

## การทดลองที่ 17 แรงเคลื่อนไฟฟ้า

### จุดประสงค์

1. วัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้าโดยใช้โพเทนทิโอมิเตอร์
2. ศึกษาความแตกต่างระหว่างเซลล์ที่ใช้สะพานเกลือและเซลล์ที่ใช้สะพานของเหลว
3. ศึกษาแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ความเข้มข้น

### ทฤษฎี

เซลล์เคมีไฟฟ้าแบ่งออกเป็นสองชนิดตามหน้าที่ คือ เซลล์อิเล็กโทรไลติก (Electrolytic cell) ซึ่งเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานเคมี เช่น ชนวนการอิเล็กโทรลิซิส และเซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) ซึ่งเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า ประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้าสองขั้วจุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกัน โดยเรียกขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้วและสารละลายว่า ครึ่งเซลล์ (half cell) ประโยชน์ของเซลล์ชนิดหลังนี้ใช้เป็นเครื่องมือในการศึกษาชนวนการทางเคมีไฟฟ้าและการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระภายในเซลล์

ครึ่งเซลล์ที่สำคัญแบ่งตามลักษณะขั้วไฟฟ้าเป็น 5 ประเภท ได้แก่

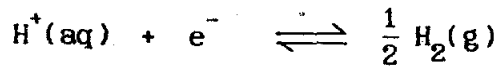
1. โลหะ-ไอออนของโลหะ ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าโลหะ จุ่มในสารละลายของโลหะที่เป็นขั้วไฟฟ้า ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าเขียนได้เป็น



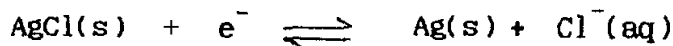
2. อะมัลกัม แตกต่างจากประเภทแรกคือ โลหะที่เป็นขั้วไฟฟ้ามิใช่โลหะบริสุทธิ์ แต่จะอยู่ในรูปโลหะเจือปรอท (อะมัลกัม) ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าจะเหมือนกับ 1 เพราะว่าปรอทไม่มีส่วนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา



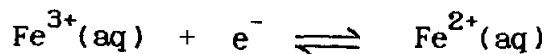
3. ก๊าซ-ไอออน โดยผ่านก๊าซเข้าไปในขั้วไฟฟ้าของโลหะเจือ เช่น Pt (platinum) ที่จุ่มอยู่ในสารละลายซึ่งเกิดปฏิกิริยาสมดุลกับก๊าซนั้น เช่น ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมีปฏิกิริยาครึ่งเซลล์เป็น



4. โลหะ-เกลือที่ละลายยาก ขั้วไฟฟ้าประกอบด้วยโลหะ ซึ่งเคลือบด้วยเกลือที่ละลายยากของโลหะนั้น จุ่มอยู่ในสารละลายที่มีไอออนลบของเกลือชนิดนั้นอยู่ เช่น  $Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-(aq)$  ปฏิกิริยาขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นคือ



5. ออกซิเดชัน-รีดักชัน ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าของโลหะเจือจุ่มอยู่ในสารละลายของไอออนที่มีออกซิเดชันสเตรตต่างกัน เช่น  $Pt(s)|Fe^{3+}(aq)|Fe^{2+}(aq)$  ซึ่งเขียนปฏิกิริยาได้เป็น

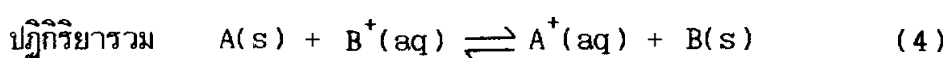
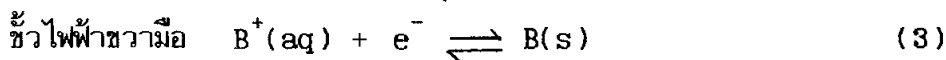
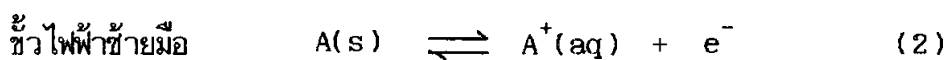


ความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นระหว่างครึ่งเซลล์ทั้งสองเมื่อไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านในวงจรก็คือ แรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force (emf)) ของเซลล์ ใช้สัญลักษณ์  $E_{\text{เซลล์}}$  มีหน่วยเป็น โวลต์ตั้งสมการ

$$E_{\text{เซลล์}} = E_{\text{ขวา}} - E_{\text{ซ้าย}} \quad (1)$$

เมื่อ ขวา และ ซ้าย แสดงถึงตำแหน่งของขั้วไฟฟ้าซึ่งพิจารณาจากการเขียนแผนภาพของเซลล์ตามข้อตกลง (IUPAC, Stockholm ปี 1953) ถ้า  $E_{\text{เซลล์}}$  มีค่าเป็นบวกเมื่อแรงเคลื่อนไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทางซ้ายมีของแผนภาพเซลล์มีค่าเป็นลบ และแรงเคลื่อนไฟฟ้า

ของขั้วไฟฟ้าทางขวามือมีค่าเป็นบวก กล่าวคือจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วไฟฟ้าทางซ้ายมือ และรีดักชันที่ขั้วไฟฟ้าทางขวามือซึ่งทำให้ เล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอกจากซ้ายไปขวา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์จะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง (spontaneous) เช่น  $A|A^+||B^+|B$  หรือ  $A|A^+||B^+|B$  โดยเส้นเดี่ยวขีดคั่นแสดงถึงรอยต่อระหว่างเฟส หรือ รอยต่อระหว่างสารละลาย ส่วนเส้นคู่ขนานขีดคั่นแสดงถึงสะพานเกลือ (salt bridge) ปฏิกิริยา ที่ขั้วไฟฟ้าจะเขียนได้เป็น



ดังนั้นพลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาจะเป็นไปตามสมการ

$$\Delta G = -nFE \quad (5)$$

$$\text{หรือที่ภาวะมาตรฐาน} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (6)$$

ซึ่ง  $\Delta G$  และ  $\Delta G^\circ$  มีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{A^+} a_B}{a_A a_{B^+}} \quad (7)$$

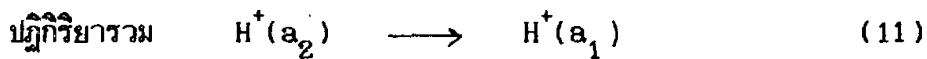
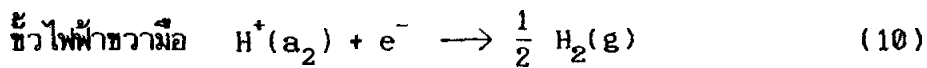
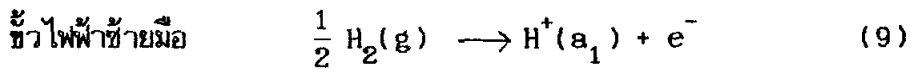
ฉะนั้นสำหรับปฏิกิริยา (4) ควรจะได้

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln \frac{a_{A^+}}{a_{B^+}}$$

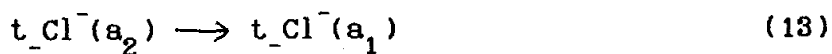
$$\text{หรือ} \quad E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A^+}}{a_{B^+}} \quad (8)$$

เมื่อ  $E$  และ  $E^\circ$  คือแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ที่ภาวะใด ๆ และภาวะมาตรฐาน  $R$  คือค่าคงที่กาซ  $T$  คืออุณหภูมิสัมบูรณ์  $F$  คือค่าคงที่ฟาราเดย์  $n$  คือจำนวนโมลของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา (2) และ (3) และ  $a$  คือแอกติวิตีของไอออนในสารละลายสมการ (8) นี้ เรียกว่า สมการเนิร์นสต์ (Nernst equation)

