขั้ว



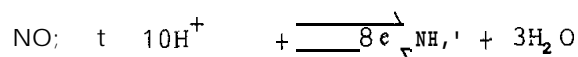
ข) เกิดแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้ว ถ้าสารละลายมีความเป็นกรด และไม่มีไอออนอื่นที่สามารถถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่า H^+ ทำให้ H^+ ที่มีอยู่ในสารละลายถูกรีดิวซ์เป็นแก๊ส H_2



ค) เกิดการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของไอออนที่มีอยู่ในสารละลายได้ไอออนที่มีเลขออกซิเดชันต่ำลงเช่น



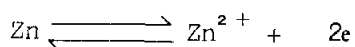
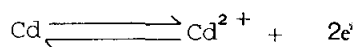
ง) เกิดแอมโมเนียมีไอออนขึ้น ถ้าในสารละลายมี NO_3^- และมีความเป็นกรด



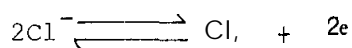
2) ปฏิกิริยาบางชนิดที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด (Some common anodic reaction)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดในเซลล์ไฟฟ้าเคมีเกิดได้หลายแบบดังนี้คือ

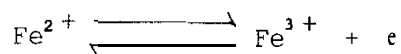
ก) เกิดการออกซิไดส์โลหะที่ใช้เป็นขั้ว ทำให้เกิดเป็นไอออนของโลหะขึ้น ในกรณีเช่นนี้ ขั้วที่ใช้จะถูกกัดกร่อนไปเรื่อย ๆ



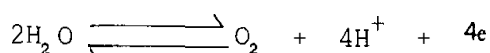
ข) เกิดการออกซิไดส์เฮไลด์ไอออนที่มีอยู่ในสารละลาย ถ้าโลหะที่ใช้ทำขั้วเป็นโลหะเฉื่อย (inert metal)



ค) เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของไอออนทำให้มีเลขออกซิเดชันสูงขึ้น



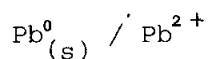
ง) เกิดแก๊สออกซิเจนโดยที่น้ำสามารถถูกออกซิไดส์ได้ที่ขั้ว



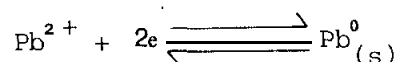
ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว (Electrode potential, E)

เซลล์ไฟฟ้าเคมีประกอบด้วยขั้ว 2 ชนิด คือขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ซึ่งขั้วมีความหมายได้ดังนี้

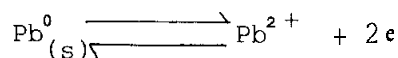
ก) หมายถึงโลหะที่สามารถนำไฟฟ้าได้ และจุ่มอยู่ในสารละลายที่มีไอออนของโลหะนั้นอยู่ ตัวอย่างเช่น โลหะของตะกั่ว (Pb) จุ่มอยู่ในสารละลายที่ประกอบด้วยเกลือของตะกั่วที่ละลายได้



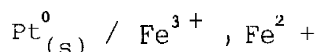
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว ถ้าเขียนอยู่ในรูปของปฏิกิริยารีดักชัน คือ



ถ้าเขียนอยู่ในรูปของปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือ

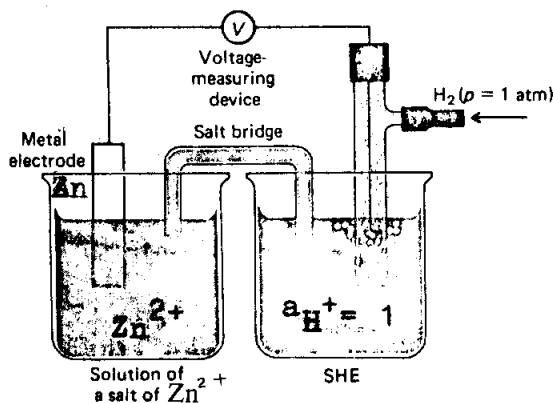


ข) หมายถึงโลหะเฉื่อย เช่น Pt ที่จุ่มอยู่ในสารละลายของคู่ของไอออนที่จะเกิดออกซิเดชัน และรีดักชัน ตัวอย่างใช้ลวดแพลตินัมจุ่มในสารละลายที่ประกอบด้วยเฟอร์ริกและเฟอร์รัสไอออน



ในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ค่าที่ได้จากการวัดเป็นค่าความต่างศักย์ของขั้วทั้งสองของเซลล์ ถ้าเราสามารถหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วได้ ก็จะทำให้สามารถหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้เช่นกัน ศักย์ไฟฟ้าของขั้วจะมีค่าเท่าไรนั้นขึ้นอยู่กับความสามารถของการเกิดออกซิเดชัน และรีดักชันที่ขั้วนั้น ซึ่งมีหน่วยเป็นโวลต์ (Volt) โดยปกติเราไม่สามารถวัดความสามารถของขั้วในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือรีดักชันได้โดยตรงต้องมีขั้วมาตรฐานมาเปรียบเทียบ เราจะบอกได้ว่าขั้วนั้นมีความสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี หรือเลวกว่าขั้วมาตรฐานอยู่ที่โวลต์ ดังนั้นจึงได้ตกลงกันและตั้งเป็นกฎที่ยอมรับและใช้กันทั่วโลกว่าขั้วที่เกิดจากการรีดิวซ์โปรตอน (H^+) ไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน ($2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$) ที่สภาวะที่มีความเข้มข้นของโปรตอน 1 หน่วยแอกติวิตี และความดันแก๊สไฮโดรเจน 1 บรรยากาศที่อุณหภูมิ 25 °C ให้มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.00 V ซึ่งเรียกว่าขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (Standard hydrogen electrode, SHE) ดังนั้นถ้าต้องการหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วชนิดอื่น ๆ สามารถทำได้โดยนำขั้วชนิดนั้นมาประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าคู่กับขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน โดยใช้ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจนเป็นแอโนด และขั้วที่ต้องการวัดเป็นแคโทด ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้คือศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่ต้องการวัดนั่นเอง ถ้าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเป็นบวก แสดงว่าสารนั้นเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงกว่าโปรตอน (H^+) ถ้าค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้เป็นลบ แสดงว่าสารนั้นเป็นตัวออกซิไดส์ที่เลวกว่าโปรตอน (H^+) เช่น ถ้าต้องการหาศักย์ไฟฟ้าของขั้ว Zn ทำได้โดยใช้ขั้ว Zn เป็นแอโนด และขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (SHE) เป็นแคโทดต่อเซลล์ไฟฟ้าให้ครบวงจร ดังแสดงในรูปที่ 13.2 ปรากฏว่าค่าความต่างศักย์ของเซลล์ที่วัดได้มีค่าเท่ากับ +0.76 V แสดงว่าขั้วของ Zn มีศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.76V ($E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$) หรือครึ่งปฏิกิริยา $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$ มีค่า $E = -0.76\text{V}$ แสดงว่า Zn^{2+} เป็นตัวออกซิไดส์ที่เลวกว่า H^+ แต่ถ้าต่อเซลล์ไฟฟ้ากลับกันคือให้ขั้ว Zn เป็นแคโทด และขั้วไฮโดรเจนเป็น

แอโนด ค่าความต่างศักย์ของเซลล์ที่วัดได้เท่ากับ -0.76 ซึ่งคือค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว Zn นั้นเอง ซึ่งสามารถอธิบายความหมายได้แบบเดียวกัน แต่โดยปกติแล้วจะพยายามต่อเซลล์ไฟฟ้าให้วัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เป็นค่า $+$ หรือเป็นกัลวานิกเซลล์ นั่นคือในการวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่า H^+ จะใช้ SHE เป็นแอโนด ถ้าวัดขั้วที่เป็นตัวออกซิไดส์ที่เร็วกว่า H^+ จะใช้ SHE เป็นแคโทด



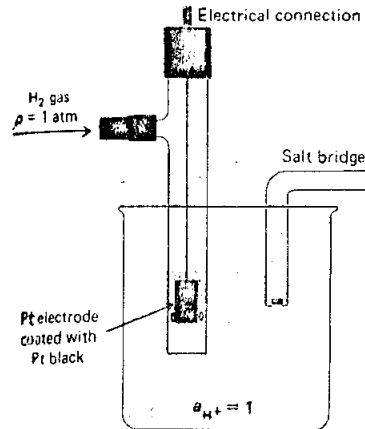
รูปที่ 13.2 แผนผังแสดงการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว Zn โดยเทียบกับ SHE

ในการวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้ว (E) โดยวิธีการที่กล่าวมาถ้าเป็นการวัดที่อุณหภูมิ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ และความเข้มข้นของไอออนมีค่าเท่ากับ 1 หน่วยแอกติวิตี ค่าที่วัดได้เรียกว่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว (Standard electrode potential, E°) ค่า E° เป็นค่าคงที่เฉพาะครึ่งปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ ดังนั้นในภาคผนวกของหนังสือเคมีวิเคราะห์ทุกเล่มจึงมีตารางแสดงค่า E° ของครึ่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ไว้ ดังแสดงในภาคผนวกที่ 7 ของหนังสือเล่มนี้

ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (Standard hydrogen electrode, SHE)

SHE จะถูกนำมาใช้เป็นขั้วอ้างอิง (reference electrode) มากที่สุด โดยเฉพาะในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วต่าง ๆ เพราะศักย์ไฟฟ้าของ SHE มีค่า $= 0.00\text{ V}$ ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ก็คือค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วอีกอันหนึ่งที่น่ามาวัดคู่กับ SHE นั้นเอง ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ส่วนประกอบของขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (SHE) ประกอบด้วยแผ่นแพลตตินัม ซึ่งฉาบด้วยโลหะอะมอร์ฟัสแพลตตินัม (platinum black) ที่สามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจนได้ โดยจุ่มอยู่ในสารละลายภายใต้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนที่คงที่ 1 บรรยากาศ

และสารละลายมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ 1 หน่วยแอกติวิตี ณ อุณหภูมิ 25 °C ดังแสดงในรูปที่ 13.3 ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วนี้เป็นที่ยอมรับโดยทั่วไปว่ามีค่าเท่ากับ 0.000 V



รูปที่ 13.3 ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (Standard hydrogen electrode, SHE)



เซลล์และศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (Cell and Cell Potential)

ในการเขียนเซลล์ไฟฟ้าเคมี ถ้าเขียนให้เป็นรูปของเซลล์ดังแสดงในรูปที่ 13.1 จะทำให้ยุ่งยากและเสียเวลา เราสามารถเขียนสัญลักษณ์แทนเซลล์ไฟฟ้าเคมี และสามารถอธิบายความหมายของเซลล์ไฟฟ้าเคมีนั้นได้อย่างดี การเขียนสัญลักษณ์เขียนได้ดังนี้

left electrode | left electrolyte || right electrolyte | right electrode

E_A E_j E_C

ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่าเท่ากับผลบวกของศักย์ไฟฟ้าทุกชนิดที่เกิดขึ้นภายในเซลล์

$$E_{\text{cell}} = E_C + E_j + E_A \quad \dots(13.11)$$

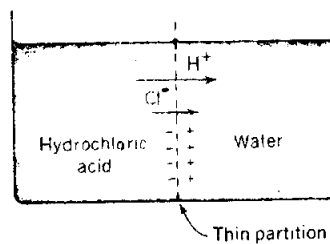
E_A = ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแอโนด

E_C = ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด

- E_j = ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย (Liquid junction potential)
 | = เส้นตั้ง 1 ขีด แสดงถึงส่วนที่ผิวของขั้วสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์
 ของขั้วนั้น
 || = เส้นตั้ง 2 ขีด เป็นเส้นที่แสดงถึงส่วนที่อิเล็กโทรไลต์ทั้งสองของแต่ละขั้ว
 สัมผัสกัน โดยมีแอมเบรนาบาง ๆ หรือมีสะพานเกลือ (salt bridge) เป็นตัว
 เชื่อม

