

# บทที่ 6

## เซลล์เคมีไฟฟ้า

(Electrochemical Cells)

โดยทั่วไปแล้ว เซลล์เคมีไฟฟ้าใช้ประโยชน์ได้ 2 ลักษณะ คือ เปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า และเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานเคมี ในเซลล์แห้งเช่นถ่านไฟฉาย เปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า ในแบตเตอรี่รถยนต์ก็เช่นกัน ใช้พลังงานเคมีเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้า และสามารถประจุใหม่ได้เมื่อไฟหมด ในกรณีนี้ใช้พลังงานไฟฟ้าทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี เหมือนกับในกระบวนการอิเล็กโทรลิซิส เซลล์นั้น หมายถึง มีอิเล็กโทรดคู่เดียว แต่แบตเตอรี่นั้นจะประกอบด้วยเซลล์มากกว่าหนึ่ง อาจต่อขนาน หรืออนุกรมก็ได้

### 6.1) เซลล์กัลวานิก (Galvanic cells)

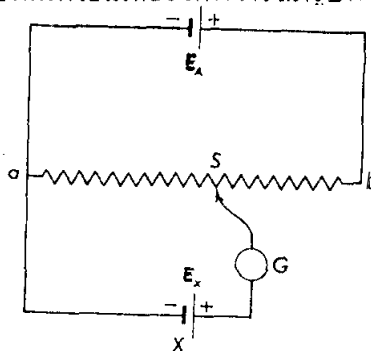
เซลล์กัลวานิก หรือเซลล์โวลตาอิก จะต้องประกอบด้วยอิเล็กโทรด 2 ขั้ว จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แต่ละอิเล็กโทรดจะมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับสารละลายและมีความต่างศักย์เกิดขึ้น ทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนผ่านตัวกลางที่เป็นลวดไฟฟ้าต่อระหว่าง 2 อิเล็กโทรด กรณีนี้เป็นการถ่ายเททางอ้อม ทำให้มีกระแสไฟฟ้าไหลในลวดตัวนำนั้น ถ้าเป็นการถ่ายเทอิเล็กตรอนโดยตรง เช่น ถ้าจุ่มสังกะสีลงในสารละลาย  $\text{CuSO}_4$  จะมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากสังกะสีไปให้  $\text{Cu}^{2+}$  เช่นกันแต่ไม่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้

เซลล์กัลวานิกแบบหนึ่งซึ่งมีชื่อเรียกเฉพาะว่า เซลล์แดเนียล (Daniel cell) นั้นประกอบด้วยอิเล็กโทรด Zn จุ่มในสารละลาย  $\text{ZnSO}_4$  กับอิเล็กโทรด Cu จุ่มในสารละลาย  $\text{CuSO}_4$  สารละลายทั้ง 2 ชนิดถูกกันด้วยแผ่นพรุนเพื่อไม่ให้สารละลายทั้งสองผสมกัน แต่จะมีการแพร่ของไอออนผ่านไปมาได้ ถ้าต่อลวดไฟฟ้าระหว่างขั้วทั้งสองจะมีกระแสไหลผ่านลวดนั้น และถ้าเราแยกสารละลายทั้งสองออกจากกันโดยเด็ดขาด เช่น ให้อยู่ในภาชนะคนละใบ จะไม่มีกระแสไหลเพราะไม่ครบวงจร แต่เมื่อนำสะพานไอออนไปเชื่อมต่อกันจะเกิดกระแสไหลได้ สะพานไอออนมี 2 ประเภท คือ สะพานเกลือ (Salt bridge) ทำจากเกลือที่มีไอออนบวกและไอออนลบ ซึ่งมีความเร็วใกล้เคียงกัน เช่น  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$  หรือ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  เป็นต้น

ผสมกับน้ำวันจะได้แข็งตัวได้ การใช้สะพานเกลือจะช่วยแก้ปัญหาเรื่องศักย์ไฟฟ้ารอยต่อ (junction potential) ไปได้ จะทำให้มีศักย์ไฟฟ้ารอยต่อน้อยมาก เพราะว่าอออนบวกและลบ เคลื่อนที่ได้เร็วใกล้เคียงกัน สะพานอีกประเภทหนึ่งคือ สะพานของเหลว (liquid bridge) ซึ่งทำได้โดยใช้หลอดแก้วรูปตัวยูดูดสารละลายทั้งสองมาสัมผัสกัน ทำให้ครบวงจรได้ กรณีนี้เหมือนกับการใช้แผ่นพูนกันนั่นเอง ทำให้มีศักย์ไฟฟ้ารอยต่อ เพราะความเร็วของอออนบวกและลบหรืออออนต่างชนิดต่างกัน คำว่า ศักย์ไฟฟ้ารอยต่อนั้น หมายถึง การที่สารละลายมีรอยต่อระหว่างกัน การแพร่ของอออนบวกและอออนลบหรืออออนต่างชนิด ผ่านตรงรอยต่อมีความเร็วไม่เท่ากัน อออนซึ่งเคลื่อนที่ช้าจะตามอออนที่เคลื่อนที่เร็วไม่ทัน ทำให้เกิดการแยกประจุขึ้น มีบวกเด่นขึ้นทางหนึ่งและลบเด่นขึ้นทางหนึ่ง ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าตรงรอยต่อขึ้น

## 6.2) การวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า

การที่เซลล์กัลวานิกมีกระแสไหล เนื่องจากอิเล็กตรอนถูกผลักดันให้ไหลไปโดยปฏิกิริยาเคมี แรงที่ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนไปนี้เรียกว่า แรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force, emf) มีหน่วยเป็นโวลต์ การวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า ปกติเคยใช้โวลต์มิเตอร์ แต่กรณีของเซลล์เคมีไฟฟ้าใช้โวลต์มิเตอร์ จะไม่ได้ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่แท้จริง เนื่องจากกระแสต้องไหลผ่านความต้านทานภายใน คือ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วย จึงต้องใช้เครื่องมือที่เรียกไปเตนทิโอมิเตอร์ (Potentiometers) จึงจะได้ค่าที่แท้จริง วิธีวัดก็ทำโดยปรับศักย์ไฟฟ้าของไปเตนทิโอมิเตอร์ ให้เท่ากับศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ทำให้กระแสหยุดไหล ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่อ่านได้จากไปเตนทิโอมิเตอร์ คือ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์นั่นเอง โดยวิธีการนี้ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะถูกทำให้ดุลโดยศักย์ไฟฟ้าต่อต้านจากภายในไปเตนทิโอมิเตอร์ หลักการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าโดยไปเตนทิโอมิเตอร์ให้พิจารณารูปที่ 6.1



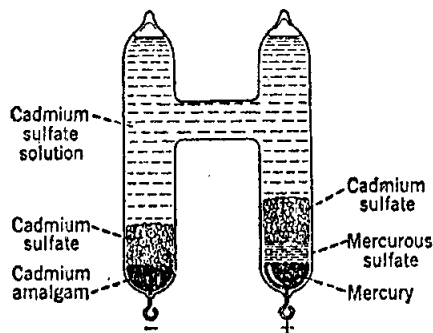
รูปที่ 6.1 แสดงการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าโดยใช้ไปเตนทิโอมิเตอร์

โดยที่ให้เซลล์ A เป็นเซลล์มาตรฐานที่ทราบค่าแรงเคลื่อน =  $E_{A,ab}$  เป็นลวดความต้านทานที่ใช้ปรับให้ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ A และเซลล์ X เท่ากันโดยที่เซลล์ X เป็นเซลล์ที่ต้องการทราบค่าแรงเคลื่อน สมมติเป็น  $E_x G$  เป็นกัลวานอมิเตอร์ สมมติว่าก่อนต่อเซลล์ X เซลล์ A มีระยะ  $ab$  เป็นระยะที่เข็มของกัลวานอมิเตอร์ไม่เบี่ยงเบน คือ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ A ได้ดุลพอดีกับความต้านทาน  $ab$  เมื่อต่อเซลล์ X เข้าไปเข็มกัลวานอมิเตอร์จะเบี่ยงเบนไปจากศูนย์ เริ่มปรับระยะความต้านทานใหม่ จนได้ระยะ  $aS$  เข็มกัลวานอมิเตอร์จะชี้ที่ศูนย์ แสดงว่า  $E_x$  เป็นสัดส่วนพอดีกับระยะ  $aS$  เพราะฉะนั้น

$$\frac{E_x}{E_A} = \frac{aS}{ab}$$

นั่นคือ 
$$E_x = \left(\frac{aS}{ab}\right) \cdot E_A$$

ค่า  $E_A$  ทราบค่าความต้านทาน  $aS$  และ  $ab$  เป็นสัดส่วนกับระยะ  $aS$  และ  $ab$  ตามลำดับ ดังนั้น สามารถคำนวณค่า  $E_x$  ได้ กรณีนี้เป็นเครื่องมืออย่างง่าย ๆ ปัจจุบันเครื่องมือไปเตนทีโอมิเตอร์วิวัฒนาการขึ้นมากสามารถอ่านค่าออกมาได้โดยตรง สำหรับเซลล์มาตรฐานที่นิยมใช้กันมากคือ เซลล์เวสตัน (Weston cell) ซึ่งจะรักษาค่าแรงเคลื่อนให้คงที่อยู่อุณหภูมิเป็นเวลานาน อิเล็กโทรดประกอบด้วย 12.5% แคดเมียมอมัลกัมในสารละลายอิมตัวของ  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$  ส่วนอิเล็กโทรดบวกประกอบด้วยปรอทปกคลุมด้วย  $Hg_2SO_4 (s)$  ในสารละลายอิมตัวของ  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$  เช่นกัน เขียนส่วนประกอบของเซลล์เวสตันง่าย ๆ คือ  $12.5\% Cd (Hg), 3CdSO_4 \cdot 8H_2O (s) |$  สารละลายอิมตัวของ  $CdSO_4 | Hg_2SO_4 (s), Hg$

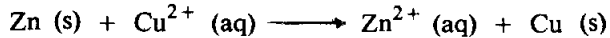


รูป 6.2 เซลล์มาตรฐานเวสตัน

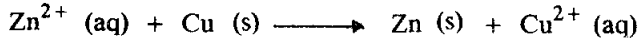
ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เวสตันอยู่ระหว่างช่วง 1.0188 ถึง 1.0198 โวลต์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในการผลิต และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิมีค่าน้อยมาก

### 6.3 เซลล์ผันกลับและเซลล์ไม่ผันกลับ (Reversible and irreversible cells)

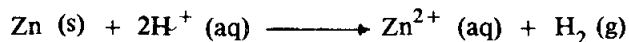
ถ้าพิจารณาเซลล์แดเนี่ยลที่ประกอบด้วยสารละลาย  $ZnSO_4$  และ  $CuSO_4$  ในกรณีที่มีแอคตวิตีเท่ากับ 1 ทั้งคู่ วัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าได้ 1.10 โวลต์ ที่  $25^{\circ}C$  ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็น