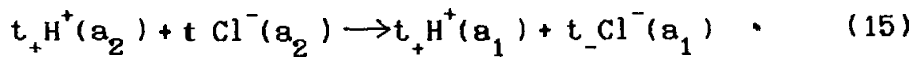
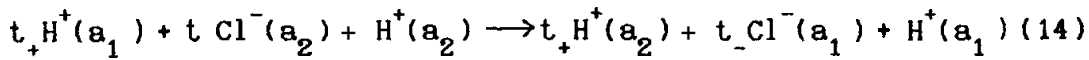
เซลล์กัลวานิกนั้นโดยทั่วไปแบ่งเป็น 2 ชนิดคือ เซลล์เคมี (chemical cell) ซึ่งแรงเคลื่อนไฟฟ้าเกิดจากปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ และเซลล์ความเข้มข้น (concentration cell) ซึ่งแรงเคลื่อนไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนย้ายของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากสารละลายที่เข้มข้นกว่าไปยังสารละลายที่เจือจางกว่า ถ้ามีรอยต่อระหว่างสารละลายของครึ่งเซลล์ (liquid junction) จะทำให้เกิดการเคลื่อนย้ายของไอออนที่รอยต่อนี้เรียกเซลล์ลักษณะนี้ว่า เซลล์ความเข้มข้นที่มีทรานสเฟอเรนซ์ (concentration cell with transference) ตัวอย่างเช่น  $H_2(g)(1 \text{ บรรยากาศ}) | Pt | HCl(a_1) | HCl(a_2) | Pt | H_2(g)(1 \text{ บรรยากาศ})$  ถ้า  $a_2 > a_1$  ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ซึ่งตามแผนภาพเซลล์  $H^+$  จะเคลื่อนที่จากซ้ายไปขวา ในขณะที่  $Cl^-$  จะเคลื่อนที่จากขวาไปซ้าย



ฉะนั้นการเคลื่อนที่ของไอออนทั้งหมดภายในเซลล์จะเป็น



ซึ่งทำให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์กลายเป็น

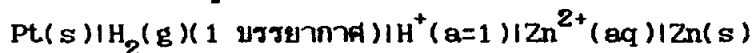
$$E_{\text{เซลล์}}' = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1^{2t_-}}{a_2^{2t_-}} \quad (16)$$

$$E_{\text{เซลล์}}' = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (17)$$

หรือเขียนในรูปความเข้มข้นเป็น โมแลล  $m$  และสัมประสิทธิ์แอกติวิตี  $\gamma$  จะได้

$$E_{\text{เซลล์}}' = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1} \quad (18)$$

ในทางปฏิบัติไม่สามารถวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเดี่ยว (single electrode potential) เนื่องจากต้องวัดเป็นแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ ดังนั้น จึงต้องนำขั้วไฟฟ้ามาตรฐานที่ทราบค่าศักย์ไฟฟ้าแน่นอนมาเทียบเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) เช่น ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน (standard hydrogen electrode) ที่กำหนดให้มีศักย์ไฟฟ้าเท่ากับศูนย์โวลต์ที่ภาวะมาตรฐาน เช่น ถ้าวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์



จากสมการ (1) จะได้

$$E_{\text{เซลล์}}^{\circ} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - E_{\text{H}_2}^{\circ}$$

หรือ 
$$E_{\text{เซลล์}}^{\circ} = E_{\text{Zn}}^{\circ}$$

โดยวิธีเดียวกันทำให้สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอื่นๆได้ ดังสรุปไว้ในตารางที่ 17.1

การแพร่ของไอออนโดยเฉพาะความแตกต่างในอัตราการแพร่ (โมบิลิตี ทรานสเฟอร์เรนซ์) ที่เกิดขึ้นระหว่างรอยต่อของสารละลายต่างชนิดกันหรือความเข้มข้นต่างกันทำให้เกิดศักย์ไฟฟ่ารอยต่อ (junction potential) ที่ใช้สัญลักษณ์  $E_j$  ซึ่งมีผลให้ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์กลายเป็น

$$E_{\text{เซลล์}} = E_{\text{ขวา}} - E_{\text{ซ้าย}} + E_j \quad (19)$$

โดยในทางปฏิบัติเราไม่สามารถวัดเฉพาะ  $E_j$  ได้ แต่พิจารณาได้จากการเปรียบเทียบกับเซลล์ที่ใช้สะพานเกลือซึ่งส่วนใหญ่ประกอบด้วยวุ้นของเกลืออิ่มตัวที่มีค่าการนำสูง เช่น KCl (นอกจากนั้น  $K^+$  และ  $Cl^-$  มีโมบิลิตีใกล้เคียงกันอีกด้วย) เชื่อมต่อระหว่างสารละลายของครึ่งเซลล์ทั้งสอง ดังรูปที่ 17.1 ซึ่งจะทำให้  $E_j$  มีค่าต่ำสุด ดังนั้นคำนวณค่า  $E_j$  ได้จากผลต่างระหว่างเซลล์ที่มีรอยต่อของเหลวและเซลล์ที่ใช้สะพานเกลือ พิจารณาสมการ (11) และ สมการ (18) จะได้