ถ้าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองในเซลล์ไฟฟ้าเคมีสัมผัสกัน โดยใช้แอมเบรนา
 บาง ๆ เป็นตัวเชื่อมแล้ว พบว่าค่า E_j จะมีค่าสูง การใช้สะพานเกลือซึ่งอิมมิดีด้วยอิเล็กโทรไลต์
 จะช่วยลดค่า E_j แต่อย่างไรก็ตามค่า E_j ที่เกิดขึ้นจะมีค่าน้อยมาก ดังนั้นจึงไม่มีผลในการ
 คำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มากนักเราจึงสามารถตัดค่า E_j ออกจากการคำนวณได้ในการ
 คำนวณขั้นต้น

สมมุติว่าเรามีสารละลายของกรดเกลือกับน้ำสัมผัสกัน โดยมีแผ่นแอมเบรนาบาง ๆ
 ที่สามารถให้อิออนผ่านได้กันไว้ ดังแสดงในรูปที่ 13.4



รูปที่ 13.4 แสดงการเกิดศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย

ไฮโดรเจนไอออน และคลอไรด์ไอออนจะเคลื่อนที่ไปยังน้ำ ตามกฎของการแพร่กระจาย
 (diffusion) คือไอออนจะเคลื่อนที่จากสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงไปยังสารละลายที่มีความ
 เข้มข้นต่ำ ปรากฏว่าคลอไรด์ไอออน และไฮโดรเจนไอออนเคลื่อนที่ได้ด้วยความเร็วที่ต่างกัน
 ไฮโดรเจนไอออนสามารถเคลื่อนที่ได้เร็วกว่า ดังนั้นทำให้ส่วนของน้ำมีประจุบวกมาก และ
 ส่วนของสารละลายกรดเกลือมีประจุลบมาก จึงทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นระหว่างรอยต่อ
 ของสารละลายทั้งสอง ความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่าศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย
 (liquid junction potential) แต่ถ้าเปลี่ยนเป็นใช้สะพานเกลือที่มีความเข้มข้นของแคตไอออน

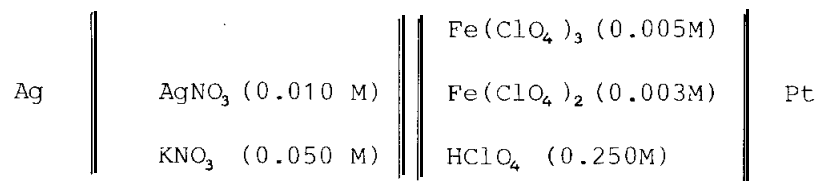
และแอนไอออนอยู่สูง เช่นใช้สารละลาย KCl อิ่มตัว เมื่อเกิดการเคลื่อนที่ของ H^+ และ Cl^- ที่แตกต่างกันก็จะไม่มีผลทำให้เกิดความแตกต่างกันระหว่างไอออนบวก และลบเพราะว่าในสะพานเกลือมีไอออนต่าง ๆ อยู่มาก ดังนั้นการใช้สะพานเกลือจึงทำให้เกิด E_j ขึ้นน้อยมากจนตัดทิ้งได้ นั่นคือศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สามารถคำนวณได้จากผลบวกของศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดกับขั้วแอโนด

$$E_{cell} = E_C + E_A \quad \dots(13.12)$$

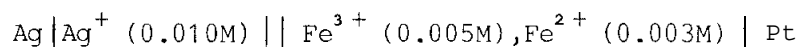
การเขียนสัญลักษณ์ของเซลล์ไฟฟ้าเคมีต้องเขียนรายละเอียดต่าง ๆ เกี่ยวกับส่วนประกอบของเซลล์ ดังตัวอย่างเซลล์ในรูปที่ 13.1 สามารถเขียนสัญลักษณ์เป็น



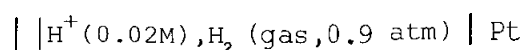
การเขียนต้องบอกความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วย ขั้วที่เขียนทางด้านขวามือ ต้องเป็นขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันหรือแคโทด ขั้วที่เขียนทางซ้ายมือคือขั้วที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือแอโนด ถ้าในสารละลายมีอิเล็กโทรไลต์มากกว่า 1 ชนิด สามารถเขียนสัญลักษณ์ที่แสดงส่วนประกอบต่าง ๆ ของเซลล์ทั้งหมดได้เช่น



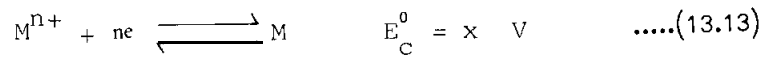
แต่เป็นที่เข้าใจกันอยู่แล้ว โดยทั่วไปว่าสารประกอบต่าง ๆ ที่อยู่ในสารละลายจะแตกตัวเป็นไอออน ดังนั้นในการเขียนเพื่อให้สะดวกขึ้นควรเขียนเฉพาะไอออน หรือสปีชีส์ที่เกิดปฏิกิริยาเท่านั้น ในตัวอย่างข้างบน K^+ , NO_3^- , H^+ และ ClO_4^- เป็นไอออนที่ไม่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้น ดังนั้นสามารถเขียนสัญลักษณ์ให้ง่ายขึ้นเป็น



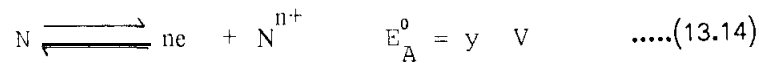
ถ้าในเซลล์มีแก๊สเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ต้องบอกความดันของแก๊สนั้นด้วย เช่นในครึ่งเซลล์ของขั้วไฮโดรเจนต้องเขียนสัญลักษณ์ดังนี้



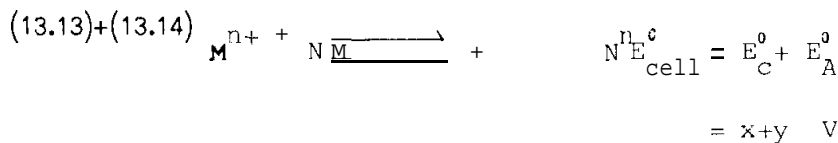
ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สามารถคำนวณได้จากผลบวกของศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด และแอโนด ตามสมการที่ (13.12) ซึ่งมีความหมายว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด ต้องเป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน



และค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแอโนดต้องเป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน



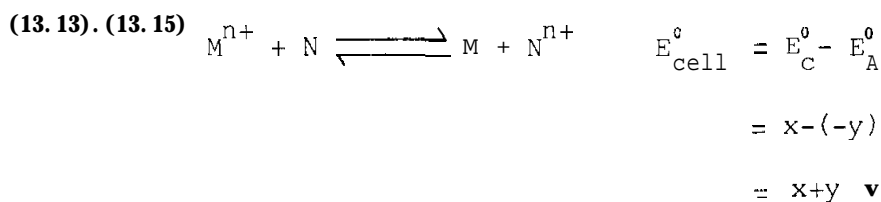
เมื่อนำทั้งสองปฏิกิริยามารวมกันจะได้ปฏิกิริยารีดอกซ์ดังนี้



แต่ในการเขียนค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วต่าง ๆ นิยมเขียนอยู่ในรูปแบบเดียวกันทั้งหมด คือ เขียนในรูปของรีดักชัน ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่เขียนในรูปที่แตกต่างกัน จะยังคงมีค่าเท่ากัน แต่แตกต่างกันที่เครื่องหมาย เช่น ถ้าเขียนครึ่งปฏิกิริยาที่ (13.14) ให้อยู่ในรูปของรีดักชัน เหมือนกันจะได้



เมื่อต้องการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่เกิดจากสมการที่ (13.13) และ (13.15) ต้องนำทั้งสองสมการนี้มาลบกัน



จะเห็นว่าคำตอบที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับ $x + y \text{ V}$

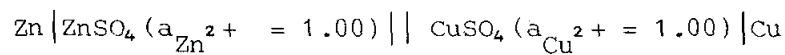
ดังนั้นในการคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะคำนวณโดยใช้สูตรใดก็ได้ แต่ต้องมีความเข้าใจในความหมายของสูตรให้ลึกซึ้ง ถ้าคำนวณโดยใช้สูตร $E_{\text{cell}} = E_C + E_A$ หมายความว่าต้องเขียนปฏิกิริยาให้ตรงกับความเป็นจริงคือ ปฏิกิริยาของ E_C เกิดรีดักชันค่า

ศักย์ไฟฟ้าคือ ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (Reduction potential) ปฏิกริยาของ E_A เกิดออกซิเดชัน ค่าศักย์ไฟฟ้าคือศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชัน (Oxidation potential) แต่ถ้าใช้สูตร $E_{\text{cell}} = E_C - E_A$ หมายความว่าทั้งสองปฏิกริยาต้องเขียนอยู่ในรูปรีดักชัน ค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นค่าของศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน

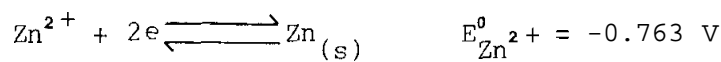
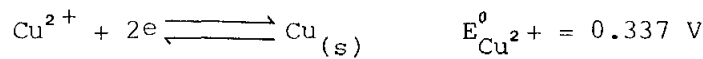
ตามที่กล่าวมาแล้วว่าการเขียนค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานจะเขียนอยู่ในรูปรีดักชันแบบเดียว ดังนั้นการคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จึงนิยมใช้สูตร

$$E_{\text{cell}} = E_C - E_A \quad \dots(13.16)$$

ตัวอย่างที่ 13.5 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

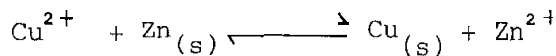


วิธีทำ ค่าแอกติวิตีของ Zn^{2+} และ Cu^{2+} มีค่า = 1 แสดงว่าครึ่งเซลล์ของ Zn^{2+} และ Cu^{2+} เป็นครึ่งเซลล์มาตรฐาน สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าได้จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) ในภาคผนวกที่ 7

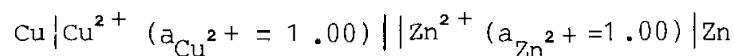


$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{cell}} &= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}} \\ &= 0.337 - (-0.763) \\ &= +1.100 \text{ V} \end{aligned}$$

เมื่อคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้ค่าเป็น + แสดงว่าเซลล์ชนิดนี้เป็นกัลวานิกเซลล์ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นคือ



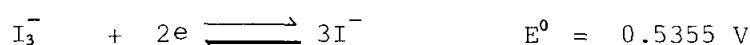
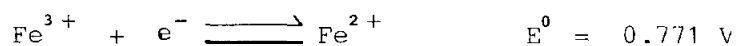
แต่ถ้าต่อเซลล์ไฟฟ้ากลับทิศทางบ้าง



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.763 - (+0.337)$$

$$= -1.100 \text{ v}$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ $\text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}_{(s)}$ ปฏิกิริยานี้ไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ เซลล์ชนิดนี้คือ อิเล็กโทรไลติกเซลล์ (electrolytic cell) ซึ่งถ้าต้องการให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นต้องให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกมากกว่า 1.100 V ตัวอย่างที่ 13.6 จากตารางในภาคผนวกที่ 7 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้ มีค่าดังนี้



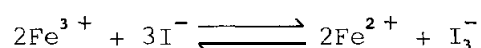
จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ประกอบด้วยขั้วทั้งสองที่เป็นชนิดกัลวานิกเซลล์วิธีทำ จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานแสดงว่า Fe^{3+} เป็นตัวออกซิไดซ์ได้ดีกว่า I_3^{-} ดังนั้นควรใช้ขั้วของ Fe^{3+} เป็นแคโทด และขั้ว I_3^{-} เป็นแอโนด