ถ้าให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไปโดยต่อสวนทางกัน ปรับให้แรงเคลื่อนไฟฟ้า จากภายนอกเท่ากับ 1.10 โวลต์ ปฏิกิริยาในเซลล์จะหยุด และถ้าเพิ่มแรงเคลื่อนไฟฟ้าต่อไปอีก ปฏิกิริยาจะเกิดในทิศทางตรงข้ามกับของเดิม คือ จะเกิดดังนี้



เพราะฉะนั้น เงื่อนไขในการผันกลับ คือ จะต้องมีความกระทำจากภายนอก และถ้าแรงนั้นใหญ่กว่าแรงกระทำเดิมในทิศทางตรงกันข้ามจะเกิดการผันกลับ ดังนั้น ถ้าเป็นตามเงื่อนไขนี้เซลล์นั้นเป็นเซลล์ผันกลับ แต่ถ้าเงื่อนไขนี้ใช้ไม่ได้กับเซลล์ใด เซลล์นั้นเป็นเซลล์ไม่ผันกลับ นั่นคือ กรณีเซลล์แดเนี่ยลเป็นเซลล์ผันกลับ ส่วนเซลล์ไม่ผันกลับลองพิจารณาดูในเซลล์ที่มีขั้ว Zn และขั้ว Ag จุ่มอยู่ในสารละลายกรดซัลฟูริกเริ่มแรกปฏิกิริยาจะเกิดในลักษณะที่มี  $H_2 (g)$  เกิดขึ้นที่ขั้ว Zn และ Zn จะกร่อนไป



เมื่อให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไปในทิศทางตรงข้าม และให้มีค่าสูงกว่าค่าแรงเคลื่อนของเซลล์ ปฏิกิริยาจะเกิด  $H_2 (g)$  ที่ขั้ว Ag และ Ag จะกร่อนไป



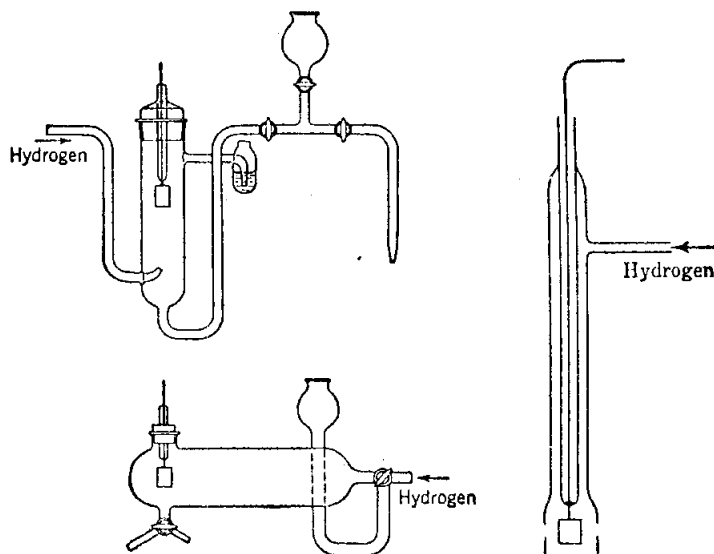
ลักษณะนี้ไม่เป็นไปตามเงื่อนไขที่กล่าวมาแล้ว คือ ให้แรงเคลื่อนจากภายนอกเข้าไปจริง แต่ปฏิกิริยาเกิดอีกลักษณะหนึ่งไม่ได้เกิดผันกลับกับของเดิม กรณีเช่นนี้เป็นเซลล์ไม่ผันกลับ

### 6.4 อิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference electrodes)

ในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ปฏิกิริยารวมจะเป็นผลบวกของปฏิกิริยาที่เกิดแต่ละอิเล็กโทรดรวมกัน แรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ คือ ผลรวมทางพีชคณิตของศักย์ไฟฟ้าของแต่ละขั้วอิเล็กโทรด ในทางปฏิบัติเราไม่มีวิธีการที่จะวัดศักย์ไฟฟ้าขั้วใดขั้วหนึ่งเพียงขั้วเดียวได้ ต้องวัดออกมาเป็นผลรวมของอิเล็กโทรดทั้งสอง ดังนั้น จึงต้องกำหนดศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดมาตรฐานขึ้นมาใช้อ้างอิง โดยให้ใช้อิเล็กโทรดไฮโดรเจนมาตรฐานเป็นตัวเปรียบเทียบ

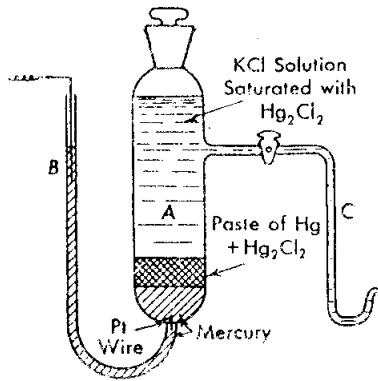
กำหนดให้มีศักย์ไฟฟ้าเป็นศูนย์ ดังนั้น เวลาจะหาศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดใด ๆ ก็นำมาวัดเทียบกับอิเล็กโทรดไฮโดรเจนก็จะได้ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดนั้นตามต้องการ อิเล็กโทรดอ้างอิงที่นิยมใช้มี 2 ชนิด คือ

6.4.1) อิเล็กโทรดไฮโดรเจน ประกอบด้วยแผ่น Pt ล้อมรอบด้วยก๊าซไฮโดรเจน ความดัน 1 บรรยากาศ และจุ่มอยู่ในสารละลายที่มี  $H^+$  แอกติวิตีเท่ากับ 1 ในทางปฏิบัติ ก๊าซไฮโดรเจนจะต้องผ่านเข้าไปตลอดเวลา ซึ่งค่อนข้างยุ่งยากในการทดลอง จึงได้มีชนิดที่ 2 คือ อิเล็กโทรดคาโลเมลขึ้นมาแทนซึ่งจะได้กล่าวต่อไป อิเล็กโทรดไฮโดรเจนมีด้วยกันหลายแบบตามรูปที่ 6.3



รูปที่ 6.3 อิเล็กโทรดไฮโดรเจนชนิดต่าง ๆ

6.4.2) อิเล็กโทรดคาโลเมล (Calomel electrode) เป็นอิเล็กโทรดประเภทโลหะที่ใช้ Hg และเคลือบด้วยเกลือที่ละลายยากของโลหะนั้น ซึ่งในที่นี้ใช้  $Hg_2Cl_2$  (คาโลเมล) จุ่มอยู่ในสารละลาย KCl ที่เข้มข้นตามต้องการและอิมมิดด้วย  $Hg_2Cl_2$  ตามรูปที่ 6.4



รูปที่ 6.4 อิเล็กโทรดคาลอเมล

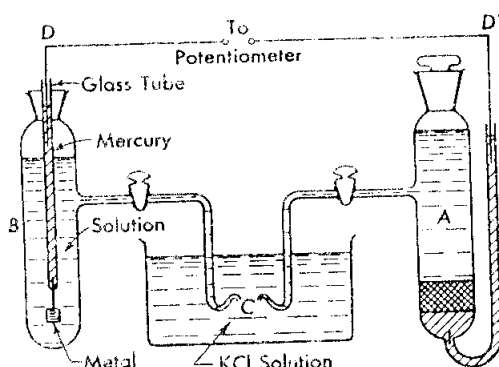
เมื่อนำอิเล็กโทรดคาลอเมลไปประกอบเป็นเซลล์กับอิเล็กโทรดไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} (\text{l}) + 2\text{Cl}^-$  (ความเข้มข้น =  $x\text{N}$ ) ค่าความเข้มข้นของ KCl แตกต่างกันจะทำให้ค่าแรงเคลื่อนที่อ่านได้ต่างกันไปด้วยค่าแรงเคลื่อนที่ได้ คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดคาลอเมลนั่นเอง เพราะว่าของอิเล็กโทรดไฮโดรเจนเป็นศูนย์ และกรณีนี้อิเล็กโทรดคาลอเมลเป็นแคโทด (เกิดรีดักชัน) เมื่อนำไปใช้ประกอบกับอิเล็กโทรดชนิดอื่น ๆ ต้องพิจารณาด้วยว่าเป็นแคโทด หรืออะโนด ถ้าเป็นอะโนดต้องเปลี่ยนเครื่องหมายตรงข้ามด้วย

ตารางที่ 6.1 แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดคาลอเมลที่ความเข้มข้น KCl ต่าง ๆ กัน

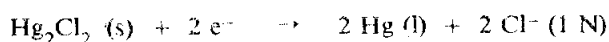
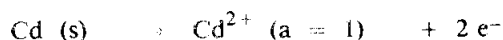
อิเล็กโทรด	E ที่อุณหภูมิใด ๆ	E ที่ 25°C	ปฏิกิริยา
0.1 N. Calomel $\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}),$ KCl (0.1 N)	$0.3338 - 7 \times 10^{-5}(t-25)$	0.3338	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow$ $2\text{Hg} (\text{l}) + 2\text{Cl}^-$ (0.1N)
1 N. Calomel $\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}),$ KCl (1 N)	$0.2800 - 2.4 \times 10^{-4}(t-25)$	0.2800	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow$ $2\text{Hg} (\text{l}) + 2\text{Cl}^-$ (1N)
Saturated calomel $\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}),$ KCl (sat)	$0.2415 - 7.6 \times 10^{-4}(t-25)$	0.2415	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow$ $2\text{Hg} (\text{l}) + 2\text{Cl}^-$ (sat)

การนำอิเล็กโทรดคาโลเมลไปประกอบกับอิเล็กโทรดอื่นเพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดนั้น แสดงให้ดูในรูปที่ 6.5 โดยที่ A เป็นอิเล็กโทรดคาโลเมล B เป็นอิเล็กโทรดที่ต้องการหาค่าศักย์ไฟฟ้า C เป็นสะพานเกลือ



รูปที่ 6.5 แสดงการหาค่าศักย์ไฟฟ้า อิเล็กโทรดเดี่ยว (ศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์)

ตัวอย่างการคำนวณเช่นจะหาค่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรด  $Cd|Cd^{2+}$  โดยใช้ประกอบกับอิเล็กโทรดคาโลเมล 1 N. ถ้าเราเตรียมสารละลาย  $Cd^{2+}$  แยกตัวดี = 1 ค่าที่ได้จะเป็นศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐานของอิเล็กโทรด  $Cd|Cd^{2+}$  นั่นเอง สมมติว่าค่าที่อ่านได้คือ  $E = 0.6830$  โวลต์ที่  $25^{\circ}C$  ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็น ดังนี้



จากตารางที่ 6.1  $E_c$  (คาโลเมล) = + 0.2800 โวลต์ (เป็นแคโทด) เพราะฉะนั้น

$$E_{รวม} = E_{Cd} + E_c$$

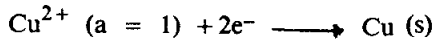
$$0.6830 = E_{Cd} + 0.2800$$

$$E_{Cd} = 0.4030 \text{ โวลต์}$$

นั่นคือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรด  $Cd|Cd^{2+}$  คือ