$$\begin{aligned} E_j &= 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1} - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1} \\ &= (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1} \quad (20) \end{aligned}$$

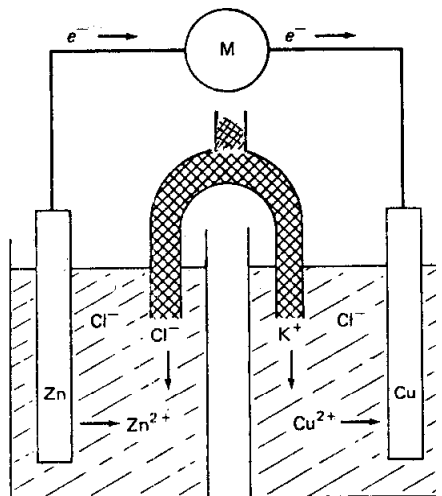
หรือ

$$E_j = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1} \quad (21)$$

เมื่อ  $t_+ + t_- = 1$  ฉะนั้น  $2t_- - 1 = t_- - t_+$  ซึ่งทั้งสมการ (18) และ สมการ (21) ใช้สำหรับกรณีขั้วไฟฟ้าผันกลับได้กับไอออนบวก ถ้าขั้วไฟฟ้าผันกลับได้กับไอออนลบจะมีสมการเป็น

$$E_{\text{เซลล์}} = 2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1} \quad (22)$$

$$E_j = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1} \quad (23)$$



รูปที่ 17.1 ลักษณะเซลล์ที่ใช้สะพานเกลือ

การวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์นั้น ไม่นิยมใช้โวลต์มิเตอร์ (voltmeter)

เพราะโวลต์มิเตอร์จะดึงเอากระแสส่วนหนึ่งไปใช้ในการทำงาน และส่วนหนึ่งของแรงเคลื่อนไฟฟ้าจะสูญเสียไปกับความต้านทานภายในเซลล์ คือ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ค่าที่วัดได้มีใช้แรงเคลื่อนไฟฟ้าที่แท้จริงของเซลล์ ฉะนั้นการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ให้ผลถูกต้องจึงนิยมใช้เครื่องมือที่เรียกว่า โฟเทนทิโอมิเตอร์ (Potentiometer) (ดูภาคผนวกที่ 2.4) โดยการเปรียบเทียบศักย์ไฟฟ้าของเซลล์กับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน จนกระทั่งไม่มีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น ( $I=0$ ) ศักย์ไฟฟ้าจากโฟเทนทิโอมิเตอร์ก็คือแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์