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{C}}^{\circ} - E_{\text{A}}^{\circ}$$

$$= 0.771 - 0.5355$$

$$= + 0.235 \text{ v}$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ปฏิกิริยาทั้งสองของ Fe^{3+} และ I_3^{-} สามารถนำมาลบกันได้ เมื่อต้องคูณสมการของ Fe^{3+} ด้วย 2 เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน จะเห็นได้ว่าไม่ต้องนำ 2 ไปคูณค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน

สรุปข้อตกลงต่าง ๆ จากการประชุม (Conventions)

ในการศึกษาเคมีไฟฟ้า ต้องมีค่ามาตรฐานและเครื่องหมายต่าง ๆ ในการอธิบายความหมาย จึงได้มีการประชุมกัน และสร้างกฎเกณฑ์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับเคมีไฟฟ้า เพื่อให้ยอมรับเป็นกฎใช้กันโดยทั่วไป การประชุมได้จัดโดยสมาคม International Union

of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ซึ่งจัดให้มีขึ้นที่กรุงสต็อกโฮล์ม ดังนั้นอาจเรียกข้อตกลงในการประชุมนี้ว่า Stockholm convention สำหรับข้อตกลงหรือกฎเกณฑ์ต่าง ๆ ได้ถูกนำมาใช้แล้วในหัวข้อต่าง ๆ ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งจะขอนำมาสรุปให้ชัดเจนว่าสิ่งใดเป็นข้อตกลงที่ยอมรับนำมาใช้กันเพื่อให้เกิดความเข้าใจขึ้นดังนี้

1) ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว (standard electrode potential, E°) หมายถึงศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่วัดที่อุณหภูมิ 25 °C ความเข้มข้น 1 หน่วยแอกติวิตี ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) เป็นค่าคงที่สำหรับขั้วหนึ่ง ๆ จะมีตารางแสดงค่า E° ของขั้วต่าง ๆ ไว้ในภาคผนวกของหนังสือเคมีวิเคราะห์ทุกเล่ม

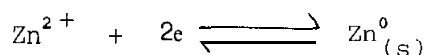
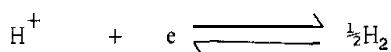
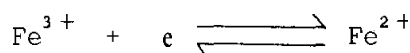
2) การเขียนสัญลักษณ์ของเซลล์ให้ขั้วที่อยู่ทางขวามือเป็นแคโทด และขั้วทางซ้ายมือเป็นแอโนด

left electrode | left electrolyte || right electrolyte | right electrode

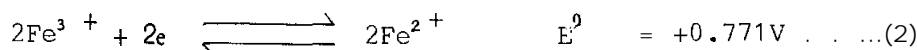
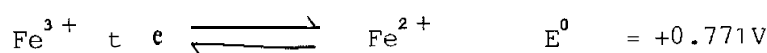
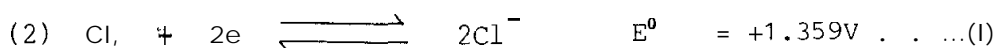
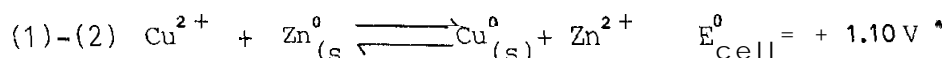
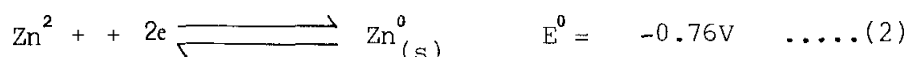
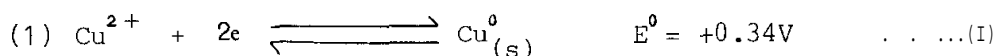
Anode

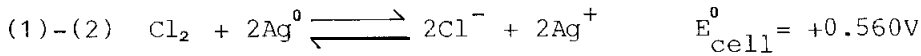
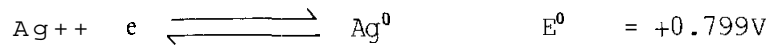
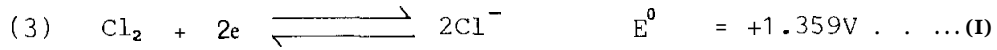
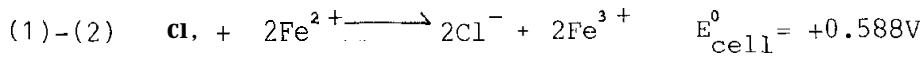
Cathode

3) การเขียนครึ่งปฏิกิริยาของขั้วทั้งสอง (ทั้งแคโทดและแอโนด) ให้เขียนอยู่ในแบบเดียวกันทั้งหมด คือให้เขียนอยู่ในรูปของรีดักชัน เช่น



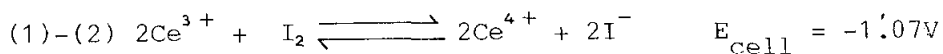
การเขียนแบบออกซิเดชันทั้งหมดก็มีอยู่บ้าง แต่ไม่ค่อยนิยมกัน การเขียนอยู่ในรูปเดียวกันหมด เมื่อต้องการปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ (complete reaction) ทำได้โดยการนำครึ่งปฏิกิริยาทั้ง 2 มาลบกัน ตัวอย่าง





ให้สังเกตว่าเมื่อครึ่งปฏิกิริยาต้องคูณด้วยตัวเลขลงตัวน้อย ๆ เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับของอีกครึ่งปฏิกิริยาหนึ่งก่อนที่จะนำมาลบกัน ไม่ต้องนำตัวเลขนั้นมาคูณ E^0 ของครึ่งปฏิกิริยานั้น ทั้งนี้เพราะค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว (E^0) จะสัมพันธ์กับแรงผลักดันของปฏิกิริยาหรือพลังงานศักย์ที่มีอยู่ในสารเคมีนั้นๆ และทิศทางของปฏิกิริยาไม่สัมพันธ์กับปริมาณของสาร ดังนั้น ถ้าเพิ่มปริมาณของ Fe^{3+} และ Fe^{2+} เป็น 2 เท่าจะไม่ทำให้ E^0 เปลี่ยนแปลง

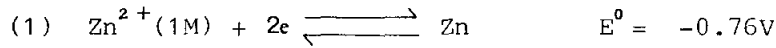
จากตัวอย่างข้อ 1, 2 และ 3 ที่ยกมาสามารถคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ (complete reaction) หรือ E_{cell} ได้เครื่องหมายเป็น + แสดงว่าถ้าต่อเซลล์ไฟฟ้า โดยให้เกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะได้เซลล์ไฟฟ้าชนิดที่เรียกว่ากัลวานิกเซลล์



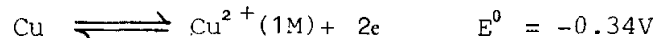
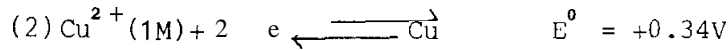
จากตัวอย่างข้อ 4 ซึ่งให้เห็นว่าถ้าต่อเซลล์ไฟฟ้าให้ขั้ว I_2 เป็นแคโทด และให้ Ce^{3+} เป็นแอโนด จะได้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เป็นลบ แสดงว่าเซลล์นี้เป็นชนิดที่เรียกว่า อิเล็กโทรไลติกเซลล์

นั่นคือเครื่องหมาย + หรือ - ของศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สามารถแสดงทิศทางของการเกิดปฏิกิริยาได้

4) การเขียนค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วจะต้องมีเครื่องหมายแสดงด้วยเหมือนกัน จะใช้เครื่องหมาย + แสดงถ้าไอออนนั้นเป็นตัวออกซิไดส์ (oxidizing agent) ที่แรงกว่าไฮโดรเจนไอออน และใช้เครื่องหมาย - แสดงถ้าไอออนนั้นเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงน้อยกว่าไฮโดรเจนไอออน เช่น

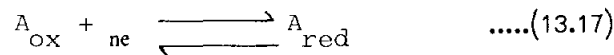


ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีค่าเป็น - แสดงว่า Zn^{2+} เป็นตัวออกซิไดส์ที่เร็วกว่าไฮโดรเจนไอออน Zn^{2+} ชอบเป็นตัวรีดิวซ์มากกว่า ถ้าให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในทางกลับกันจะได้ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ + 0.76 V



สมการของเนินสต์ (Nernst Equation)

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วและของเซลล์ที่กล่าวมาข้างต้นเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้น เมื่อมีความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ และตัวรีดิวซ์เป็น 1 หน่วยแอกติวิตี ซึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) ถ้าความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ และตัวรีดิวซ์เปลี่ยนไปค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว หรือของเซลล์ก็จะมีค่าเปลี่ยนไป นั่นคือค่าศักย์ไฟฟ้าขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ซึ่งสามารถคำนวณได้ตามสมการของเนินสต์ (Nernst equation) เนินสต์เป็นผู้คิดสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้า และความเข้มข้นในปี ค.ศ. 1889 พิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} \quad \dots(13.18)$$

$$a_{\text{red}} \text{ คือแอกติวิตีของตัวรีดิวซ์} = f_{\text{red}}[\text{A}_{\text{red}}]$$

$$a_{\text{ox}} \text{ คือแอกติวิตีของตัวออกซิไดส์} = f_{\text{ox}}[\text{A}_{\text{ox}}]$$

$$\text{นั่นคือ } E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{f_{\text{red}}[\text{A}_{\text{red}}]}{f_{\text{ox}}[\text{A}_{\text{ox}}]} \quad \dots(3.19)$$

$$= E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{A}_{\text{red}}]}{[\text{A}_{\text{ox}}]} \quad \dots(13.20)$$

E คือ ศักย์ไฟฟ้า มีหน่วยเป็นโวลต์

E° คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว มีหน่วยเป็นโวลต์

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) มีค่าเท่ากับ $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

T คือ องศาสัมบูรณ์ ($^{\circ}\text{K}$) มีค่าเท่ากับ $273 + ^{\circ}\text{C}$

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทในปฏิกิริยา

F คือ ค่าของฟาราเดย์ (Faraday constant) มีค่าเท่ากับ 96,500 คูลอมป์

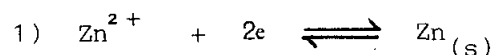
$[A_{\text{ox}}]$ คือ ค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวออกซิไดส์

$[A_{\text{red}}]$ คือ ค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวรีดิวซ์

ที่อุณหภูมิ $25^{\circ}\text{C} = 298^{\circ}\text{K}$ และแทนค่าคงที่ต่าง ๆ ในสมการของเนินส์ท์จะได้สมการดังนี้

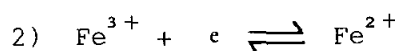
$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{red}}]}{[A_{\text{ox}}]}$$

จากสมการของเนินส์ท์ทำให้สามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กันได้ ดังตัวอย่างต่อไปนี้



$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

แอคติวิตีของ $\text{Zn}_{(s)}$ มีค่าเท่ากับ 1

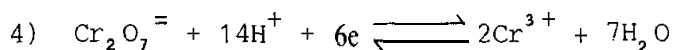


$$E = E^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$



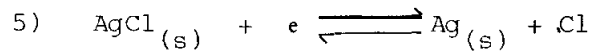
$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

P_{H_2} หมายถึง ความดันของแก๊สไฮโดรเจน ต้องแทนค่าเป็นหน่วยบรรยากาศ โดยปกติแล้วค่า P_{H_2} จะมีค่าเท่ากับความดันของบรรยากาศ



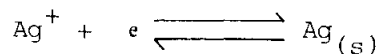
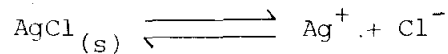
$$E = E^0 - \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}] [\text{H}^+]^{14}}$$