แต่ถ้าจะหาค่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรด  $Cu|Cu^{2+}$  แยกตัวดี = 1 บ้าง ก็นำไปต่อกับอิเล็กโทรดคาโลเมล 1 N เช่นเดิม ปฏิกิริยาจะเกิด ดังนี้



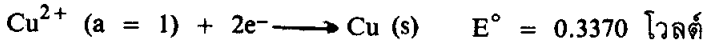
ค่า  $E_{\text{รวม}}$  ที่อ่านได้ = 0.0570 โวลต์ แต่กรณีนี้คืออิเล็กโทรดคาลาไมล์ เป็นอะโนด  
 ค่า  $E_c = -0.2800$  เพราะฉะนั้น

$$E_{\text{รวม}} = E_c + E_{\text{Cu}}$$

$$0.0570 = -0.2800 + E_{\text{Cu}}$$

$$E_{\text{Cu}} = 0.3370 \quad \text{โวลต์}$$

นั่นคือ ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรด  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+} (\text{a} = 1)$  คือ



### 6.5) การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระในเซลล์

ถ้าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์กลับมีค่า  $E$  โวลต์ มีปริมาณไฟฟ้าไหลผ่านจำนวน  $n$  ฟาราเดย์ ซึ่งเท่ากับ  $nF$  คูลอมป์

$n$  ฟาราเดย์เท่ากับ  $n$  สมมูลย์ของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ ดังนั้น  
 ถ้าคิดจากประจุใช้เครื่องหมาย + เสมอ

$$\text{งานทางไฟฟ้าที่เกิดที่เซลล์} = -nFE \quad \text{จูล}$$

ถ้าให้งานทั้งหมดเกิดที่เซลล์ =  $\Delta A$  และที่ความดันคงที่ งานกลที่เกิดใน  
 เซลล์ที่ภูมิภาคต่างๆ

$$\Delta A = -\sum P \Delta V - nFE$$

$$\text{แต่การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระ} \quad \Delta G = \Delta A + \sum P \Delta V$$

$$\text{เพราะฉะนั้น} \quad \Delta G = -nFE \quad (6.1)$$

นั่นคือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระในเซลล์จะมีค่าเท่ากับงานทางไฟฟ้าที่เกิดในระบบนั่นเอง แสดงว่า  $E$  จะต้องเป็น + เสมอ  $\Delta G$  จึงจะน้อยกว่าศูนย์ และเกิดกระแสไฟฟ้าได้

จากสมการกิบบส์ - เฮลมโฮลต์ซ์ (Gibbs - Helmholtz) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ  $\Delta G$  กับการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี  $\Delta H$  คือ

$$\Delta G - \Delta H = T \left[ \frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p \quad (6.2)$$

จากสมการ (6.1)  $\Delta G = -nFE$



ถ้าดิฟเฟอเรนเชียลของสมการกับอุณหภูมิจะได้

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P = -nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad \text{_____ (6.3)}$$

แทนค่าสมการ (6.1) และ (6.3) ลงในสมการ (6.2) จะหา  $\Delta H$  ได้คือ

$$\begin{aligned} -nEF - \Delta H &= -nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \\ \Delta H &= -nEF + nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \\ &= -nF \left[ E - T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] \quad \text{_____ (6.4)} \end{aligned}$$

จากสมการ (6.4) คำนวณหาค่า  $\Delta H$  ได้เมื่อทราบค่า  $E$  และสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของ  $E$  [คือเทอม  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ ]  $\Delta H$  จะมีหน่วยเป็นจูล เมื่อ  $E$  และ  $F$  เป็นโวลต์และคูลอมบ์ตามลำดับ และ  $\Delta H$  จะเป็นแคลอรีโดยคูณด้วย 0.2390

แทนสมการ (6.3) ลงในสมการ (6.2)

$$\Delta G - \Delta H = -nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad \text{===== (6.5)}$$

จะเห็นได้ว่าในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า  $\Delta G$  จะเท่ากับ  $\Delta H$  ได้เมื่อ  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = 0$  และจากความสัมพันธ์

$$\Delta G - \Delta H = -T\Delta S \quad \text{_____ (6.6)}$$

สมการ (6.5) = สมการ (6.6) เพราะฉะนั้น

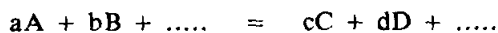
$$-T\Delta S = -nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{นั่นคือ} \quad \Delta S = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad \text{===== (6.7)}$$

จากสมการ (6.7) สามารถคำนวณหาเอนโทรปีที่เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาได้ เมื่อทราบค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของแรงเคลื่อนไฟฟ้าคือ  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$

## 6.6 สมการของเนิร์นสต์ (Nernst equation)

จากสมการปฏิกิริยาของ วานท์ ฮอฟฟ์ (van't Hoff) ในเทอมของการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ เมื่อปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะสมดุล เช่น ปฏิกิริยา



ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลง ( $\Delta G$ ) กับแอกติวิตี้เริ่มต้นของสารตั้งต้น และแอกติวิตี้สุดท้ายของผลิตภัณฑ์จะเป็น

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad \text{_____ (6.8)}$$

จากสมการ (6.1) แทนค่า  $\Delta G = -nFE$  ลงในสมการ (6.8) และถ้าที่สภาวะมาตรฐาน  $\Delta G^\circ$  จะเท่ากับ  $-nFE^\circ$  ด้วย เมื่อ  $E^\circ$  เป็นศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน เพราะฉะนั้นสมการ (6.8) จะเป็น

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots}$$

นั่นคือ

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (6.9)$$

สมการ (6.9) เรียกว่าสมการของเนินสท์ ใช้ประโยชน์ได้มากมาย เช่น ใช้หาแรงเคลื่อนไฟฟ้า (หรือศักย์ไฟฟ้า) ของเซลล์ โดยที่ทราบแอกติวิตีของสารต่างๆ ในปฏิกิริยาทราบอุณหภูมิและค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานจะสังเกตเห็นได้ว่า ถ้าแอกติวิตีเป็นหนึ่ง ค่า E จะเท่ากับ  $E^\circ$  ซึ่งหมายถึงเป็นค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรด หรือของเซลล์นั่นเอง

สมการ (6.9) ถ้าแทนค่าคงที่ต่างๆ เมื่อ  $R = 8.314 \text{ volt. coulomb} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $F = 96,500 \text{ coulomb}$ .  $T = 298 \text{ K}$  และเปลี่ยนจาก  $\ln$  เป็น  $\log$  จะได้

$$E = E^\circ - \frac{8.314 \times 298 \times 2.3}{96,500 n} \log \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots}$$

$$E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (6.10)$$

ในกรณีนี้ใช้เฉพาะที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  สมการของเนินสท์ใช้คำนวณหาค่า E ของเซลล์ก็ได้ หรือ E ของอิเล็กโทรดก็ได้ ถ้าหา E ของเซลล์ใช้ค่า  $E^\circ$  รวมของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมด ถ้าหา E ของอิเล็กโทรดก็ใช้  $E^\circ$  ของปฏิกิริยาที่เกิดที่อิเล็กโทรดนั้นเท่านั้น ตัวอย่างเช่นคำนวณหา E ของอิเล็กโทรดสังกะสี  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (a = 0.1)$  ที่  $25^\circ\text{C}$  สมมติว่าเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วสังกะสี  $\text{Zn} (s) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (a = 0.1) + 2e^-$   $E^\circ$  ของอิเล็กโทรดสังกะสี = + 0.7618 โวลต์ ใช้สมการ (6.10)

$$E = + 0.7618 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.1}{1}$$

$$= 0.7618 + 0.0296$$

$$= 0.7914 \text{ โวลต์}$$

แต่ถ้าจะหาค่า E ของเซลล์  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (a_{\text{Zn}^{2+}}) || \text{Cl}^- (a_{\text{Cl}^-}), \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 (s) | \text{Hg}$

โดยที่ขั้วสังกะสีจะเกิดออกซิเดชัน  $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}}) + 2e^-$

ค่า E ของขั้วสังกะสีจะเป็น

$$E_{Zn} = E_{Zn}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$$

ส่วนที่ อิเล็กโทรดคาโลเมลเกิดรีดักชัน  $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(a_{Cl^-})$  (1N)

ค่า E ของอิเล็กโทรดคาโลเมลจะเป็น

$$E_c = E_c^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cl^-}^2$$

ค่า  $E_{รวม}$  ของเซลล์ทั้งหมดจะเป็น  $E_{Cell} = E_{Zn} + E_c$  เพราะฉะนั้น

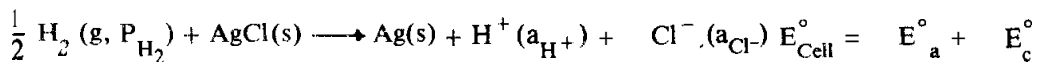
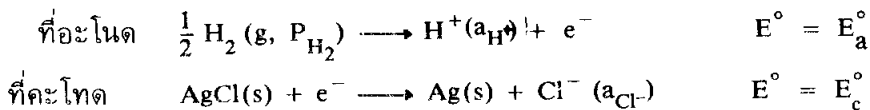
$$E_{Cell} = (E_{Zn}^\circ + E_c^\circ) - \frac{RT}{2F} \ln (a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cl^-}^2)$$

จะเห็นได้ว่าค่า  $E^\circ$  จะต้องเป็นผลบวกของ  $E^\circ$  แต่ละอิเล็กโทรด กรณีนี้

$$\begin{aligned} E_{Cell}^\circ &= 0.7618 + 0.2800 \\ &= 1.0418 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

### 6.6.1) การคำนวณหาศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์

กรณีที่มีเซลล์ชุดหนึ่งประกอบด้วย  $Pt, H_2(g, P_{H_2}) | HCl(m) | AgCl(s), Ag$  คือ มีอิเล็กโทรดไฮโดรเจนกับ  $Ag - AgCl$  อยู่ในสารละลาย  $HCl$  เข้มข้น  $m$  ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็น



สามารถใช้สมการของเนิร์นสต์ในการคำนวณหา  $E_{Cell}^\circ$  ได้โดยจากสมการ (6.9)

$$E_{Cell} = E_{Cell}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+})(a_{Ag})(a_{Cl^-})}{(P_{H_2})^{1/2}(a_{AgCl})}$$

และ  $a_{AgCl} = a_{Ag} = 1, P_{H_2} = 1 \text{ atm.}$  เพราะฉะนั้น

$$E_{Cell} = E_{Cell}^\circ - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+})(a_{Cl^-})$$

$$= E_{\text{Cell}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (a_{\pm})^2 = E_{\text{Cell}}^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}$$

เนื่องจาก  $a_{\pm} = C_{\pm} \gamma_{\pm} = m \gamma_{\pm}$  เพราะฉะนั้น

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln m$$

$$E_{\text{Cell}} + \frac{2RT}{F} \ln m = E_{\text{Cell}}^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad \text{————— (6.11)}$$