ตารางที่ 17.1 ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 25°C

ขั้วไฟฟ้า	ปฏิกิริยา	$E^\circ$ (โวลต์)
ACID SOLUTIONS		
Li Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Li	-3.045
K K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ K	-2.925
Ba Ba <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ba	-2.906
Ca Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ca	-2.87
Na Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Na	-2.714
La La <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ La	-2.52
Mg Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Mg	-2.363
Th Th <sup>4+</sup>	Th <sup>4+</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ Th	-1.90
U U <sup>3+</sup>	U <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ U	-1.80
Al Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Al	-1.66
Mn Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Mn	-1.180
V V <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ V	-1.18
Zn Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn	-0.763
Tl Tl I <sup>-</sup>	TlI(s) + e <sup>-</sup> ⇌ Tl + I <sup>-</sup>	-0.753
Cr Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Cr	-0.744
Tl TlBr Br <sup>-</sup>	TlBr(s) + e <sup>-</sup> ⇌ Tl + Br <sup>-</sup>	-0.658
Pt U <sup>3+</sup> , U <sup>4+</sup>	U <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ U <sup>3+</sup>	-0.61
Fe Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Fe	-0.440
Cd Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cd	-0.403
Pb PbSO <sub>4</sub>  SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PbSO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.359
Tl Tl <sup>+</sup>	Tl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Tl	-0.3363
Ag Ag I <sup>-</sup>	AgI + e <sup>-</sup> ⇌ Ag + I <sup>-</sup>	-0.152
Pb Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb	-0.126
Pt D <sub>2</sub>  D <sup>+</sup>	2D <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ D <sub>2</sub>	-0.0034
Pt H <sub>2</sub>  H <sup>+</sup>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub>	0.0000
Ag AgBr Br <sup>-</sup>	AgBr + e <sup>-</sup> ⇌ Ag + Br <sup>-</sup>	+0.071
Ag AgCl Cl <sup>-</sup>	AgCl + e <sup>-</sup> ⇌ Ag + Cl <sup>-</sup>	+0.2225
Pt Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  Cl <sup>-</sup>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Cl <sup>-</sup> + 2Hg(l)	+0.2676
Cu Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu	+0.337
Pt I <sub>2</sub>  I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2I <sup>-</sup>	+0.536
Pt O <sub>2</sub>  H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+0.682
Pt Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup>	+0.771
Ag Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ag	+0.7991
Au AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Au + 4Cl <sup>-</sup>	+1.00
Pt Br <sub>2</sub>  Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Br <sup>-</sup>	+1.065
Pt Tl <sup>3+</sup> , Tl <sup>+</sup>	Tl <sup>3+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Tl <sup>+</sup>	+1.25
Pt H <sup>+</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , Cr <sup>3+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> ⇌ 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1.33
Pt Cl <sub>2</sub>  Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Cl <sup>-</sup>	+1.3595
Pt Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ce <sup>3+</sup>	+1.45
Au Au <sup>3+</sup>	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Au	+1.50
Pt Mn <sup>2+</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1.51
Au Au <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Au	+1.68
PbSO <sub>4</sub>  PbO <sub>2</sub>  H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PbO <sub>2</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+1.685
Pt F <sub>2</sub>  F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2F <sup>-</sup>	+2.87
BASIC SOLUTIONS		
Pt SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ⇌ SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	-0.93
Pt H <sub>2</sub>  OH <sup>-</sup>	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0.828
Ag Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> (aq)	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ag + 2NH <sub>3</sub> (aq)	+0.373
Pt O <sub>2</sub>  OH <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup> ⇌ 4OH <sup>-</sup>	+0.401
Pt MnO <sub>2</sub>  MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 3e <sup>-</sup> ⇌ MnO <sub>2</sub> + 4OH <sup>-</sup>	+0.588



## อุปกรณ์และสารเคมี

ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 250 และ 500 ลบ.ซม.

ขวดรูปกรวยขนาด 250 และ 500 ลบ.ซม.

ปิเปตขนาด 10 ลบ.ซม.

หลอดแก้วรูปตัววาย (Y tube)

ขั้วไฟฟ้าเงิน

ขั้วไฟฟ้าทองแดง

ขั้วไฟฟ้าสังกะสี

ขั้วไฟฟ้า  $\text{Ag}|\text{AgCl}(s)$

ลวดโลหะเงิน

โพเทนทิโอมิเตอร์

D.C. Power supply

กระดาษทราย

กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid (HCl))

กรดไนตริก (nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ))

ซิงค์ซัลเฟต (zinc sulphate ( $\text{ZnSO}_4$ ))

คอปเปอร์ซัลเฟต (copper sulphate ( $\text{CuSO}_4$ ))

agar

โพตัสเซียมคลอไรด์ (potassium chloride (KCl))

## วิธีการทดลอง

1. เตรียมสารละลายต่อไปนี้ในน้ำ :

- ซิงค์ซัลเฟตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์จำนวน 250 ลบ.ซม.
- คอปเปอร์ซัลเฟตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์จำนวน 250 ลบ.ซม.
- กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์จำนวน 500 ลบ.ซม.