สารละลายนี้ค่าศักย์ไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายด้วย



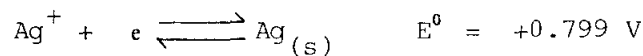
$$E = E^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Cl}^-]}{1}$$

ครึ่งปฏิกิริยาข้างบนนี้เหมือนกับกรณีที่จุ่ม Ag(s) ลงในสารละลายของ Cl⁻ ที่อิ่มตัวอยู่ด้วย AgCl ซึ่งมาจากปฏิกิริยาข้างล่างนี้ 2 ปฏิกิริยารวมกัน



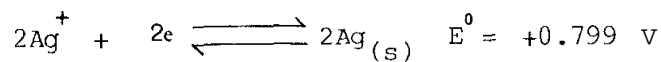
ทั้ง AgCl(s) และ Ag(s) จะมีค่าแอกติวิตี = 1 เพราะเป็นของแข็ง ดังนั้นค่าของศักย์ไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับ [Cl⁻]

ตามที่ได้กล่าวแล้วว่าเมื่อนำตัวเลขไปคูณปฏิกิริยา เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนของอีกปฏิกิริยาหนึ่งก่อนที่จะนำไปลบกันนั้น ไม่ต้องนำตัวเลขนั้นมาคูณค่า E⁰ ดังจะชี้ให้เห็นได้จากสมการเนินสต์ ดังนี้



$$E = E^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad \dots(13.21)$$

เมื่อเอา 2 คูณปฏิกิริยา (13.21)



$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$= E^0 - \frac{0.059}{2} \log \left[\frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} \right]$$

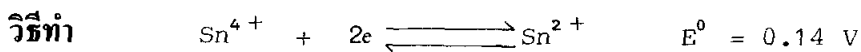
$$= E^0 - \frac{0.059}{2} \times 2 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$\therefore E = E^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad \dots(13.22)$$

จะเห็นได้ว่า (13.21) = (13.22)

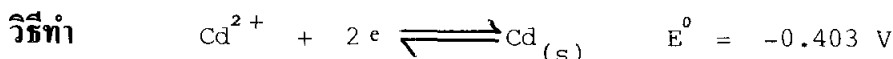
ตัวอย่างการคำนวณศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์จากสมการของเนินสท์

ตัวอย่างที่ 13.7 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วแพลทินัมที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่มี 0.1 M Sn(IV) และ 0.01 M Sn(II)



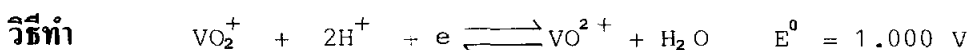
$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \\ &= 0.14 - \frac{0.059}{2} \log \frac{10^{-2}}{10^{-1}} \\ &= 0.17 \text{ V} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 13.8 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ไฟฟ้าที่ประกอบด้วยขั้ว Cd จุ่มอยู่ในสารละลาย 0.0100 F Cd²⁺



$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cd}^{2+}]} \\ &= -0.403 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(0.0100)} \\ &= -0.403 - \frac{0.059}{2} (2.0) \\ &= -0.462 \text{ V} \end{aligned}$$

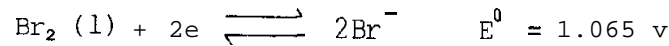
ตัวอย่างที่ 13.9 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วแพลทินัมที่จุ่มอยู่ในสารละลาย 0.1 M VO₂⁺, 0.1 M VO²⁺ และกรดเปอร์คลอริกเข้มข้น 4 M



$$\begin{aligned} E &= 1.000 - 0.059 \log \frac{[\text{VO}^{2+}]}{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2} \\ &= 1.00 - 0.059 \log \frac{0.1}{0.1 \cdot (4)^2} \\ &= 1.00 - 0 + 0.071 \\ &= 1.071 \text{ V} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 13.10 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วแพลทินัม ที่จุ่มอยู่ในสารละลาย 0.0100 F ของ KBr ที่อิ่มตัวด้วย Br₂

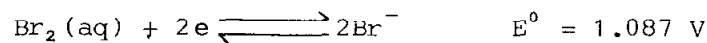
วิธีทำ



ในสารละลายจะอิ่มตัวด้วย Br₂ แสดงว่าความเข้มข้นของ Br₂ เป็น 1 หน่วย
ดังนั้น

$$\begin{aligned} E &= 1.065 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Br}^-]^2}{1.00} \\ &= 1.065 - \frac{0.059}{2} \log (0.0100)^2 \\ &= \frac{1.065 - 0.059}{2} (-4.00) \\ &= 1.183 \text{ V} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 13.11 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วแพลทินัม ที่จุ่มอยู่ในสารละลาย 0.0100 F KBr และ 1.00×10⁻³ F Br₂

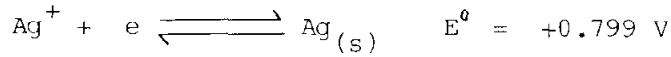


ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว (E⁰) ของ Br₂ ในสารละลายของน้ำที่ไม่อิ่มตัว จะมีค่าต่างจากกรณีที่อิ่มตัว ซึ่งค่า E⁰ นี้สามารถเปิดดูได้ในภาคผนวกท้ายเล่ม

$$\begin{aligned} E &= 1.087 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(1.0 \times 10^{-2})^2}{1.0 \times 10^{-3}} \\ &= 1.087 - \frac{0.059}{2} \log 0.100 \\ &= 1.117 \text{ V} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 13.12 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วเงิน (silver electrode) ในสารละลายที่อิ่มตัวด้วยเงินคลอไรด์ และมีความเข้มข้นแอกติวิตีของคลอไรด์ไอออนเท่ากับ 1.00

วิธีทำ



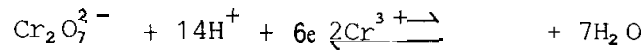
$$E = +0.799 - 0.059 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\begin{aligned} E &= +0.799 + 0.059 \log K_{sp} - 0.059 \log [\text{Cl}^-] \\ &= +0.799 + 0.059 \log (1.82 \times 10^{-10}) - 0.059 \log 1.00 \\ &= +0.222 \text{ V} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 13.13 สารละลายของ $10^{-3} \text{ M Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ และ $10^{-2} \text{ M Cr}^{3+}$ ถ้ามี pH เท่ากับ 2.0 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยานี้

วิธีทำ



$$E = E^0 - \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}$$

$$= 1.33 - \frac{0.059}{6} \log \frac{(10^{-2})^2}{(10^{-3})(10^{-2})^{14}}$$

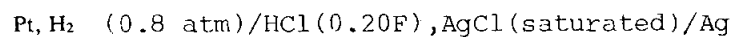
$$= 1.33 - \frac{0.059}{6} \log 10^{27}$$

$$= 1.33 - \left(\frac{0.059}{6}\right) 27$$

$$= 1.06 \text{ V}$$

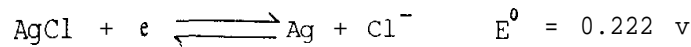
ตัวอย่างการคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีจากสมการของเนินสต์

ตัวอย่างที่ 13.14 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีของเซลล์



วิธีทำ

ครึ่งปฏิกิริยาของเซลล์ที่เกิดขึ้นคือ



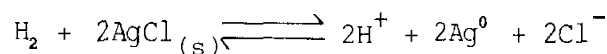
คำนวณศักย์ไฟฟ้าของแอโนด

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}^+]^2} \\ &= 0.000 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(0.8)}{(0.2)^2} \\ &= -0.038 \text{ v} \end{aligned}$$

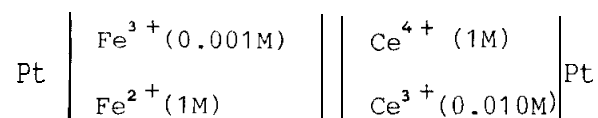
คำนวณศักย์ไฟฟ้าของแคโทด

$$\begin{aligned} E &= E^0 - 0.059 \log [\text{Cl}^-] \\ &= 0.222 - 0.059 \log 0.2 \\ &= +0.263 \text{ v} \\ E_{\text{cell}} &= E_{\text{C}} - E_{\text{A}} \\ &= +0.263 - (-0.038) \\ &= +0.301 \text{ v} \end{aligned}$$

แสดงว่าเซลล์นี้เป็นกัลวานิกเซลล์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ตัวอย่างที่ 13.15 จงคำนวณหาค่า emf ของเซลล์ที่อุณหภูมิ 25 °C



วิธีทำ

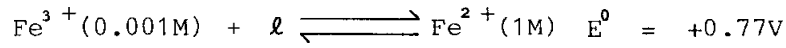
คำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของแคโทด

$$\begin{aligned} \text{Ce}^{4+} (1\text{M}) + e &\rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} (0.01\text{M}) \quad E^0 = +1.61 \text{ v} \\ E &= E^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \end{aligned}$$

$$= 1.61 + 0.059 \log 100$$

$$= +1.73 \text{ V}$$

คำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของแอโนด



$$E = E^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$= +0.77 + 0.059 \log 0.001$$

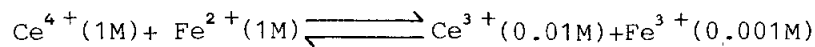
$$= 0.59$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{C}} - E_{\text{A}}$$

$$= 1.73 - 0.59$$

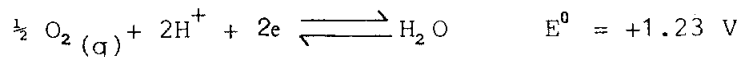
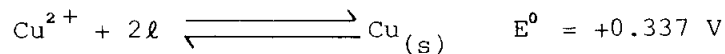
$$= +1.14 \text{ V}$$

หาค่า E_{cell} ได้เป็น + แสดงว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือกัลวานิกเซลล์



ตัวอย่างที่ 13.16 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากการจุ่มแท่ง Cu ลงในสารละลายที่มี 0.010 F CuSO_4 และ H_2SO_4 ที่ทำให้มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$

โดยปกติแท่ง Cu จะใช้เป็นขั้วแคโทด ถ้าไม่มีสปีชีส์ที่ถูกออกซิไดส์ได้ง่ายกว่าผสมอยู่ที่แอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำแล้วให้แก๊สออกซิเจน



ที่ขั้วของทองแดง (แคโทด)

$$E = 0.337 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.010} = +0.278 \text{ V}$$

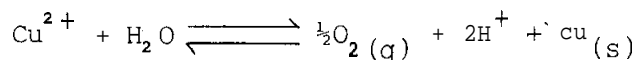
ถ้าสมมุติว่า O_2 ที่เกิดขึ้นมีความดันเท่ากับ 1 บรรยากาศ ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วของออกซิเจนจะมีค่าเท่ากับ

$$E = +1.23 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(1.0 \times 10^{-4})^2 (1.0)^{\frac{1}{2}}} = +0.99 \text{ v}$$

$$E_{\text{cell}} = +0.278 - 0.99$$

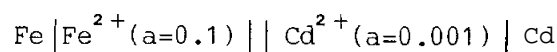
$$= -0.71 \text{ v}$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ

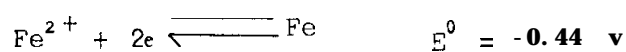
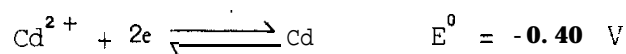


จะเห็นได้ว่าต้องใช้พลังงานจากภายนอกมากกว่า 0.71 โวลต์ จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยานี้ได้

ตัวอย่างที่ 13.17 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์



วิธีทำ



$$E_{\text{C}} = -0.40 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.001}$$

$$= -0.49 \text{ v}$$

$$E_{\text{A}} = -0.44 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.1}$$