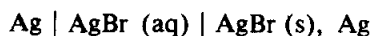
ใช้กฎจำกัดของ เดบาย-ฮักเกิล หาค่า  $\ln \gamma_{\pm} = -A\sqrt{I}$  และกรณีอิเล็กโทรไลต์แบบ 1-1 มี  $I = m$  เพราะฉะนั้น  $\ln \gamma_{\pm} = -A\sqrt{m}$  แทนค่าในสมการ (6.11)

$$E_{\text{Cell}} + \frac{2RT}{F} \ln m = E_{\text{Cell}}^{\circ} + \frac{2RTA}{F} \sqrt{m} \quad \text{————— (6.12)}$$

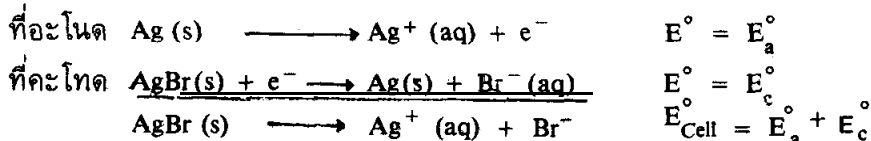
ค่า  $E_{\text{Cell}}$  เราวัดได้ที่ HCl เข้มข้นต่าง ๆ กันเขียนกราฟระหว่าง  $E_{\text{Cell}} + \frac{2RT}{F} \ln m$  กับ  $\sqrt{m}$  จะได้กราฟเส้นตรง มีจุดตัดแกนตั้ง  $= E_{\text{Cell}}^{\circ}$  และความชันเป็น  $\frac{2RTA}{F}$  นั่นคือสามารถหาค่า  $E^{\circ}$  ของเซลล์ได้

### 6.6.2) การคำนวณหาผลคูณการละลาย

การหาการละลายของเกลือที่ละลายยาก อาจใช้ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์คำนวณหาได้ ตัวอย่างเช่นจะหาการละลายของ AgBr ถ้าจัดเซลล์ให้ประกอบด้วย อิเล็กโทรดเงิน และ Ag - AgBr(s) จุ่มอยู่ในสารละลายของ AgBr



ปฏิกิริยาที่เกิด



$E_a^{\circ}$  ของอิเล็กโทรดซิลเวอร์ = -0.7991 โวลต์

$E_c^{\circ}$  ของอิเล็กโทรดซิลเวอร์-ซิลเวอร์โบรไมด์ = 0.0711 โวลต์

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น } E_{\text{Cell}}^{\circ} &= E_a^{\circ} + E_c^{\circ} = -0.7991 + 0.0711 \\ &= -0.728 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

จากสมการ (6.1) ที่สภาวะมาตรฐาน  $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$

และ  $\Delta G^{\circ}$  สัมพันธ์กับค่าคงที่สมดุล เมื่อค่าคงที่สมดุล = ค่าคงที่ผลคูณการ

ละลาย  $K_{\text{sp}}$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -RT \ln K_{sp} \\ \text{เพราะฉะนั้น } nFE^\circ &= RT \ln K_{sp} \\ E^\circ &= \frac{RT}{nF} \ln K_{sp} \end{aligned} \quad \text{----- (6.13)}$$

ใช้สมการ (6.13) คำนวณหาค่าผลคูณการละลายได้ กรณีของสารละลายเกลือ AgBr ที่ 25°C  $E^\circ = -0.728$  โวลต์ แทนค่าในสมการ ใน (6.13) จะได้

$$\begin{aligned} -0.728 &= 0.05916 \log K_{sp} \\ K_{sp} &= 4.9 \times 10^{-13} \end{aligned}$$

## 6.7) ชนิดของอิเล็กโทรด

ในการศึกษาทางเคมีไฟฟ้า เซลล์ที่ใช้จะประกอบด้วยอิเล็กโทรดต่าง ๆ มากมาย หลายชนิดแล้วแต่จุดมุ่งหมายในการศึกษา อิเล็กโทรดที่สำคัญพอจะจำแนกเป็นพวกใหญ่ ๆ ได้ 5 ชนิดคือ

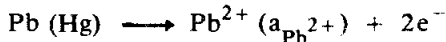
6.7.1) อิเล็กโทรดโลหะ - อีออนของโลหะ (Metal - metal ion electrodes) อิเล็กโทรดชนิดนี้ประกอบด้วยโลหะ และสารละลายของเกลือที่มีอีออนของโลหะนั้นอยู่ด้วยตัวอย่างเช่น Cu ใน  $\text{CuSO}_4$ , Zn ใน  $\text{ZnSO}_4$  เป็นต้น ปฏิกริยาจะเกิดดังนี้



สมการของเนินส์ท์ สำหรับหาค่าศักย์ไฟฟ้าจะเป็น

$$E_M = E_M^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad \text{----- (6.14)}$$

6.7.2) อิเล็กโทรดอะมัลกัม (Amalgam electrodes) นิยมใช้แทนอิเล็กโทรดชนิดโลหะ - อีออนของโลหะกันพอสมควร เนื่องจากอะมัลกัมของโลหะสามารถรักษาความสมดุลของปฏิกริยาไว้ได้นาน ๆ และกรณีโลหะโซเดียม โพตัสเซียม หรือแกลเซียม มีแอกติวิตีสูงมากในน้ำ การใช้อะมัลกัมจะลดปัญหานี้ไปได้ ประโยชน์อีกอย่างหนึ่งของอะมัลกัมคือ แก้ปัญหาพวกสารเจือปนให้มีผลน้อยลงได้ ตัวอย่างอิเล็กโทรดอะมัลกัมเช่น ตะกั่วอะมัลกัม Pb (Hg) ในสารละลายของอีออนตะกั่ว  $\text{Pb}^{2+}$  ปฏิกริยาจะเกิดดังนี้



$$E = E_{\text{Pb}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{Pb}}} \quad \text{----- (6.15)}$$

$a_{\text{Pb}}$  เป็นแอกติวิตีของโลหะตะกั่วอะมัลกัม แต่  $E_{\text{Pb}}^\circ$  เป็นศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของโลหะตะกั่วที่เป็นอิเล็กโทรด

6.7.3) อิเล็กโทรดก๊าซ (Gas electrodes) ประกอบด้วยก๊าซกับโลหะเฉื่อยเช่น Pt จุ่มอยู่ในสารละลายที่เกิดปฏิกิริยาผันกลับกับก๊าซนั้นได้ เช่น อิเล็กโทรดไฮโดรเจนกับสารละลายไฮโดรเจนไอออน อิเล็กโทรดคลอรีนกับสารละลายคลอไรด์ไอออน เป็นต้น ปฏิกิริยาที่เกิด เช่น อิเล็กโทรดไฮโดรเจน  $\frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{g}, P_{\text{H}_2}) \longrightarrow \text{H}^+ (a_{\text{H}^+}) + e^-$

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(P_{\text{H}_2})^{1/2}} \quad \text{แต่ } E_{\text{H}_2}^\circ = 0$$

เพราะฉะนั้น  $E_{\text{H}_2} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(P_{\text{H}_2})^{1/2}}$

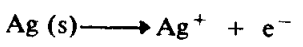
ถ้าให้  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm.}$

$$E_{\text{H}_2} = -\frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad \text{----- (6.16)}$$

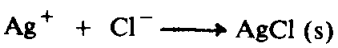
จะเห็นได้ว่า  $E_{\text{H}_2}$  ขึ้นกับค่าแอกติวิตีของ  $\text{H}^+$  ในสารละลายเท่านั้น ซึ่งก็คือ pH จึงนำไปใช้ประโยชน์ในการวัด pH ได้ ซึ่งจะได้อีกกล่าวต่อไปในตอนหลัง

6.7.4) อิเล็กโทรดโลหะ-เกลือที่ละลายยาก (Metal - insoluble salt electrodes) อิเล็กโทรดชนิดนี้ใช้มากในเคมีไฟฟ้า ที่พบบ่อย ๆ ก็มีอิเล็กโทรดคาโลเมล อิเล็กโทรดซิลเวอร์ - ซิลเวอร์คลอไรด์ อิเล็กโทรดเลด - เลดซัลเฟต อิเล็กโทรดซิลเวอร์ - ซิลเวอร์โบรไมด์ เป็นต้น ลักษณะสำคัญของอิเล็กโทรดพวกนี้ก็คือ ประกอบด้วยโลหะกับเกลือที่ละลายยากของโลหะนั้น จุ่มอยู่ในสารละลายของเกลือของโลหะอื่น ๆ และที่สำคัญคืออิเล็กโทรดนั้นต้องเกิดปฏิกิริยาผันกลับกันอ้อนลบในเกลือที่ละลายยาก นั่นคือสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ จะต้องมียอนลบชนิดเดียวกับในเกลือที่ละลายยาก เช่น Ag - AgCl จะต้องจุ่มในสารละลายที่มี  $\text{Cl}^-$  อีออน Pb -  $\text{PbSO}_4$  จะต้องจุ่มในสารละลายที่มี  $\text{SO}_4^{2-}$  อีออน เป็นต้น

ปฏิกิริยาที่เกิดที่อิเล็กโทรด Ag - AgCl ที่จุ่มในสารละลายที่มีอีออน  $\text{Cl}^-$  จะเป็น



เนื่องจากในสารละลายอิ่มตัวด้วย AgCl เมื่อมี  $\text{Ag}^+$  เพิ่มขึ้นจะเกิดการตกตะกอนดังนี้



ปฏิกิริยารวมจะเป็น

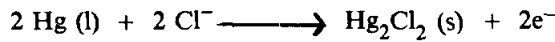


และค่าศักย์ไฟฟ้าจะเป็น

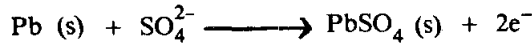
$$E_{\text{Ag} - \text{AgCl}} = E^\circ_{\text{Ag} - \text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} \quad \dots\dots\dots(6.17)$$

ปฏิกิริยานี้อาจเกิดในทิศทางตรงกันข้าม ถ้ากรณีที่มีอิเล็กโทรด Ag - AgCl ทำหน้าที่เป็นอะโนด

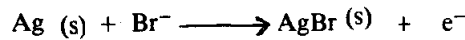
กรณีอิเล็กโทรดคาโลเมลล์ ถ้าทำหน้าที่เป็นอะโนด จะเกิดปฏิกิริยา ดังนี้