แล้วเจือจางให้ได้ความเข้มข้น 0.025 และ 0.00625 โมลาร์ด้วย

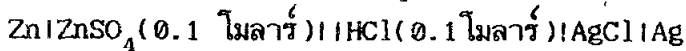
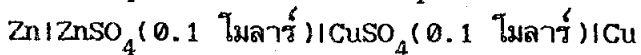
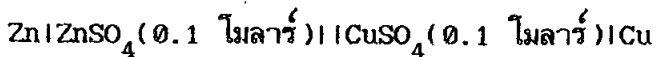
2. เตรียมขั้วไฟฟ้า Ag|AgCl จำนวน 2 ขั้ว โดยนำโลหะเงินบริสุทธิ์จุ่มในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นขั้วอะโนดต่อเข้ากับขั้วบวกของ D.C. Power Supply ส่วนขั้วลบต่อเข้ากับขั้วไฟฟ้าคะโทด ซึ่งอาจจะใช้ขั้วไฟฟ้าแพลทินัมหรือขั้วไฟฟ้าทองแดงที่จุ่มในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกชนิดเดียวกัน จากนั้นผ่านกระแสไฟฟ้าจำนวน 10 มิลลิแอมแปร์เข้าไปในเซลล์เป็นเวลาประมาณ 10 นาที หรือจนกระทั่งเกิดแผ่นสีเทาของเกลือซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) เกาะอยู่บนนอกของขั้วโลหะเงิน แล้วนำขั้ว Ag|AgCl ที่เตรียมได้มาทำการเทียบมาตรฐานกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานอื่นๆ เช่น ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล

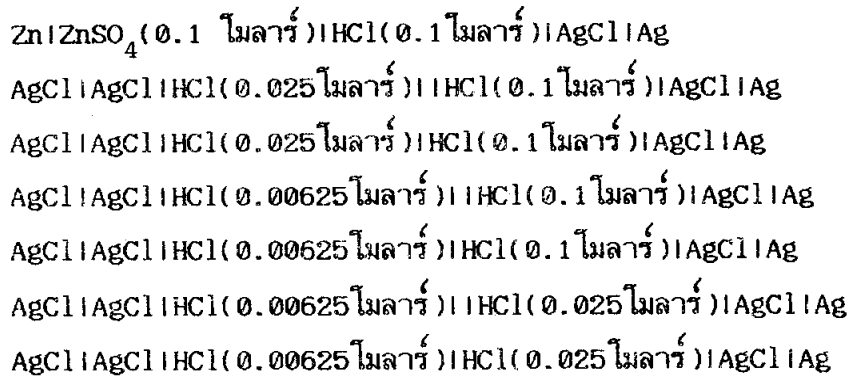
หมายเหตุ : ขั้วไฟฟ้า Ag|AgCl ไม่ควรเตรียมเก็บไว้นานๆ ควรเตรียมเมื่อเวลาใช้เท่านั้น และก่อนนำไปใช้ทุกครั้งควรเทียบมาตรฐานด้วยขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน และควรเก็บแช่ไว้ในน้ำกลั่น

3. ทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าสังกะสีและขั้วไฟฟ้าทองแดงที่เป็นขั้วไฟฟ้าสำเร็จโดยขัดด้วยกระดาษทรายชนิดละเอียดก่อนนำไปใช้งาน หรือสำหรับขั้วไฟฟ้าสังกะสีจุ่มลงในสารละลายเจือจางของ  $HgCl_2$  ประมาณ 2-3 นาที จากนั้นนำมาเช็ดให้แห้งด้วยกระดาษกรอง จนกระทั่งเห็นว่าไม่มีออกไซด์ติดอยู่โดยสังเกตเห็นผิวของขั้วแวววาวขึ้น (ระวัง!  $HgCl_2$  เป็นสารอันตรายเมื่อเข้าสู่ร่างกาย) สำหรับขั้วทองแดงจุ่มลงในสารละลายกรดไนตริก (1:1) จากนั้นนำมาล้างด้วยน้ำกลั่น และเช็ดให้แห้ง