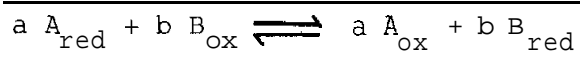
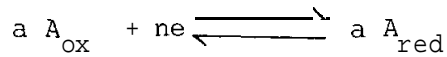
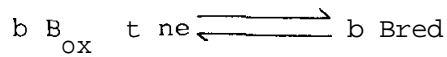
$$= 0.47 \text{ v}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{C}} - E_{\text{A}}$$

$$= -0.49 - (-0.47)$$

$$= -0.02 \text{ v}$$

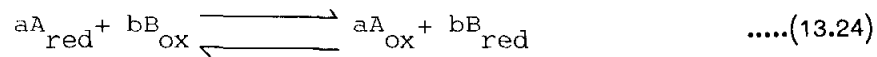
จากตัวอย่างทั้ง 4 (13.14, 13.15, 13.16, 13.17) สามารถสรุปเป็นสูตรในการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้ดังนี้ ให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์คือ



$$\begin{aligned} E_{cell} &= E_{cathode} - E_{Anode} \\ &= \left(E_B^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[B_{red}]^b}{[B_{ox}]^b} \right) - \left(E_A^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{red}]^a}{[A_{ox}]^a} \right) \\ &= E_B^0 - E_A^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b}{[A_{red}]^a [B_{ox}]^b} \\ \therefore E_{cell} &= E_{cell}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b}{[A_{red}]^a [B_{ox}]^b} \quad \dots(13.23) \end{aligned}$$

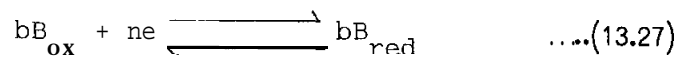
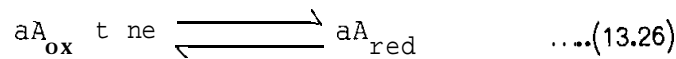
ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วกับค่าคงที่ของสมดุล

ค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์จะขึ้นอยู่กับค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว (E^0) ของตัวออกซิไดส์ และตัวรีดิวซ์ และจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเท เพื่อแสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวมาให้พิจารณาปฏิกิริยาทั่ว ๆ ไปที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยารีดอกซ์ ดังนี้



$$K_{eq} = \frac{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b}{[A_{red}]^a [B_{ox}]^b} \quad \dots(13.25)$$

ครึ่งปฏิกิริยา



เมื่อปฏิกิริยารีดอกซ์นี้เกิดขึ้นจนถึงสมดุลจะวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้ = 0

$$E_{cell} = E_c - E_A = 0 \quad \dots(13.28)$$

$$\therefore E_{\text{cathode}} = E_{\text{Anode}} \quad \dots(13.29)$$

หรือ $E_A = E_B$

$$E_A^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{red}}]^a}{[A_{\text{ox}}]^a} = E_B^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[B_{\text{red}}]^b}{[B_{\text{ox}}]^b} \quad \dots(13.30)$$

$$E_B^0 - E_A^0 = \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{ox}}]^a [B_{\text{red}}]^b}{[A_{\text{red}}]^a [B_{\text{ox}}]^b} \quad \dots(13.31)$$

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n(E_B^0 - E_A^0)}{0.059} \quad \dots(13.32)$$

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n(E_{\text{cat}}^0 - E_{\text{An}}^0)}{0.059} \quad \dots(13.33)$$

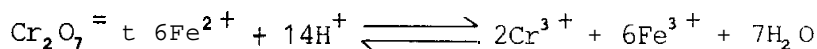
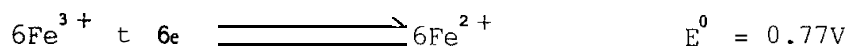
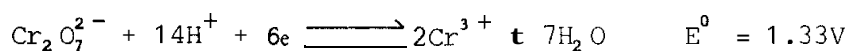
$$= \frac{nE_{\text{cell}}^0}{0.059} \quad \dots(13.34)$$

หรือ

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{0.059}{n} \log K_{\text{eq}} \quad \dots(13.35)$$

ตัวอย่างที่ 13.18 จงคำนวณหา K_{eq} โดยใช้สมการ (13.33) ของปฏิกิริยาโพแทสเซียม-ไดโครเมต และเฟอร์รัสไอออน

วิธีทำ



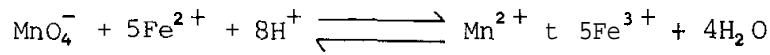
$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n(E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}}^0)}{0.059}$$

$$= \frac{6(1.33 - 0.77)}{0.059}$$

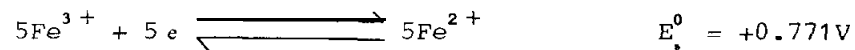
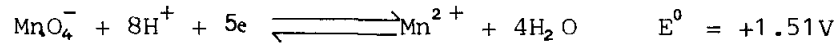
$$= 56.95$$

$$K_{eq} = 10^{56.95}$$

ตัวอย่างที่ 13.19 จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุล สำหรับปฏิกิริยา



จากตารางของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว



ที่สมดุล

$$E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{MnO}_4^-}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}}^0 + \frac{-0.059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Fe}^{3+}]^5} = E_{\text{MnO}_4^-}^0 - \frac{-0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

ย้ายข้างสมการ

$$\frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8} = E_{\text{MnO}_4^-}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}}^0 +$$

$$\log K_{eq} = \frac{5(1.51 - 0.77)}{0.059}$$

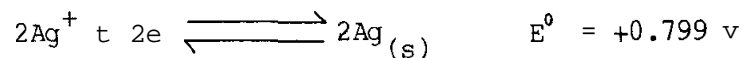
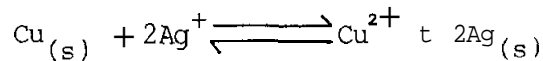
$$= 62.7$$

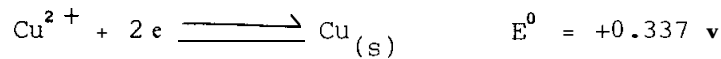
$$K_{eq} = 10^{62.7} = 10^{0.7} \times 10^{62}$$

$$= 5 \times 10^{62}$$

ตัวอย่างที่ 13.20 ชิ้นของทองแดง (Copper) ถูกจุ่มอยู่ในสารละลาย 0.050 F AgNO_3 ให้หาความเข้มข้นของไอออนแต่ละตัวในสารละลาย

วิธีทำ





ที่สมดุล

$$E_{\text{Cu}^{2+}} = E_{\text{Ag}^+}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = E_{\text{Ag}^+}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$\log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2(E_{\text{Ag}^+}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}}^0)}{0.059} = 15.63$$

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = K_{\text{eq}} = 4.3 \times 10^{15}$$

จำนวน Cu^{2+} ที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับ 1/2 ของ Ag^+ ที่ลดลง

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{1}{2} (0.050 - [\text{Ag}^+])$$

เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์แสดงว่า $[\text{Ag}^+]$ ที่มีอยู่ในสารละลายจะมีค่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับตอนเริ่มต้น

$$[\text{Cu}^{2+}] \approx \frac{1}{2}(0.050) = 0.025$$

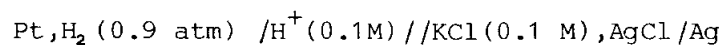
$$\frac{0.025}{[\text{Ag}^+]^2} = 4.3 \times 10^{15}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2.4 \times 10^{-9}$$

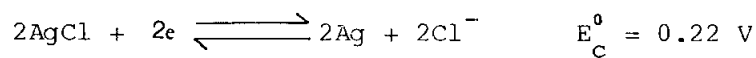
$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{1}{2}(0.050 - 2.4 \times 10^{-9})$$

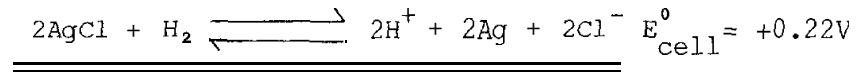
$$\approx 0.025$$

ตัวอย่างที่ 13.21 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ข้างล่างนี้ และคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์



วิธีทำ ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว





$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2}{[\text{H}_2]} \\ &= 0.22 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(0.1)^2 (0.1)^2}{(0.9)} \\ &= +0.34 \text{ V} \end{aligned}$$

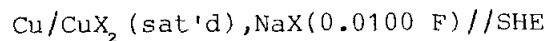
จากสูตรสมการที่ 13.35

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^0 &= \frac{0.059}{n} \log K_{\text{eq}} \\ \log K_{\text{eq}} &= \frac{0.22 \times 2}{0.059} \\ &= 1.46 \\ K_{\text{eq}} &= 2.9 \times 10^7 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2}{[\text{H}_2]} \end{aligned}$$

การคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัว, ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และค่าผลคูณของการละลาย จากค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

เมื่อทราบค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ทำให้เราสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของไอออน ที่มีอยู่ในสารละลายได้ เมื่อทราบค่าความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ในสารละลายจะทำให้สามารถคำนวณหาค่าคงที่ได้ ดังตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ 13.22 สารประกอบของ CuX_2 ถูกทำให้อิ่มตัวในสารละลาย 0.0100 F ของ NaX หลังจากถึงจุดสมดุลสารละลายนี้ถูกนำมาประกอบเป็นเซลล์ดังนี้



สมมติว่าความต่างศักย์ของเซลล์มีค่าเท่ากับ 0.0103 โวลต์โดยที่ใช้ขั้วทองแดงเป็นแอโนด จงคำนวณหาค่าผลคูณของการละลายของ CuX_2

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{C}} - E_{\text{A}} \\ 0.0103 &= 0.000 - \left[E_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right] \end{aligned}$$

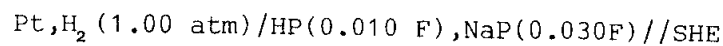
$$= -0.337 - \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.7 \times 10^{-12}$$

เมื่อ X^- มีค่าความเข้มข้น = 0.0100 F

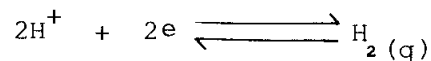
$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Cu}^{2+}] [\text{X}^-]^2 \\ &= (1.7 \times 10^{-12}) (0.0100)^2 \\ &= 1.7 \times 10^{-16} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 13.23 จงคำนวณค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด HP จากเซลล์



ซึ่งมีค่าความต่างศักย์เท่ากับ 0.295 โวลต์

วิธีทำ ตามที่เขียนแผนผังของเซลล์ ใช้ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจนเป็นแคโทด ดังนั้น $E_c = 0.000$ โวลต์ สำหรับอีกครึ่งเซลล์คือแอนอด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$E_A = 0.000 - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_A$$

$$0.295 = 0.000 - \left[0.000 - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \right]$$

$$= \frac{0.059}{2} \log \frac{1.00}{[\text{H}^+]^2}$$

$$= \frac{-2 \times 0.059}{2} \log [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-5}$$

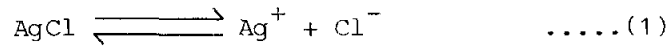
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{P}^-]}{[\text{HP}]}$$

$$\approx \frac{(1.0 \times 10^{-5})(0.030)}{0.010}$$

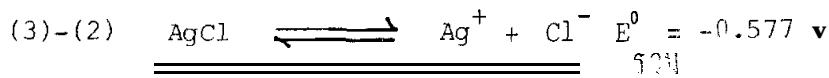
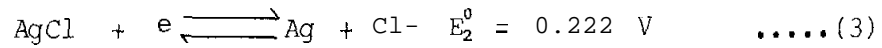
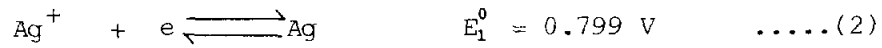
$$= 3.0 \times 10^{-5}$$

ตัวอย่างที่ 13.24 จากข้อมูลของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน จงคำนวณหาค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp}) ของ AgCl

วิธีทำ ปฏิกิริยาของการละลายของตะกอน AgCl คือ



จากตารางในภาคผนวกที่ 7



สมการ (3) ลบด้วยสมการ (2) คือสมการ (1)

$$E_{\text{รวม}} = E_{\text{รวม}}^0 - \frac{0.059}{1} \log [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