ถ้าเป็นอิเล็กโทรด Pb - PbSO<sub>4</sub>

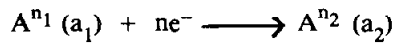


ถ้าเป็นอิเล็กโทรด Ag - AgBr



### 6.7.5) อิเล็กโทรดออกซิเดชัน - รีดักชัน (Oxidation-Reduction electrodes) อิเล็ก

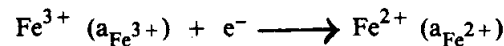
โทรดออกซิเดชัน-รีดักชัน หมายถึง อิเล็กโทรดที่มีแรงเคลื่อนไฟฟ้ามาจากอ็อกซิเดชันของสารที่มีค่าออกซิเดชัน 2 ค่า เช่น ลวด Pt จุ่มในสารละลายที่มีทั้งอ็อกซิเดชันเฟอร์ริก และอ็อกซิเดชันเฟอร์รัส ซึ่งพบว่าจะมีศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้น หรืออาจจะเป็นสารละลายที่มีอ็อกซิเดชันแอมกานีส-เปอร์แมงกานेट หรืออ็อกซิเดชันสแตนนิส - สแตนนิก ก็ได้ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดพวกนี้ เนื่องจากความโน้มเอียงที่อ็อกซิเดชันจากค่าออกซิเดชันค่าหนึ่งจะเปลี่ยนไปเป็นค่าออกซิเดชันอีกค่าหนึ่งที่อยู่มากกว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็น



โดยที่ n<sub>1</sub> เป็นค่าออกซิเดชันที่สูงกว่า n<sub>2</sub> และ n = n<sub>1</sub> - n<sub>2</sub> ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะเป็น

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad \dots\dots\dots(6.18)$$

จะเห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าจะขึ้นกับอัตราส่วนของแอกติวิตีของอ็อกซิเดชันทั้งสอง ดังนั้น ถ้าเป็นอิเล็กโทรด Pt | Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> จะเกิดปฏิกิริยา



ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะเป็น ดังนี้

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \dots\dots\dots(6.19)$$

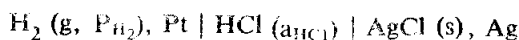
### 6.8) ชนิดของเซลล์เคมีไฟฟ้า

ในกรณีที่เรานำครึ่งเซลล์มาต่อกัน 2 ชุด ประกอบเป็นเซลล์เคมีไฟฟ้านั้น การจะเกิดศักย์ไฟฟ้าจะต้องลดพลังงานอิสระ ( $\Delta G$ ) ให้เป็นลบมากขึ้น ซึ่งอาจกระทำได้โดยการเปลี่ยนแปลงทางเคมี หรือการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ เราจึงใช้หลักการนี้แบ่งชนิดของเซลล์เคมีไฟฟ้า โดยพวกเซลล์ที่ศักย์ไฟฟ้าเกิดจากปฏิกิริยาเคมีเรียกเซลล์เคมี (chemical cells) และเซลล์ที่ศักย์ไฟฟ้าเกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพโดยเกิดจากการเคลื่อนย้ายของสารจากส่วนหนึ่งไปยังอีกส่วนหนึ่งของเซลล์ เนื่องจากความเข้มข้นต่างกันเรียกว่า เซลล์ความเข้มข้น (concentration cells) นอกจากนี้ในเซลล์เคมีและเซลล์ความเข้มข้นยังแบ่งย่อยๆ ลงไปเป็นเซลล์ที่มีทรานสเฟอร์เรนซ์ กับเซลล์ที่ไม่มีทรานสเฟอร์เรนซ์อีกด้วย โดยพิจารณาจากเซลล์ที่ไม่มีรอยต่อของเหลว (liquid junction) ถือว่าเป็นเซลล์ที่ไม่มีทรานสเฟอร์เรนซ์ เช่น เซลล์ที่มีอิเล็กโทรด 2 ชุด จุ่มอยู่ในสารละลายเดียวกัน ตัวอย่าง  $\text{H}_2 (\text{g}, P_{\text{H}_2}), \text{Pt} | \text{HCl} (a_{\text{HCl}}) | \text{AgCl} (\text{s}), \text{Ag}$  อิเล็กโทรดทั้งคู่จุ่มอยู่ในสารละลาย  $\text{HCl}$  เหมือนกัน เซลล์ที่มีรอยต่อของเหลวถือว่าเป็นเซลล์ที่มีทรานสเฟอร์เรนซ์ เช่น เซลล์ที่มีครึ่งเซลล์แยกกันอยู่ แล้วมีสะพานอือออนเชื่อมต่อกัน หรือมีแผ่นพรุนกัน เป็นต้น

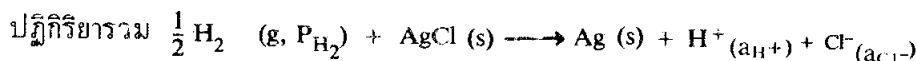
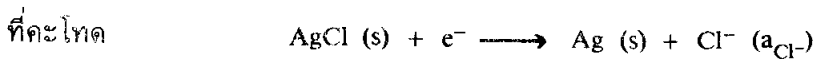
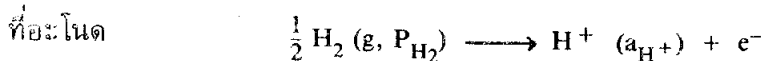
#### 6.8.1) เซลล์เคมี (Chemical cells)

ก) เซลล์เคมีไม่มีทรานสเฟอร์เรนซ์ (Chemical cell without transference)

การสร้างเซลล์เคมีแบบนี้ จะต้องเลือกอิเล็กโทรดให้อันหนึ่งมีปฏิกิริยาผันกลับได้กับอือออนบวก อีกอันหนึ่งผันได้กับอือออนลบของอิเล็กโทรไลต์ ตัวอย่าง



เซลล์นี้ประกอบด้วยอิเล็กโทรดไฮโดรเจนกับ  $\text{Ag-AgCl}$  จุ่มอยู่ในกรดเกลือ ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น คือ



นั่นคือ  $E_{\text{Cell}}$  จะเท่ากับผลบวกครึ่งเซลล์ทั้งสอง



$$E_{H_2} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{(P_{H_2})^{1/2}}$$

$$E_{Ag-AgCl} = E^\circ_{Ag-AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

เพราะฉะนั้น  $E_{Cell} = E_{H_2} + E_{Ag-AgCl}$

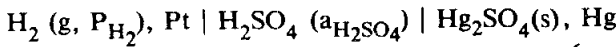
$$= E^\circ_{Ag-AgCl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+})(a_{Cl^-})}{(P_{H_2})^{1/2}}$$

$$= E^\circ_{Ag-AgCl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{HCl}}{(P_{H_2})^{1/2}} \dots\dots\dots (6.20)$$

ถ้าใช้ความดันของก๊าซไฮโดรเจน 1 atm. สมการ (6.20) จะกลายเป็น

$$E_{Cell} = E^\circ_{Ag-AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl}$$

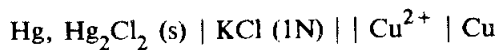
เซลล์แบบนี้อาจประกอบด้วยอิเล็กโทรด และอิเล็กโทรไลต์อื่น ๆ เช่น



ประโยชน์จากสมการ (6.20) จะนำไปใช้หาสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของกรดเกลือ ซึ่งใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ได้ เมื่อ  $a_{HCl} = C^2 \gamma^2$

ข) เซลล์เคมีที่มีทรานสเฟอร์เรนซ์ (Chemical cell with transference)

เซลล์ประเภทนี้จะมีครึ่งเซลล์แยกกันอยู่ อิเล็กโทรไลต์คนละชนิดกัน ซึ่งจะเกิดรอยต่อของเหลว เพราะต้องมีการเชื่อมต่อกัน อาจใช้สะพานออสอนหรือแผ่นพรุนกัน ตัวอย่างเช่น



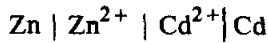
การเชื่อมต่อนี้ระหว่างอิเล็กโทรไลต์ต่างชนิดกัน หรือต่างความเข้มข้นกัน ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้ารอยต่อ (junction potential,  $E_j$ ) ขึ้น ดังนั้น เวลาวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ในการทดลอง จึงมีค่า  $E_j$  นี้รวมเข้าไปด้วย ถ้า  $E_1$  และ  $E_2$  เป็นศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ทั้งสอง  $E_{Cell}$  จะเป็น

$$E_{Cell} = E_1 + E_2 + E_j \dots\dots\dots (6.21)$$

ในการวัดค่า  $E_{\text{Cell}}$  จะมีค่า  $E_j$  รวมอยู่ด้วยและไม่สามารถวัดค่า  $E_j$  ต่างหากได้ จึงได้มีวิธีการที่จะขจัดค่า  $E_j$  ออกไป โดยการใช้สะพานเกลือ (Salt bridge) เชื่อมต่อระหว่างครึ่งเซลล์ทั้งสอง กรณีที่ใช้สะพานเกลือเพื่อขจัดค่า  $E_j$  ออกไปนั้น จะใช้สัญลักษณ์ || คั่นระหว่างครึ่งเซลล์ทั้งสอง ตัวอย่างเช่น



แต่ถ้าไม่ใช้สะพานเกลือแสดงว่ามี  $E_j$  อยู่ ใช้สัญลักษณ์ | คั่นระหว่างครึ่งเซลล์ทั้งสอง ตัวอย่าง



เมื่อขจัดค่า  $E_j$  แล้วค่า  $E_{\text{Cell}}$  ที่ได้ก็มาจากศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ทั้งสองนั่นเอง เพราะฉะนั้น

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cd}^{2+}}}$$

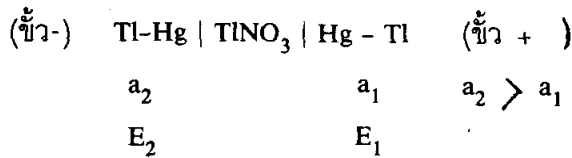
ในทางปฏิบัติ มักถือว่าค่าแอกติวิตี้ของอิออนมีค่าเท่ากับ แอกติวิตี้เฉลี่ยของอิเล็กโตรไลต์

### 6.8.2) เซลล์ความเข้มข้น (Concentration cells)

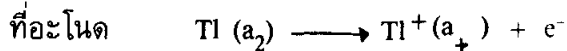
ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ชนิดนี้เกิดจากการเคลื่อนย้ายของสารจากอิเล็กโตรดหนึ่งไปยังอีกอิเล็กโตรดหนึ่ง เนื่องจากความเข้มข้นแตกต่างกันแบ่งออกได้หลายชนิด คือ

ก) เซลล์ความเข้มข้นไม่มีทรานสเฟอร์เรนซ์ (Concentration cells without transference) เซลล์ความเข้มข้นประเภทนี้ไม่มีรอยต่อของเหลว ดังนั้น ส่วนใหญ่จะพบว่าอิเล็กโตรด 2 ชุดจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ตัวเดียวกัน อาจแบ่งย่อย ๆ ได้อีก คือ

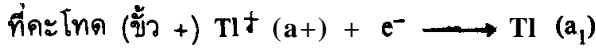
ก.1) เซลล์ที่ใช้อิเล็กโตรดอะมัลกัมเข้มข้นต่างกัน เซลล์ประเภทนี้ประกอบด้วย อิเล็กโตรดอะมัลกัม 2 ชุดมีแอกติวิตี้ต่างกัน จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่เป็นเกลือของโลหะชนิดเดียวกับอิเล็กโตรด ตัวอย่าง