4. เตรียมสะพานเกลือชนิดวัน โดยละลาย agar จำนวน 2.0 กรัม ด้วยสารละลายอินทรีย์ไปตัสเซียมคลอไรด์จำนวน 40-60 ลบ.ซม. (อาจใช้ไปตัสเซียมไนเตรต หรือแอมโมเนียมไนเตรต) ในบีกเกอร์ขนาด 250 ลบ.ซม. นำสารละลายไปอุ่นให้ร้อนจนกระทั่งละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นดูดสารละลายใส่หลอดแก้วรูปตัววายจนเต็ม ตั้งทิ้งไว้ให้เย็น (หรือนำไปใส่ตู้เย็น) จนกระทั่งสารละลายภายในหลอดแก้วรูปตัววายนั้นมอดกขณะเป็นวัน ส่วนการทำให้มีรอยต่อของเหลว (liquid junction) โดยจุ่มปลายทั้งสองของหลอดแก้วรูปตัววายลงในครึ่งเซลล์ทั้งสอง จากนั้นดูดสารละลายชั้นจนเต็มหลอด จนถึงสายยางที่ต่อไว้ด้านบนแล้วรีบปิดสายยางนี้ด้วยตัวหนีบทันที

5. วัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าต่อไปนี้





บันทึกผลการทดลอง

### การวิเคราะห์ผลและการคำนวณ

1. เขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละเซลล์ พร้อมทั้งระบุโพลาไรตี (polarity) ของขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้วด้วย
2. คำนวณแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์สำหรับ 4 เซลล์แรกจากสมการเนินส์ท์ และข้อมูลในตารางที่ 17.1 เปรียบเทียบกับแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้จากโพเทนทิโอมิเตอร์
3. คำนวณแรงเคลื่อนไฟฟ้าสำหรับเซลล์ความเข้มข้นเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง เมื่อกำหนดให้  $t_{\text{H}^+}$  ที่  $25^\circ\text{C}$  ของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้นต่างๆมีค่าดังตารางต่อไปนี้

ความเข้มข้น (โมลาร์)	$t_{\text{H}}$
0.0	0.8209
0.01	0.8251
0.02	0.8266
0.05	0.8292
0.10	0.8314
0.20	0.8337

4. คำนวณค่าศักย์ไฟฟ้ารอยต่อ ( $E_j$ ) ของแต่ละเซลล์เปรียบเทียบกับผล

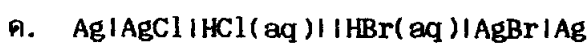
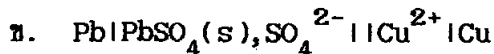
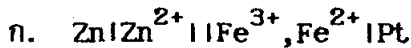
การทดลอง

คำถาม

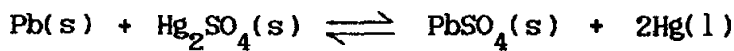
1. จงอธิบายข้อดีและข้อเสียของการใช้สะพานเกลือ  
 2. ถ้าวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์หนึ่งทีประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอิมตัวคาไลเมลกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจนได้เท่ากับ 0.248 โวลต์ จงคำนวณศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้าตะกั่วและทองแดงเทียบกับขั้วไฟฟ้าอิมตัวคาไลเมล

3. ความเข้มข้นมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อย่างไร

4. จงเขียนปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า และปฏิกิริยารวมของเซลล์ ต่อไปนี้



5. ปฏิกิริยารวมของเซลล์ชนิดหนึ่ง เป็นดังนี้



จงเขียนแผนภาพของเซลล์ชนิดนี้ และคำนวณหาแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ เมื่อสารละลายอิมตัวด้วย  $PbSO_4$  และ  $Hg_2SO_4$  โดย  $K_{sp}(PbSO_4)$  มีค่าเท่ากับ  $2.34 \times 10^{-8}$  และ  $K_{sp}(Hg_2SO_4)$  มีค่าเท่ากับ  $1.46 \times 10^{-6}$

6. พบว่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 25°C ของเซลล์  $Pt | H_2(1 \text{ บรรยากาศ}) | H_2SO_4(m=0.005, \gamma=0.644) || H_2SO_4(m=2.00, \gamma=0.125) | H_2(1 \text{ บรรยากาศ}) | Pt$  มีค่าเป็น 0.0300 โวลต์ จงคำนวณหาจำนวนทรานส์เฟอร์เรนซ์สำหรับไฮโดรเจนไอออน

แบบรายงานการทดลองที่ 17  
แรงเคลื่อนไฟฟ้า

ชื่อนักศึกษา ..... รหัสประจำตัว .....