เมื่อปฏิกิริยาถึงสมดุลแสดงว่า $E_{\text{รวม}} = 0$ และ $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ คือ K_{sp}

$$E_{\text{รวม}}^0 = 0.059 \log K_{sp}$$

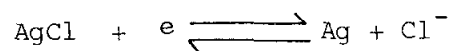
$$\log K_{sp} = \frac{-0.577}{0.059} = -9.760$$

$$\therefore K_{sp} = 1.74 \times 10^{-10}$$

การคำนวณศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยา

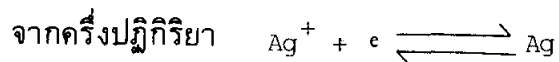
มีครึ่งปฏิกิริยาอีกหลายชนิดที่ไม่ได้รายงานค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไว้ในตาราง เราสามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเหล่านั้นได้จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่มีอยู่ในตาราง ดังตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ 13.25 กำหนดให้ E^0 ของปฏิกิริยา $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ มีค่าเท่ากับ +0.799 V และ K_{sp} ของ AgCl เท่ากับ 1.8×10^{-10} จงคำนวณหาค่า E^0 ของปฏิกิริยา



วิธีทำ ในครึ่งปฏิกิริยานี้ที่สภาวะมาตรฐานจะมีความเข้มข้นของ $[Cl^-]$ เท่ากับ 1

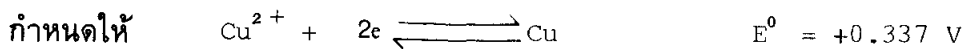
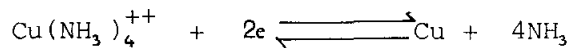
$$\begin{aligned} \therefore [Ag^+] &= \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} \\ &= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E^0 &= E - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]} \\ &\approx 0.799 + 0.059 \log 1.8 \times 10^{-10} \\ &= 0.799 + 0.059(-9.74) \\ &= 0.799 - 0.575 = 0.224 \text{ V} \end{aligned}$$

เพราะว่าค่า $AgCl$, Ag และ Cl^- มีค่าเป็น 1 แสดงว่าค่า E ที่คำนวณได้คือ E^0 ของปฏิกิริยา $AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ ให้เปรียบเทียบกับค่า E^0 นี้กับ E^0 ที่มีอยู่ในตารางที่รายงานไว้ = 0.222 โวลต์

ตัวอย่างที่ 13.26 จงคำนวณหาค่า E^0 ของครึ่งปฏิกิริยา



$$K_f \text{ ของ } Cu(NH_3)_4^{2+} = 1.07 \times 10^{12}$$

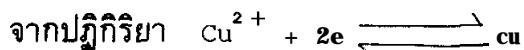
วิธีทำ

ที่สภาวะมาตรฐานของปฏิกิริยาที่ต้องการหาค่า E^0 คือต้องมีความเข้มข้นของ $[Cu(NH_3)_4^{2+}]$ และ NH_3 เท่ากับ 1 M

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 1.07 \times 10^{12}$$

$$\therefore \frac{[1]}{[Cu^{2+}][1]^4} = 1.07 \times 10^{12}$$

$$\therefore [Cu^{2+}] = 9.3 \times 10^{-13} \text{ M}$$



$$\begin{aligned}
 E &= E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \\
 &= +0.337 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{9.3 \times 10^{-13}} \\
 &= +0.337 + 0.0295(-12.03) \\
 &= +0.337 - 0.355 \\
 &= -0.018 \text{ V}
 \end{aligned}$$

E^0 ของปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu} + 4\text{NH}_3$ คือ -0.018 โวลต์

หรือคำนวณโดยใช้หลักที่ว่าที่สมดุลจะมี E ของปฏิกิริยา $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ เท่ากับ E ของปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu} + 4\text{NH}_3$

$$\begin{aligned}
 E_1 &= E_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \\
 E_2 &= E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}
 \end{aligned}$$

$$E_1 = E_2$$

$$E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = E_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^0 &= E_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log K_f \\
 &= 0.337 - \frac{0.059}{2} \log 1.07 \times 10^{12} \\
 &= 0.337 - 0.0295(12.03) \\
 &= -0.018 \text{ V}
 \end{aligned}$$

ถ้าปฏิกิริยาที่สนใจหาค่า E^0 มาจากครึ่งปฏิกิริยาที่ทราบค่า E^0 จากตาราง 2 ปฏิกิริยารวมกัน สามารถคำนวณหาค่า E^0 ของปฏิกิริยาที่สนใจได้ เช่น



ค่า E^0 ของปฏิกิริยาจะไม่เท่ากับ $E_1^0 + E_2^0$ ทั้งนี้เพราะว่าจำนวนอิเล็กตรอนของปฏิกิริยา (13.36) และ (13.37) ไม่เท่ากับ (13.38) และค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E^0) เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่สภาวะมาตรฐานต่อ 1 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV)

จาก (13.36)
$$E_1 = E_1^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[M^{2+}]}{[M^{4+}]} \quad \dots(13.39)$$

(13.39)x2

$$2E_1 = 2E_1^0 - 0.059 \log \frac{[M^{2+}]}{[M^{4+}]} \quad \dots(13.40)$$

จาก (13.37)

$$E_2 = E_2^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[M^{2+}]} \quad \dots(13.41)$$

(13.41)x2

$$2E_2 = 2E_2^0 - 0.059 \log \frac{1}{[M^{2+}]} \quad \dots(13.42)$$

ที่สมดุล
$$E_1 = E_2 = E_3$$

(13.40)+(13.42)

$$4E_3 = 2E_1^0 + 2E_2^0 - 0.059 \log \frac{[M^{2+}]}{[M^{4+}][M^{2+}]} \quad \dots(13.43)$$

$$= 2E_1^0 + 2E_2^0 - 0.059 \log \frac{1}{[M^{4+}]} \quad \dots(13.44)$$

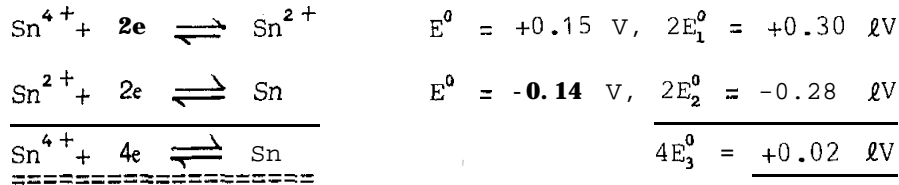
ที่สภาวะมาตรฐาน (Standard state) คือมีความเข้มข้นของ $[M^{4+}] = 1$ แสดงว่าค่า E ก็คือค่า E^0 นั่นเอง

$$4 E_3^0 = 2E_1^0 + 2E_2^0 \quad \dots(13.45)$$

$$E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{x+y}{2} \text{ v} \quad \dots(13.46)$$

ตัวอย่างที่ 13.27 จากค่า E° ของ Sn^{2+} , Sn และ E° ของ Sn^{4+} , Sn^{2+} จงคำนวณหาค่า E° ของ Sn^{4+} , Sn

วิธีทำ

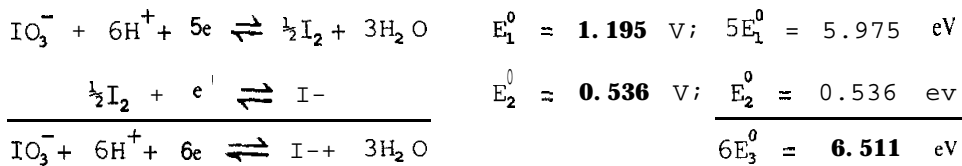


$$\therefore E_3^0 = \frac{+0.02}{4} = +0.005 \text{ v}$$

ตัวอย่างที่ 13.28 จงคำนวณหาค่า E° ของปฏิกิริยารีดักชันของ IO_3^- ไปเป็น I^-

ในสารละลายของกรด

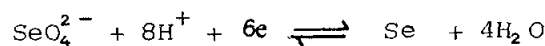
วิธีทำ



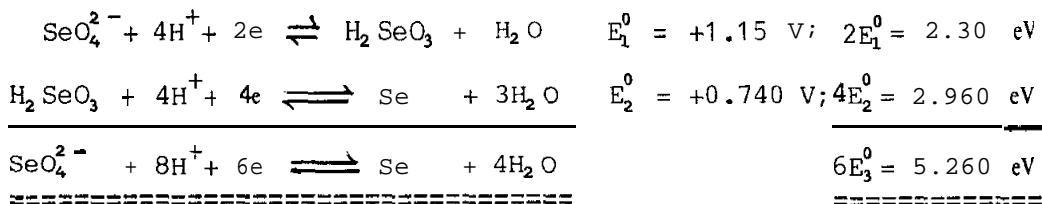
$$\therefore 6E_3^0 = 6.511 \text{ eV}$$

$$E_3^0 = \frac{6.511}{6} = 1.085 \text{ v}$$

ตัวอย่างที่ 13.29 จงคำนวณหาค่า E° ของปฏิกิริยา



วิธีทำ ปฏิกิริยานี้เกิดจาก 2 ครึ่งปฏิกิริยาข้างล่างรวมกัน



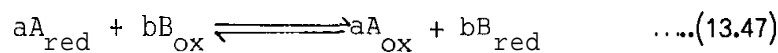
$$6E_3^0 = 5.260 \text{ eV}$$

$$E_3^0 = \frac{5.260}{6} = 0.877 \text{ v}$$

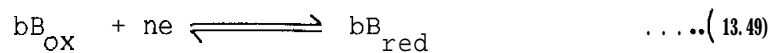
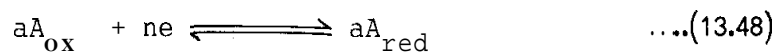
การคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล

ในการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นสามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วได้

ให้พิจารณาปฏิกิริยารีดอกซ์ทั่ว ๆ ไป เช่นเดียวกับสมการ 13.24



ครึ่งปฏิกิริยา คือ



$$E_A = E_A^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{red}]^a}{[A_{ox}]^a} \quad \dots(13.50)$$

$$= E_A^0 - \frac{0.059}{n} a \log \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} \quad \dots(13.51)$$

$$E_B = E_B^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[B_{red}]^b}{[B_{ox}]^b} \quad \dots(13.52)$$

$$= E_B^0 - \frac{0.059}{n} b \log \frac{[B_{red}]}{[B_{ox}]} \quad \dots(13.53)$$

เมื่อไทเทรตถึงจุดสมมูล และปฏิกิริยาถึงสมดุลแล้วจะได้ $E_A = E_B$ ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในอัตราส่วน $a:b = 1:1$ หรือ $a = b$ สามารถจะคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลได้ดังนี้

$$(13.51)+(13.53)$$

$$2E = E_A^0 + E_B^0 - \frac{0.059}{n} a \log \frac{[A_{red}] \times [B_{red}]}{[A_{ox}] \times [B_{ox}]} \quad \dots(13.54)$$