ถ้าให้แอกติวิตี้ของอิออน  $\text{TI}^+$  ในสารละลาย =  $a_+$



$$E_2 = E^\circ_{\text{TI}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+}{a_2} = E^\circ_{\text{TI}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_+} \dots \dots \dots (6.22)$$

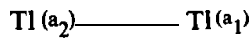


$$E_1 = -E^\circ_{\text{TI}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_+} = -E^\circ_{\text{TI}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+}{a_1} \dots \dots \dots (6.23)$$

$$E_{\text{Cell}} = E_1 + E_2 \text{ เพราะฉะนั้นสมการ (6.22) + (6.23)}$$

$$E_{\text{Cell}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \dots \dots \dots (6.24)$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะลดลงเมื่ออัตราส่วน  $\frac{a_2}{a_1}$  ลดลงเนื่องจากการเคลื่อนย้ายของสาร พิจารณาง่าย ๆ จากปฏิกิริยารวมที่อะโนดและแคโทด จะได้



$$E_{\text{Cell}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

ค่า  $E_{\text{Cell}}$  เป็นบวกได้ต่อเมื่อ  $a_2 > a_1$  เพราะฉะนั้น

$$E_{\text{Cell}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \text{ เหมือนสมการ (6.24)}$$

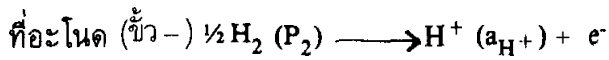
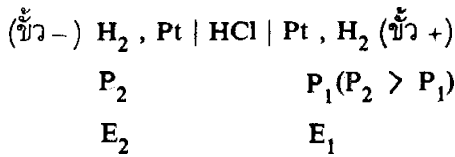
ถ้ามีการเคลื่อนย้ายของสารจนกระทั่งแอคติวิตีเท่ากัน กระแสจะหยุดไหล และศักย์ไฟฟ้าจะเป็นศูนย์ ถ้าพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ เนื่องมาจากการเคลื่อนย้าย TI 1 โมลจาก  $a_2$  ไปยัง  $a_1$  เมื่อมีปริมาณไฟฟ้าผ่าน 1 ฟาราเดย์

$$\Delta G = -RT \ln \frac{a_2}{a_1}$$

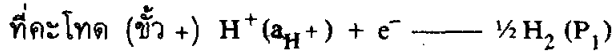
และเพราะว่า  $\Delta G = -nFE$

$$\text{เพราะฉะนั้น } E_{\text{Cell}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (n=1)$$

ก.2) เซลล์ที่มีอิเล็กโทรดทุกขั้วมีความดันต่างกัน เซลล์ชนิดนี้ประกอบด้วยอิเล็กโทรดทุกขั้ว เช่น อิเล็กโทรดไฮโดรเจน 2 ขั้วมีความดันต่างกัน จุ่มอยู่ในสารละลายที่มีไอออนร่วมเช่น HCl ตัวอย่าง



$$E_2 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(a_{\text{H}_2})^{1/2}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(P_2)^{1/2}} \quad (6.25)$$



$$E_1 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(P_1)^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \quad (6.26)$$

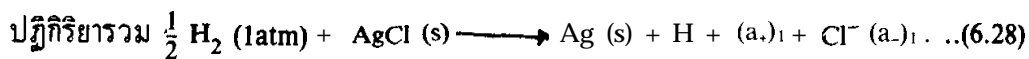
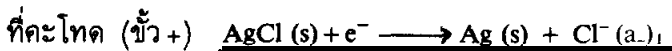
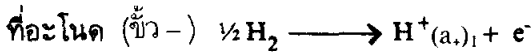
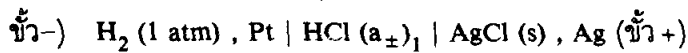
$$E_{\text{cell}} = E_1 + E_2 = \text{สมการ (6.25) + (6.26)}$$

เพราะฉะนั้น

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{(P_1)^{1/2}}{(P_2)^{1/2}} \\ &= \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (6.27) \end{aligned}$$

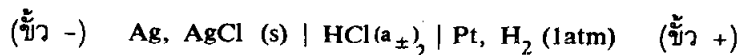
$E_{\text{cell}}$  จะเป็นบวกเสมอ เมื่อ  $P_2 > P_1$

ก.3) เซลล์ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เข้มข้นต่างกัน เซลล์ประเภทนี้จะต้องประกอบด้วยเซลล์ 2 ชุด เนื่องจากต้องไม่มีรอยต่อของเหลว จึงใช้วิธีต่ออิเล็กโทรดถึงกัน เพราะฉะนั้นจึงไม่มีทรานสเฟอร์เรนซ์ ตัวอย่างเซลล์ชุดหนึ่งประกอบด้วย

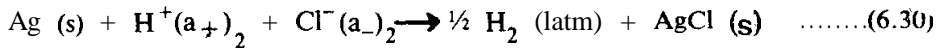


$$E_1 = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln (a_{\pm})_1^2 \quad \dots\dots\dots (6.29)$$

นำเซลล์อีกชุดหนึ่งมาต่อโดย HCl มีแอกติวิตี  $a_2$  ประกอบด้วย

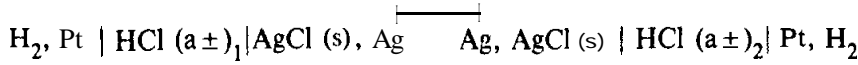


ปฏิกิริยารวมจะเกิดในลักษณะตรงกันข้ามกับเซลล์ชุดแรก

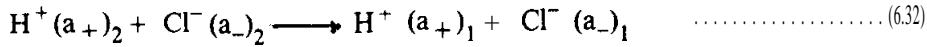


$$E_2 = -E^c + \frac{RT}{F} \ln (\text{a}_\pm)^2 \quad \dots\dots\dots(6.31)$$

นำเซลล์ทั้ง 2 ชุดมาต่อกันผ่านอิเล็กโทรด Ag - AgCl



ปฏิกิริยารวมทั้งหมด คือ ผลบวกของสมการ (6.28) กับ (6.30) คือ



ค่าศักย์ไฟฟ้ารวมของเซลล์ทั้งหมด  $E_n$  ผลบวกของสมการ (6.29) กับ (6.31)

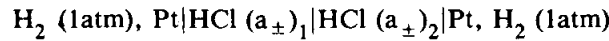
$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น } E_{\text{Cell}} &= E_1 + E_2 \\ &= -\frac{RT}{F} \ln (\text{a}_\pm)_1^2 + \frac{RT}{F} \ln (\text{a}_\pm)_2^2 \\ &= 2\frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{a}_\pm)_2}{(\text{a}_\pm)_1} \quad \dots\dots\dots(6.33) \end{aligned}$$

จะสังเกตได้ว่าค่า  $E_{\text{Cell}}$  จะเป็นบวกเสมอเมื่อ  $(\text{a}_\pm)_2 > (\text{a}_\pm)_1$  ในรูปทั่ว ๆ ไป ถ้าอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยไอออนบวก  $\gamma_+$  และไอออนลบ  $\gamma_-$  และให้  $\gamma = \gamma_+ + \gamma_-$  สมการ (6.33) จะกลายเป็น

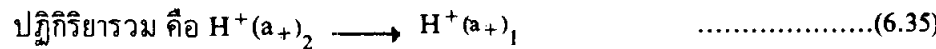
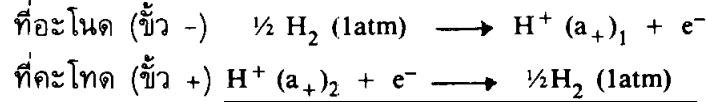
$$E_{\text{Cell}} = \frac{\gamma}{z} \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{a}_\pm)_2}{(\text{a}_\pm)_1} \quad \dots\dots\dots(6.34)$$

ข) เซลล์ความเข้มข้นมีทรานสเฟอร์เร็นซ์ (Concentration cells with transference)

เซลล์ประเภทนี้จะมีอิเล็กโทรไลต์เข้มข้นต่างกัน ซึ่งก็คือ แอกติวิตีต่างกัน แยกกันอยู่ ดังนั้นต้องมีสะพานไอออนเชื่อม หรือมีแผ่นพรุนกันไว้ ทำให้มีรอยต่อของเหลว ซึ่งทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าย่อยต่อขึ้นภายในเซลล์ตัวอย่าง เช่น



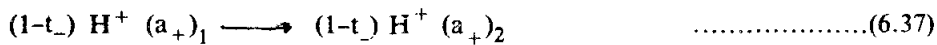
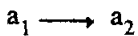
ถ้าให้  $a_2 > a_1$  อิเล็กโทรดด้านซ้ายจะเป็นขั้วลบ อิเล็กตรอนจะวิ่งออกจากด้านที่เจือจาง หรือด้านที่มีแอกติวิตีต่ำ เพราะฉะนั้น ปฏิกิริยาจะเกิดในลักษณะ



พิจารณาในเซลล์ อิเล็กตรอนจะไหลจากขั้วไปขว และแล้ว  $\text{Cl}^-$  จะเคลื่อนผ่านสะพานอออน หรือรอยต่อของเหลวจากครึ่งเซลล์ด้านขวามาครึ่งเซลล์ด้านซ้าย จึงจะครบวงจร ขณะเดียวกัน  $\text{H}^+$  จะเคลื่อนผ่านสะพานอออน หรือรอยต่อของเหลวจากด้านซ้ายไปด้านขวา ถ้าให้  $t_-$  เป็นจำนวนทรานสเฟอร์เรนซ์ของ  $\text{Cl}^-$  เมื่อมีปริมาณไฟฟ้าเกิดขึ้นและไหลผ่านวงจรของเซลล์ ทุก ๆ 1 ฟาราเดย์จะมี  $t_-$  สมมูลย์ของอออน  $\text{Cl}^-$  จะเคลื่อนที่จากสารละลายที่มีแอกติวิตี้  $a_2$  ไปยังสารละลายที่มีแอกติวิตี้  $a_1$  (จากขวามาซ้าย) นั่นคือ

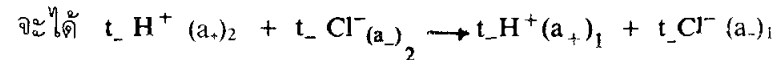
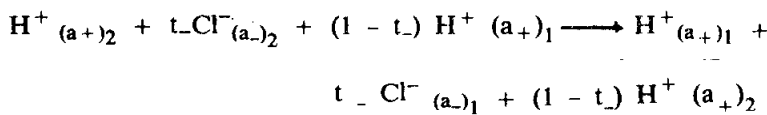


เนื่องจาก  $t_+ = 1 - t_-$  สมมูลย์ของอออน  $\text{H}^+$  จะเคลื่อนที่จากสารละลาย



การเคลื่อนที่ของสารภายในเซลล์ ทั้งหมดก็คือ ผลบวกของสมการ (6.35) (6.36)

และ (6.37)



เพราะฉะนั้น ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์นี้มีค่าเท่ากับ

$$\begin{aligned} E_{\text{Cell}} &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_1^{t_-} (a_-)_1^{t_-}}{(a_+)_2^{t_-} (a_-)_2^{t_-}} \\ &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_1^{2t_-}}{(a_+)_2^{2t_-}} \\ &= 2t_- \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} \quad \dots\dots\dots (6.38) \end{aligned}$$