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

2. .... รหัสประจำตัว .....

กลุ่มที่ ..... ตอนที่ .....

วันที่ทำการทดลอง .....

อุณหภูมิห้อง ..... °C

อุณหภูมิทำการทดลอง ..... °C

น.น.  $ZnSO_4$  = กรัม

น.น.  $CuSO_4$  = กรัม

น.น. agar = กรัม

ชนิดของเซลล์	แรงเคลื่อนไฟฟ้า (โวลต์)
$Zn ZnSO_4(0.1 \text{ โมลาร์})  CuSO_4(0.1 \text{ โมลาร์}) Cu$	
$Zn ZnSO_4(0.1 \text{ โมลาร์}) CuSO_4(0.1 \text{ โมลาร์}) Cu$	
$Zn ZnSO_4(0.1 \text{ โมลาร์})  HCl(0.1 \text{ โมลาร์}) AgCl Ag$	
$Zn ZnSO_4(0.1 \text{ โมลาร์}) HCl(0.1 \text{ โมลาร์}) AgCl Ag$	
$AgCl AgCl  HCl(0.025 \text{ โมลาร์})  HCl(0.1 \text{ โมลาร์}) AgCl Ag$	
$AgCl AgCl  HCl(0.025 \text{ โมลาร์}) HCl(0.1 \text{ โมลาร์}) AgCl Ag$	

ชนิดของเซลล์	แรงเคลื่อนไฟฟ้า (โวลต์)
<p>AgCl AgCl HCl(0.00625 โมลาร์)  HCl(0.1 โมลาร์)  AgCl Ag</p> <p>AgCl AgCl HCl(0.00625 โมลาร์)  HCl(0.1 โมลาร์)  AgCl Ag</p> <p>AgCl AgCl HCl(0.00625 โมลาร์)  HCl(0.025 โมลาร์) AgCl Ag</p> <p>AgCl AgCl HCl(0.00625 โมลาร์)  HCl(0.025 โมลาร์) AgCl Ag</p>	

แบบรายงานการทดลองที่ 17  
แรงเคลื่อนไฟฟ้า

ชื่อนักศึกษา ..... รหัสประจำตัว .....

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

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

กลุ่มที่ ..... ตอนที่ .....

วันที่ทำการทดลอง .....

อุณหภูมิห้อง ..... °C

อุณหภูมิที่ทำการทดลอง ..... °C

น.น. ZnSO<sub>4</sub>            =            กรัม

น.น. CuSO<sub>4</sub>            =            กรัม

น.น. agar                =            กรัม

ชนิดของเซลล์	แรงเคลื่อนไฟฟ้า (โวลต์)
Zn ZnSO <sub>4</sub> (0.1 โมลาร์)  CuSO <sub>4</sub> (0.1 โมลาร์) Cu	
Zn ZnSO <sub>4</sub> (0.1 โมลาร์) CuSO <sub>4</sub> (0.1 โมลาร์) Cu	
Zn ZnSO <sub>4</sub> (0.1 โมลาร์)  HCl(0.1 โมลาร์) AgCl Ag	
Zn ZnSO <sub>4</sub> (0.1 โมลาร์)  HCl(0.1 โมลาร์) AgCl Ag	
AgCl AgCl HCl(0.025 โมลาร์)  HCl(0.1 โมลาร์) AgCl Ag	
AgCl AgCl HCl(0.025 โมลาร์)  HCl(0.1 โมลาร์) AgCl Ag	

ชนิดของเซลล์	แรงเคลื่อนไฟฟ้า (โวลต์)
<p>AgCl AgCl HCl(0.00625 โมลาร์)  HCl(0.1 โมลาร์)  AgCl Ag</p> <p>AgCl AgCl HCl(0.00625 โมลาร์)  HCl(0.1 โมลาร์)  AgCl Ag</p> <p>AgCl AgCl HCl(0.00625 โมลาร์)  HCl(0.025 โมลาร์) AgCl Ag</p> <p>AgCl AgCl HCl(0.00625 โมลาร์)  HCl(0.025 โมลาร์) AgCl Ag</p>	