จากปฏิกิริยา (13.47) จะพิจารณาความเข้มข้นที่จุดสมมูลได้ดังนี้

$$b[A_{\text{red}}] = a[B_{\text{ox}}] \quad \dots(13.55)$$

$$b[A_{\text{ox}}] = a[B_{\text{red}}] \quad \dots(13.56)$$

ในเมื่อ $a = b$

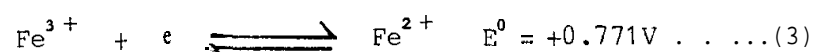
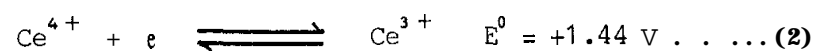
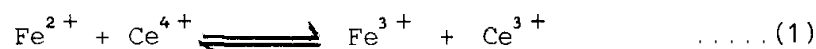
$$[A_{\text{red}}] = [B_{\text{ox}}] \quad \dots(13.57)$$

$$[A_{\text{ox}}] = [B_{\text{red}}] \quad \dots(13.58)$$

แทนค่า(13.57), (13.58) ลงในสมการ (13.54)

$$\begin{aligned} 2E &= E_A^0 + E_B^0 - \frac{0.059}{n} a \log \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{red}}]}{[A_{\text{ox}}][B_{\text{ox}}]} \\ &= E_A^0 + E_B^0 - \frac{0.059}{n} a \log 1 \\ E &= \frac{E_A^0 + E_B^0}{2} \quad \dots\dots(13.59) \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 13.30 จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารที่ทำปฏิกิริยากับผลิตภัณฑ์ที่ได้แต่
ละตัวที่จุดสมมูล ในการไทเทรต **0.100 M Fe²⁺** ด้วย **0.100 M Ce⁴⁺** ที่ **25 °C**



จากสูตรในสมการที่ (13.59)

$$E = \frac{E_{\text{Ce}}^0 + E_{\text{Fe}}^0}{2} \quad \dots\dots(4)$$

$$= \frac{+1.44 + 0.771}{2} \quad \dots\dots(5)$$

$$= +1.11 \text{ V} \quad \dots\dots(6)$$

พิจารณาแต่ละครึ่งปฏิกิริยา

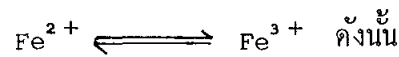
$$E = E_{Fe}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \dots\dots (7)$$

$$1.11 = 0.771 - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \dots\dots (8)$$

$$\log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{-0.34}{0.059} = -5.76 \dots\dots (9)$$

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 1.7 \times 10^{-6} \dots\dots (10)$$

เมื่อนำ 0.100 M Fe²⁺ ไทเทรตกับ 0.100 M Ce⁴⁺ แสดงว่าที่จุดสมมูลปริมาตรจะเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า ดังนั้นถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ Fe³⁺ ที่เกิดขึ้นควรมีความเข้มข้นเท่ากับ $\frac{0.100}{2} = 0.05$ M แต่เนื่องจากปฏิกิริยาจะต้องมีสมดุลระหว่าง



$$[Fe^{3+}] = 0.05 - [Fe^{2+}]$$

แต่เนื่องจาก $[Fe^{2+}]$ จะน้อยกว่า 0.05 อยู่มาก

$$[Fe^{3+}] \approx 0.05 \text{ โมลต่อลบ.ตม.}$$

แทนค่า $[Fe^{3+}]$ ลงใน (10)

$$\begin{aligned} [Fe^{2+}] &= 1.75 \times 10^{-6} \times 0.05 \\ &= 8.75 \times 10^{-8} \text{ โมลต่อลบ.ตม.} \end{aligned}$$

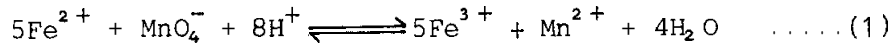
ที่จุดสมมูล

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}] \approx 8.75 \times 10^{-8} \text{ โมลต่อลบ.ตม.}$$

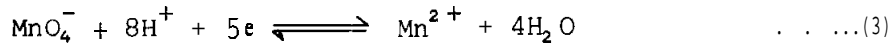
$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] \approx 0.05 \text{ โมลต่อลบ.ตม.}$$

ในกรณีที่ปฏิกิริยายุ่งยากกว่าตัวอย่างข้างบนคือ ปฏิกิริยาไม่ได้เกิดขึ้นในอัตราส่วน 1:1 (a ≠ b) การหาคักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล สามารถคำนวณหาได้ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 13.31 จงหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา



ครึ่งปฏิกิริยาคือ



$$E_1 = E_{\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad \dots\dots(4)$$

$$E_2 = E_{\text{MnO}_4^-}^0 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \quad \dots\dots(5)$$

ที่สมมูล $E_1 = E_2$

(5)×5

$$5E_2 = 5E_{\text{MnO}_4^-}^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \quad \dots\dots(6)$$

(4)+(6)

$$6E = 5E_{\text{MnO}_4^-}^0 + E_{\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \quad \dots\dots(7)$$

ที่จุดสมมูลจะได้

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}] \quad \dots\dots(8)$$

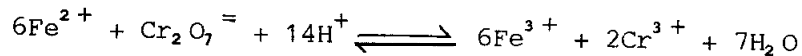
$$[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-] \quad \dots\dots(9)$$

แทนค่า (8) และ (9) ลงใน (7)

$$E = \frac{5E_{\text{MnO}_4^-}^0 + E_{\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.059 \log \frac{5[\text{MnO}_4^-][\text{Mn}^{2+}]}{5[\text{Mn}^{2+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}}{6} \quad \dots\dots(10)$$

$$= \frac{5E_{\text{MnO}_4^-}^0 + E_{\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.059 \log 1}{6} \quad \dots\dots(11)$$

ตัวอย่างที่ 13.32 จงหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา



โดยวิธีการเดียวกับตัวอย่างที่ (13.31)

$$7E = E_{\text{Fe}^{3+}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}}^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}][\text{H}^+]^{14}}$$

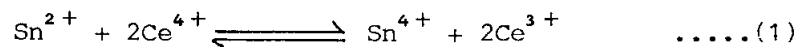
ที่จุดสมมูล

$$[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}]$$

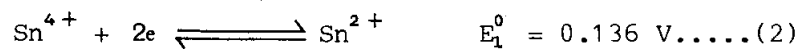
$$[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

$$E = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}}^0}{7} - 0.059 \log \frac{2[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{H}^+]^{14}}$$

ตัวอย่างที่ 13.33 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลในการไทเทรต Sn^{2+} ด้วย Ce^{4+}
วิธีทำ



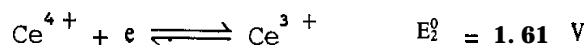
ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$E_1 = E_1^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \quad \dots\dots(3)$$

(3)×2

$$2E_1 = 2E_1^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \quad \dots\dots(4)$$



$$E_2 = E_2^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \quad \dots\dots(5)$$

E_1 และ E_2 เท่ากันที่สมมูล

(4)+(5)

$$3E = 2E_1^0 + E_2^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Sn}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Sn}^{4+}][\text{Ce}^{4+}]}$$

ที่จุดสมมูลจะได้

$$[\text{Ce}^{4+}] = 2[\text{Sn}^{2+}]$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = 2[\text{Sn}^{4+}]$$

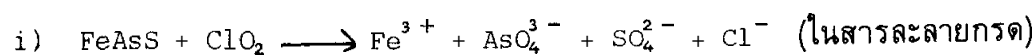
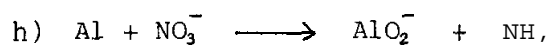
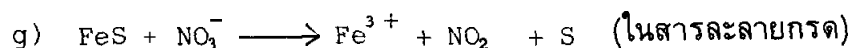
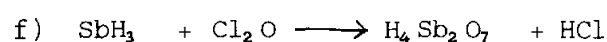
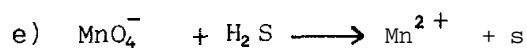
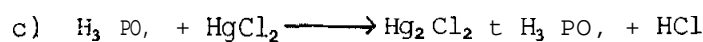
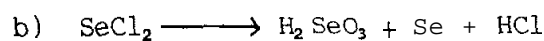
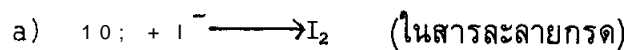
$$E = \frac{2E_1^0 + E_2^0}{3} = \frac{0.272 + 1.61}{3}$$

$$= \frac{1.88}{3} = 0.63 \text{ V}$$

จากตัวอย่างทั้ง 4 (13.30, 13.31, 13.32, 13.33) นี้ จะเห็นได้ว่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลไม่ได้ขึ้นอยู่กับค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วเพียงอย่างเดียว บางปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับ H^+ ด้วย และบางปฏิกิริยาอาจขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนผลิตภัณฑ์ เช่นตัวอย่างที่ 13.32 ดังนั้นในการคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลจำเป็นต้องเข้าใจวิธีการคำนวณ เฉพาะในการคำนวณ

แบบฝึกหัดบทที่ 13

1) จงเขียนสมการต่อไปนี้ให้สมบูรณ์และทำให้สมดุล



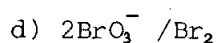
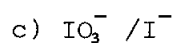
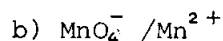
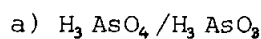
(ในสารละลายกรด)

2) จงทำสมการต่อไปนี้ให้สมดุล และแสดงให้เห็นว่าสารต่าง ๆ ที่อยู่ด้านขวามีค่าน้ำหนักกรัมสมมูลเท่าไร

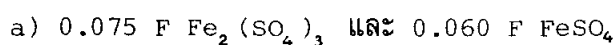
ปฏิกิริยา	สาร
a) $MnO_4^- + H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + H_2O$	$KMnO_4, MnSO_4, Mn$
b) $MnO_4^- + H^+ \longrightarrow MnO_2 + H_2O$	$KMnO_4, MnO_4^-, MnO_2, Mn$
c) $H_2O_2 + H^+ \longrightarrow H_2O$	H_2O_2, O, H_2O
d) $PbO_2 + H^+ \longrightarrow Pb^{2+} + H_2O$	$Pb, PbO_2, PbSO_4, PbS, PbO$
e) $H_3AsO_4 + H^+ \longrightarrow H_3AsO_3 + H_2O$	$Na, AsO_4, As, O, As_2O_3, As$
f) $SO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow H_2SO_3 + H_2O$	$K_2SO_4, Na_2SO_3, S, SO_3, SO_2$

ตอบ (b) 1.22

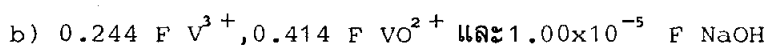
6) จากโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 5 แต่เปลี่ยนเป็นคู่ของ



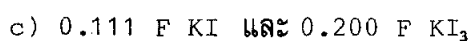
7) (13.33) จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วแพลทินัมที่จุ่มอยู่ในสารละลาย



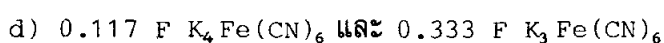
ตอบ 0.777 V



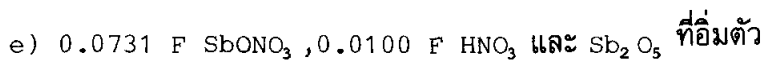
ตอบ -0.689 V



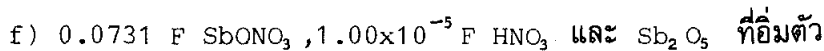
ตอบ 0.600 V



ตอบ 0.39 V



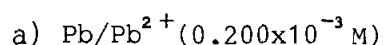
ตอบ 0.437 V



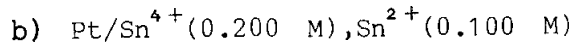
ตอบ 0.171 V

8) (13.4) จงแสดงให้เห็นว่าครึ่งเซลล์ไฟฟ้า (half cell) ต่อไปนี้ควรจะใช้เป็นแอโนด

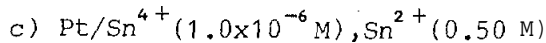
หรือ แคโทด เมื่อคู่กับขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (SHE) เพื่อให้เป็นกัลวานิกเซลล์ และจะคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์นั้น