อาจเขียนในรูปสมการทั่วไป กรณีอิเล็กโทรไลต์มีอออนบวก =  $\nu_+$  ออออนลบ =  $\nu_-$  และ  $\nu = \nu_+ + \nu_-$

$$E_{\text{Cell}} = t_- \frac{\nu}{\nu_+} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} \quad \dots\dots\dots (6.39)$$

กรณีสมการ (6.38) และ (6.39) นี้อิเล็กโทรดผันกลับได้กับอออนบวก แต่ถ้าอิเล็กโทรดผันกลับได้กับอออนลบจะได้สมการเป็น

$$E_{\text{Cell}} = t_+ \cdot \frac{\gamma}{F} \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \dots\dots\dots(6.40)$$

วิธีการแก้ปัญหาเรื่องศักย์ไฟฟ้ารอยต่อตั้งที่เคยกล่าวมาแล้วว่าอาจใช้สะพานเกลือเป็นสะพานอออนแทนสะพานของเหลว ดังนั้น เมื่อขจัด  $E_j$  ออกไป  $E_{\text{Cell}}$  จะเป็น  $E_1 + E_2$  นั้นเองพิจารณาสมการ (6.35)

$$E_{\text{Cell}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}$$

โดยที่  $\left[\frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}\right]^2 = \frac{(a_{+})_2 \cdot (a_{-})_2}{(a_{+})_1 \cdot (a_{-})_1}$

ถ้าสมมติว่า  $\frac{(a_{+})_2}{(a_{+})_1} \approx \frac{(a_{-})_2}{(a_{-})_1}$  และ  $\frac{(a_{+})_2}{(a_{\pm})_1} \approx \frac{(a_{+})_2}{(a_{+})_1}$

เพราะฉะนั้น  $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \dots\dots\dots(6.41)$

### 6.9) ศักย์ไฟฟ้ารอยต่อของเหลว (Liquid junction potentials)

การที่เซลล์มีรอยต่อของเหลว จะทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้ารอยต่อขึ้นตามที่เคยอธิบายมาแล้วในตอนต้น ทีนี้เราจะหาวิธีคำนวณศักย์ไฟฟ้ารอยต่อนี้ โดยพิจารณาจากสมการ (6.21)

$$E_{\text{Cell}} = E_1 + E_2 + E_j$$

จากสมการ (6.38) เซลล์ที่มีรอยต่อของเหลวจะมี  $E_j$  รวมอยู่ด้วย นั่นคือ

$$E_{\text{Cell}1} = E_1 + E_2 + E_j = 2t_+ \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \dots\dots\dots(6.42)$$

เมื่อขจัด  $E_j$  ออกไปโดยใช้สะพานเกลือเราได้สมการ (6.41)

$$E_{\text{Cell}2} = E_1 + E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \dots\dots\dots(6.43)$$

เพราะฉะนั้น ความแตกต่างของ  $E_{\text{Cell}_1}$  กับ  $E_{\text{Cell}_2}$  คือ  $E_j$  เอสมการ (6.43) ไป  
 ลบออกจากสมการ (6.42) จะได้

$$E_j = 2t_- \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$

$$= (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{\pm}}{(a_{\pm})_1} \right)$$

จาก  $t_+ + t_- = 1$

เพราะฉะนั้น  $(2t_- - 1) = t_- - t_+$

นั่นคือ  $E_j = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$  .....(6.44)

กรณีสมการ (6.44) อิเล็กโตรดผันกลับได้กับอออนบวก ถ้าอิเล็กโตรดผันกลับ  
 ได้กับอออนลบ จะได้สมการเป็น

$$E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$
 .....(6.45)

พิจารณาทั้งสมการ (6.44) และ (6.45) จะเห็นได้ว่าถ้าอิเล็กโตรไลต์ที่มี  $t_+ =$   
 $t_-$  แล้ว  $E_j$  จะเท่ากับศูนย์ ในกรณีนี้จะเขียนสมการในรูปทั่วไปจะได้

$$E_j = \left( t_{\pm} \cdot \frac{z_{\pm}}{z} - 1 \right) \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$
 ..... (6.46)

### 6.10) ประโยชน์จากการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์

การวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า หรือศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้  
 มากมาย เช่น ใช้ศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ในปฏิกิริยาของเซลล์ เช่น หาเอนโทรปี เอนทัลปี  
 และพลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งกล่าวมาแล้วในหัวข้อ 6.5 หรืออาจใช้หาศักย์  
 ไฟฟ้ามาตรฐานตามสมการ (6.12) หรือกรณีที่ทราบค่า  $E^\circ$  สามารถใช้คำนวณหาสัม  
 ประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ยของอออนได้ตามสมการ (6.11) ใช้คำนวณหาผลคูณการละลาย  
 ของเกลือที่ละลายยากได้ ถ้าทราบค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานตามหัวข้อ 6.6.2 นอกจากนี้ยังมี  
 ประโยชน์อีกหลายอย่าง ซึ่งจะได้ศึกษาตามหัวข้อต่อไป



6.10.1) การหาค่าคงที่การแตกตัวของน้ำ พิจารณาเซลล์ที่ไม่มีทรานสเฟอร์เรนซ์ โดยใช้สะพานเกลือตัวอย่าง เช่น

$H_2$  (1 atm), Pt | MOH ( $m_1$ ) || MCl ( $m_2$ ) | AgCl (s), Ag  
 ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เหมือนกับสมการ (6.20) เพราะฉะนั้น

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln m_{H^+} \cdot m_{Cl^-} \gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-} \quad \dots\dots\dots (6.47)$$

$$\begin{aligned} \text{เพราะว่า } K_w &= a_{H^+} \cdot a_{OH^-} \\ &= m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \cdot m_{OH^-} \cdot \gamma_{OH^-} \end{aligned}$$

$$\text{เพราะฉะนั้น } m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} = \frac{K_w}{m_{OH^-} \gamma_{OH^-}} \quad \dots\dots\dots (6.48)$$

แทนค่าสมการ (6.48) ในสมการ (6.47)

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-} K_w}{m_{OH^-} \gamma_{OH^-}}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}}$$

จัดรูปใหม่จะได้

$$[E - E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2}{m_1}] = -\frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}} \quad \dots\dots\dots (6.49)$$

จากสมการ (6.49) เขียนกราฟระหว่างเทอมซ้ายมือ กับรากที่สองของความแรงไอออน จะได้จุดตัดแกนตั้งเป็น  $-\frac{RT}{F} \ln K_w$  (ที่  $I = 0$  เมื่อ  $\frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}} = 1$ ) จากนี้หา  $K_w$  ได้

6.10.2) การหา pH ประโยชน์จากการวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ใช้มากที่สุด คือ การหา pH ของสารละลาย โดยใช้อิเล็กโทรดอันหนึ่งให้มีปฏิกิริยาผันกลับกับไอออน  $H^+$  ที่ใช้กันมากมี 3 ชนิด คือ

ก.) อิเล็กโทรดไฮโดรเจน (The hydrogen electrode)

ข.) อิเล็กโทรดควินไฮโดรอน (The quinhydrone electrode)

ค.) อิเล็กโทรดแก้ว (The glass electrode)

ทั้ง 3 ชนิด จะต้องใช้คู่กับอิเล็กโทรดอีกอันหนึ่ง เป็นอิเล็กโทรดอ้างอิง โดยต้องทราบค่าศักย์ไฟฟ้าแล้ว เช่น อิเล็กโทรดคาโลเมล

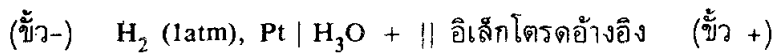
ก.) อิเล็กโทรดไฮโดรเจน จากสมการ (6.16) ศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์ของอิเล็กโทรดไฮโดรเจน คือ

$$E_{H_2} = -\frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

และเพราะว่า  $pH = -\log a_{H^+}$

$$\text{เพราะฉะนั้น } E_{H_2} = (2.303 \frac{RT}{F}) pH \dots\dots\dots(6.50)$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดไฮโดรเจนขึ้นกับค่า pH โดยตรง แต่เนื่องจากการวัดศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์นั้นทำไม่ได้ ต้องมีอิเล็กโทรดอ้างอิงอีกอันหนึ่งมาต่อให้เป็นเซลล์สมบูรณ์ดังนี้



ถ้าอ่านค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้ = E เพราะฉะนั้น

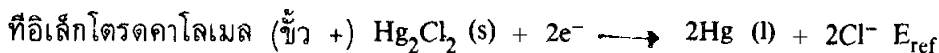
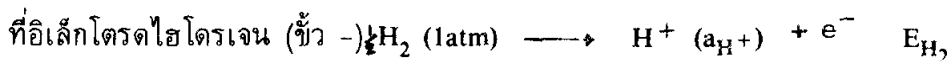
$$E = E_{H_2} + E_{ref} \dots\dots\dots(6.51)$$

แทนค่า  $E_{H_2}$  จากสมการ (6.50) ลงในสมการ (6.51)

$$E = (2.303 \frac{RT}{F}) pH + E_{ref}$$

$$\text{นั่นคือ } pH = \frac{(E - E_{ref}) F}{2.303 RT} \dots\dots\dots(6.52)$$

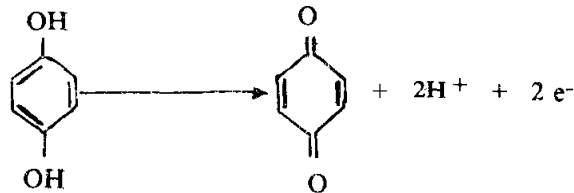
การพิจารณาค่า E ของเซลล์ กรณีมีครึ่งเซลล์ 2 ชุด  $E = E_1 + E_2$  นั้น เป็นกรณีที่ค่าหนึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน อีกค่าหนึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชัน เช่น ในสมการ (6.51) นั้น  $E_{H_2}$  เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชัน และ  $E_{ref}$  เป็นศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน ตามปฏิกิริยา



แต่ถ้าเปลี่ยนให้อยู่ในรูปศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชัน หรือศักย์ไฟฟ้ารีดักชันเหมือนกัน แล้ว จะต้องลบกันเป็น  $E = E_1 - E_2$  เช่นที่อิเล็กโทรดไฮโดรเจนเปลี่ยนเป็นศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน  $H^+ (a_{H^+}) + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 (1atm)$

เพราะฉะนั้น  $E = E_{H_2} - E_{ref}$  การพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าจึงต้องสังเกตให้ดี

ข.) อิเล็กโทรดควินไฮโดรอน อิเล็กโทรดประเภทนี้ปัจจุบันไม่ค่อยนิยมใช้ในการหา pH แต่เป็นตัวอย่างที่ดีของปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารอินทรีย์ที่เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ ควินไฮโดรอนเป็นชื่อเรียกรวมของสารประกอบ 2 ตัว คือ ควินโนน (quinone) กับ ไฮโดรควินโนน (hydroquinone) ซึ่งมีปฏิกิริยาผันกลับ ดังนี้