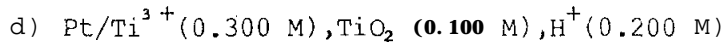
ตอบ แอโนด, +0.235 v



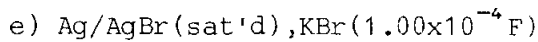
ตอบ แคโทด, 0.119 V



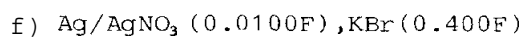
ตอบ แอโนด, ca. 0.014 v



ตอบ แอโนด, +0.01 v

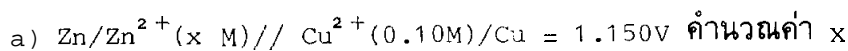


ตอบ แคโทด, 0.331 v

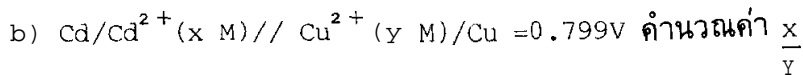


ตอบ แคโทด, 0.119 v

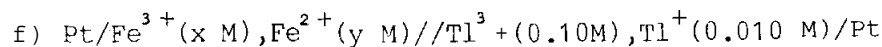
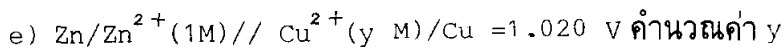
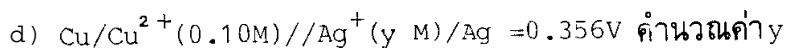
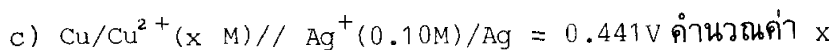
9) (13.5) จากค่า emf ของเซลล์ต่อไปนี้ จงคำนวณหาค่า x และ y



ตอบ 1.17×10^{-7}

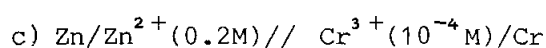
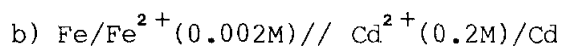
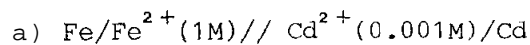


ตอบ 5.75×10^{-9}



= 0.64 v คำนวณค่า x/y

10) จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้



- d) $Zn/Zn^{2+}(0.001M)//Cr^{3+}(0.1M)/Cr$
- e) $Ag/AgCl, HCl(0.01M)/H_2(1 atm), Pt$
- f) $Pt/Fe^{2+}(0.1M)+Fe^{3+}(10^{-5}M)//Cr^{3+}(10^{-5}M)+Cr_2O_7^{2-}(0.1M)+H^+(1M)/Pt$
- g) $Ag/AgCl, HCl(1.0M)//KCl(0.1M), Hg_2Cl_2/Hg$
- h) $Pt, H_2(0.64 atm)/HCl(0.01M)/Cl_2(1 atm), Pt$

11) (13.7) จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (cell potential) ต่อไปนี้ และบอกด้วยว่าเซลล์นั้นเป็นกัลวานิก หรืออิเล็กโทรไลติกเซลล์

- a) $Pb/PbSO_4(sat'd), SO_4^{2-}(0.200 M)//Sn^{2+}(0.150 M), Sn^{4+}(0.250 M)/Pt$

ตอบ 0.496 V

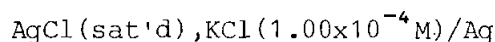
- b) $Pt/Fe^{3+}(0.0100 M), Fe^{2+}(0.00100 M)//Ag^+(0.035 M)/Ag$

ตอบ -0.117 v

- c) $Cu/CuI(sat'd), KI(0.0100 F)//KI(0.200 F), CuI(sat'd)/Cu$

ตอบ -0.077 v

- d) $Pt/VO_2^+(0.100 M), U^{4+}(0.0100 M), H^+(1.00 \times 10^{-6} M)//$



ตอบ 0.804 V

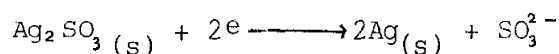
- e) $Hg/Hg_2Cl_2(sat'd), Cl^-(0.0500 M)//V^{2+}(0.200 M), V^{3+}(0.300 M)/Pt$

ตอบ -0.589 V

- f) $Pt/VO_2^+(0.250 M), V^{3+}(0.100 M), H^+(1.00 \times 10^{-3} M)//Tl^{3+}(0.100 M), Tl^+(0.0500 M)/Pt$

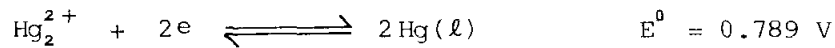
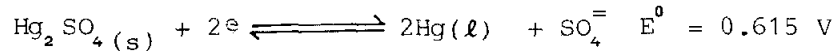
ตอบ 1.23 V

12) (13.8) ผลคูณของการละลาย (K_{sp}) ของ Ag_2SO_3 เท่ากับ 1.5×10^{-14} จงคำนวณหา ค่า E° ของปฏิกิริยา



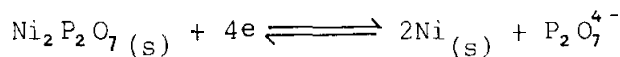
ตอบ 0.391 V

- 13) (13.9) จงคำนวณหาผลคูณของการละลายของ Hg_2SO_4 จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่ให้มา

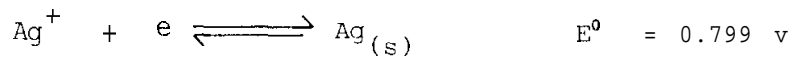
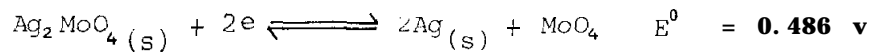


ตอบ 1.3×10^{-6}

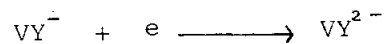
- 14) ค่าผลคูณของการละลายของ $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ คือ 1.7×10^{-13} จงคำนวณหาค่า E^0 ของปฏิกิริยา



- 15) จงคำนวณหาผลคูณของการละลายของ Ag_2MoO_4 กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานดังนี้

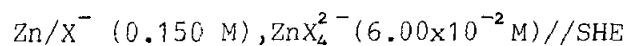


- 16) จงคำนวณหา E^0 ของปฏิกิริยา



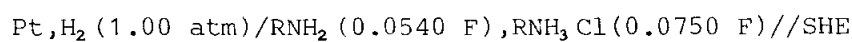
ถ้าค่า K_f ของ V^{2+} กับ EDTA เท่ากับ 5.0×10^{12} และ K_f ของ V^{3+} กับ EDTA เท่ากับ 7.9×10^{25}

- 17) ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้มีค่าเท่ากับ 1.072 V



จงคำนวณหาค่าคงที่ของการเกิด ZnX_4^{2-} (K_f)

- 18) ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้มีค่าเท่ากับ 0.481 V จงคำนวณหา K_b ของ RNH_2



เมื่อ RNH_3Cl คือเกลือของกรดอ่อนอะมีน

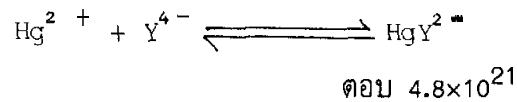
- 19) ผสมปริมาตรที่เท่ากันของ 0.100 M UO_2^+ กับ 0.100 M V^{2+} ในสารละลาย 0.10 M

จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วแพลทินัมที่จุ่มอยู่ในสารละลายนี้ที่สมดุล

- 20) สารละลายถูกเตรียมโดยการผสมกันของ 30 ลบ.ซม. ของ 0.10 M Hg^{2+} กับ 70 ลบ.ซม. ของ 0.10 F EDTA pH ของสารละลายมีค่าเท่ากับ 4.00 ในสารละลายนี้จุ่มขั้วปรอท และ SCE เพื่อประกอบเป็นเซลล์ดังนี้

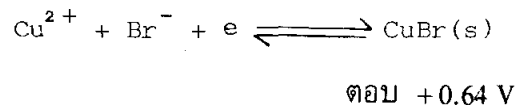


ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์วัดได้เท่ากับ 0.17 V จงคำนวณหาค่า K_f ของปฏิกิริยา

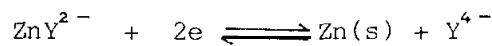


- 21) HCl ที่มากเกินไปถูกเติมลงในสารละลายเงินไนเตรต จนในที่สุดมีความเข้มข้นของคลอไรด์เท่ากับ 0.010 M ความเข้มข้นของเงินไอออนหาโดยการจุ่มขั้วเงินลงในสารละลาย แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าเทียบกับ SCE ปรากฏว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เท่ากับ 0.05 V โดยได้ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วเงินเป็นบวก จงคำนวณหาค่า K_{sp} ของ AgCl

- 22) ให้ค่า K_{sp} ของ CuBr เท่ากับ 6×10^{-9} จงคำนวณหาค่า E° ของปฏิกิริยา



- 23) (13.10) จงคำนวณหาค่า E° ของปฏิกิริยา



เมื่อ Y^{4-} คือแอนไอออนของ EDTA

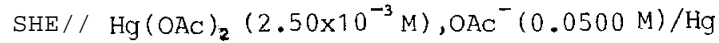
ค่า K_f ของ ZnY^{2-} มีค่าเท่ากับ 3.2×10^{16}

ตอบ -1.25 V

- 24) (13.11) ขั้วเงินจุ่มอยู่ในสารละลาย Na_2SeO_3 ที่เข้มข้น 1.00×10^{-2} และ อิมิตัวด้วย Ag_2SeO_3 เมื่อประกอบเป็นเซลล์กับขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน ปรากฏว่าวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้เท่ากับ 0.450 V จงคำนวณหาค่า K_{sp} ของ Ag_2SeO_3

ตอบ 1.5×10^{-14}

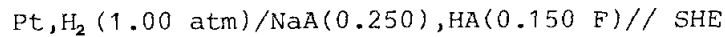
- 25) (13.12) ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้ มีค่าเท่ากับ 0.605 V



เมื่อ $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นกลางของ Hg^{2+} จงคำนวณหาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

ตอบ 2.76×10^8

- 26) (13.13) ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้มีค่าเท่ากับ 0.310 V จงคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัว (K_a) ของกรด HA



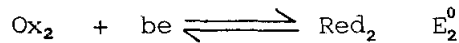
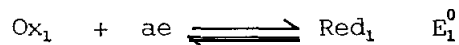
ตอบ 9.37×10^{-6}

- 27) (13.14) จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) ของปฏิกิริยาจากโจทย์ข้อ 3

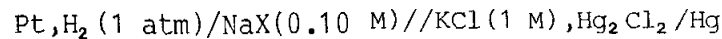
- 28) จงพิสูจน์ว่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรต Red_1 กับ Ox_2 คือ

$$E = \frac{aE_1^0 + bE_2^0}{a+b}$$

เมื่อ



- 29) เซลล์ต่อไปนี้มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.82 V โดยค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว SCE มีค่าเป็นบวก

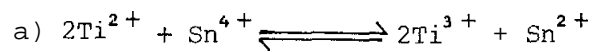


NaX คือเกลือของกรดอ่อน HA จงคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด $\text{HX} (K_a)$

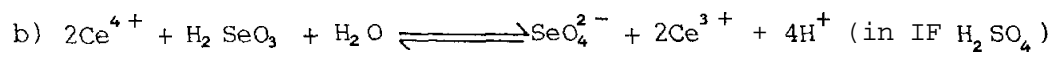
ตอบ 1×10^{-5}

- 30) ในเซลล์ชนิดเดียวกับข้อ 29 ถ้าภายในเซลล์มีความเข้มข้นของ HX เท่ากับ 0.10 M และ NaX เท่ากับ 0.050 M จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

- 31) (13.18) จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่จุดสมมูล สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้ สมมติให้จุดสมมูลมีความเข้มข้นของ $\text{H}^+ = 0.100 \text{ M}$



ตอบ **-0.02 v**



ตอบ **1.17 v**

32) (13.17) จากครึ่งปฏิกิริยา



ค่าคงที่ของสมดุลของ Ox_1 กับ Red_2 เท่ากับ 10^{52} จงหาค่า n ในครึ่งปฏิกิริยาแรก

ตอบ $n = 3$