ไฮโดรควินโนน (HQ)                      ควินโนน (Q)

ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดนี้ คือ

$$E_Q = E^\circ_Q - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2 (a_Q)}{(a_{HQ})}$$

$$= E^\circ_Q - \frac{RT}{2F} \ln (a_{H^+})^2 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_Q)}{(a_{HQ})} \dots\dots\dots (6.53)$$

เมื่อ  $a_Q$  และ  $a_{HQ}$  เป็นแอกติวิตี้ของควินโนน และไฮโดรควินโนนตามลำดับ พิจารณาเทอมหลังสุดของสมการ (6.53) เนื่องจากควินโนน และไฮโดรควินโนนที่มีอยู่ในจำนวนโมลที่เท่ากัน สัดส่วนของความเข้มข้นของสาร 2 ตัวนี้เท่ากับหนึ่ง และสาร 2 ตัวนี้จะละลายน้ำยาก จึงมักอยู่ในรูปโมเลกุล อัตราส่วนแอกติวิตี้จะมีค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้น เพราะฉะนั้น  $\frac{a_Q}{a_{HQ}} = 1$  เทอมหลังสุดของสมการ (6.53) จะมีค่าเป็นศูนย์

$$\text{เพราะฉะนั้น } E_Q = E^\circ_Q - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+})$$

$$= E^\circ_Q + \left( \frac{2.303 RT}{F} \right) \text{pH} \dots\dots\dots (6.54)$$

ในการวัดศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดควินไฮโดรอนในสารละลายบัฟเฟอร์ที่ทราบค่า pH พบว่า  $E^{\circ}_Q = -0.6994$  โวลต์ที่  $25^{\circ}\text{C}$  แทนค่าในสมการ (6.54) จะได้

$$E_Q = -0.6994 + 0.05916 \text{ pH} \quad \dots\dots\dots(6.55)$$

เวลาจะวัด pH ของสารละลาย เราต้องต่อกับอิเล็กโทรดอ้างอิง เช่น อิเล็กโทรดคาโลเมล สมมติว่าใช้ชนิดอิ่มตัว มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของอิเล็กโทรด = 0.2415 โวลต์ ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ คือ  $E = E_Q + 0.2415$  ( $E_Q$  เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันของอิเล็กโทรดควินไฮโดรอน) แทนค่า  $E_Q$  จากสมการ (6.55) จะได้

$$E = -0.6994 + 0.05916 \text{ pH} + 0.2415$$

$$\text{pH} = \frac{E + 0.4579}{0.05916} \text{ (ที่ } 25^{\circ}\text{C)} \quad \dots\dots\dots(6.56)$$

กรณีนี้อิเล็กโทรดควินไฮโดรอนเป็นอะโนด (ขั้ว -) และอิเล็กโทรดคาโลเมลเป็นแคโทด (ขั้ว +) ถ้ามีการเปลี่ยนขั้วจะต้องคิดเครื่องหมายใหม่

ค.) อิเล็กโทรดแก้ว เป็นอิเล็กโทรดที่นิยมใช้ในการวัด pH มากที่สุด โดยอาศัยหลักของความต่างศักย์ระหว่างพื้นผิวของเยื่อแก้วกับสารละลาย 2 ชนิดที่มี pH ต่างกัน สารละลายชนิดหนึ่งเป็นสารละลายมาตรฐานที่ทราบค่า pH อยู่ด้านหนึ่งของเยื่อแก้ว อีกด้านหนึ่งสัมผัสกับสารละลายที่ต้องการวัด pH ลักษณะเป็น

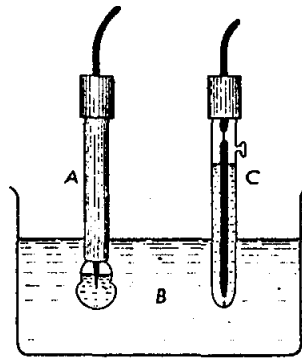
$\text{Ag, AgCl (s)} \mid 0.1\text{M.HCl} \mid$  แก้ว | สารละลาย  
 ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดนี้จะเป็น

$$E_G = E^{\circ}_G - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+})$$

$$= E^{\circ}_G + \left( \frac{2.303 RT}{F} \right) \text{pH} \quad \dots\dots\dots(6.57)$$

$E^{\circ}_G$  จะมีค่าคงที่สำหรับแก้วแต่ละชนิด เมื่อจะใช้วัด pH จะต้องต่อกับอิเล็กโทรดอ้างอิง ถ้าใช้อิเล็กโทรดคาโลเมลจะได้ลักษณะ ดังนี้

$\text{Ag, AgCl(s)} \mid 0.1 \text{ M. HCl} \mid$  แก้ว | สารละลาย (pH = x) | อิเล็กโทรดคาโลเมล



รูปที่ 6.8 อิเล็กโทรดแก้ว (A) ใช้คู่กับอิเล็กโทรดคาลอเมล (C) ในการวัด pH เมื่อต่อเข้ากับอิเล็กโทรดคาลอเมลแล้ววัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้เป็น

$$E = E_G + E_{ref}$$

แทนค่า  $E_G$  จากสมการ (6.57) จะได้

$$E = E_G^\circ + \left(\frac{2.303 RT}{F}\right) pH + E_{ref} \quad (6.58)$$

ค่า  $E$  วัดได้ ค่า  $E_G^\circ$  และ  $E_{ref}$  เป็นค่าที่ทราบ สามารถหา pH ได้

อิเล็กโทรดแก้วใช้ได้ดีในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายเกือบทุกชนิด ที่มี pH อยู่ในช่วง 1-9 กรณีที่ pH สูงกว่านี้จะต้องใช้แก้วชนิดพิเศษ ซึ่งปัจจุบันได้มีการพัฒนาวัดได้ถึง pH 14 และเนื่องจากอิเล็กโทรดแก้วนี้มีค่าความต้านทานภายในสูงมากประมาณถึง 100 ล้านโอห์ม โปเทนชิโอมิเตอร์แบบธรรมดาไม่สามารถวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ จึงได้ใช้โวลต์มิเตอร์แบบสูญญากาศวัดแทน ซึ่งในปัจจุบันมีการปรับปรุงเครื่องมือ pH มิเตอร์ให้สามารถอ่านค่าออกมาได้โดยตรง

6.10.3) การวิเคราะห์ทางเคมีโดยใช้อิเล็กโทรดที่ไวต่อไอออน (ion - sensitive electrodes) ปัจจุบันมีการผลิตอิเล็กโทรดเฉพาะไอออน (ion - selective electrodes) เพื่อนำมาใช้วิเคราะห์หาไอออนนั้น ๆ ได้สะดวกและรวดเร็ว โดยใช้หลักการเดียวกับอิเล็กโทรดแก้ว แต่ได้พัฒนาขึ้นมา เช่นอิเล็กโทรดที่ไวต่อไอออน  $Na^+$  หรือ  $K^+$  หรืออาจเป็นไอออนลบใด ๆ ก็ได้ สมมติให้เป็นไอออน X โดยลักษณะเดียวกับ pH

$$pX = -\log a_x \quad (6.59)$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรด X เขียนได้เป็น

$$E = K + \frac{2.303 RT}{nF} \log a_x \quad (6.60)$$

เพราะฉะนั้น  $E = K - \left(\frac{2.303 RT}{nF}\right) pX \quad (6.61)$

ค่า K เป็นค่าคงที่ในระบบ การเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าเกิดจากแอกติวิตี  $a_x$  ซึ่งอยู่ข้างนอกพื้นผิวของเยื่อ ปัจจุบันมีการพัฒนามากมายจากเยื่อแก้วมาเป็นเยื่อของอออนเฉพาะอย่าง เช่นอิเล็กโทรดที่ว่องไวต่ออออนเฮไลต์ เยื่ออาจทำจากเกลือซิลเวอร์แข็ง ศักย์ไฟฟ้า อิเล็กโทรดจะเป็น

$$E = E^\circ - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{Ag^+} + \text{-----} (6.62)$$

แอกติวิตีของอออน  $Ag^+$  เขียนในเทอมของผลคูณการละลายของซิลเวอร์เฮไลต์ได้คือ

$$a_{Ag^+} = \frac{K_{AgX}}{a_{X^-}} \text{-----} (6.63)$$

แทนค่าสมการ (6.63) ในสมการ (6.62)

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{2.303 RT}{F} (\log K_{AgX} - \log a_{X^-}) \\ &= E^\circ - \frac{2.303 RT}{F} \log K_{AgX} + \frac{2.303 RT}{F} \log a_{X^-} \text{-----} (6.64) \end{aligned}$$

$$\text{ให้ } K = E^\circ - \frac{2.303 RT}{F} \log K_{AgX}$$

เพราะฉะนั้นสมการ (6.64) จะเป็น

$$\begin{aligned} E &= K + \frac{2.303 RT}{F} \log a_{X^-} \\ &= K - \left( \frac{2.303 RT}{F} \right) pX \text{-----} (6.65) \end{aligned}$$

สมการ (6.65) จะเหมือนกันกับสมการ (6.61) เมื่อนำไปต่อกับอิเล็กโทรดอ้างอิงสามารถหาค่า  $pX$  หรือแอกติวิตีของอออน X ได้เช่นเดียวกับอิเล็กโทรดแก้ว

### แบบฝึกหัดบทที่ 6

1. เซลล์ชนิดหนึ่งประกอบด้วย  $\text{Pb-PbSO}_4 \mid \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} (\text{sat}) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4\text{-Hg}$  มีค่า  $\text{emf. } 0.9647$  ที่  $25^\circ\text{C}$  มีสัมประสิทธิ์อุณหภูมิเท่ากับ  $1.74 \times 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$

ก) จงเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ข) จงคำนวณค่า  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  และ  $\Delta H$

2. มีผู้ทดลองเกี่ยวกับเซลล์เคมีไฟฟ้าประกอบด้วย  $\text{Pt-H}_2 (1\text{atm}) \mid \text{HBr}(\text{m}) \mid \text{AgBr-Ag}$  วัดค่า  $\text{emf.}$  ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กันที่  $25^\circ\text{C}$  ได้ผลตามตาราง

m	0.01	0.02	0.05	0.10
E	0.3127	0.2786	0.2340	0.2005

จงคำนวณ ก)  $E^\circ$  และ ข) สัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของ  $0.10 \text{ mol.kg}^{-1}$  สารละลาย

HBr.

3. กำหนดเซลล์ชนิดหนึ่ง ที่  $25^\circ\text{C}$   $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} (a = 1) \parallel \text{Ag}^+ (a=1) \mid \text{Ag}$  ก) เขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ข) ค่าของค่า  $\text{emf.}$  มาตรฐานของเซลล์ ค) ค่าของค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลง ง) อิเล็กโตรดไหนเป็นบวก

4. เซลล์ชนิดหนึ่งมีปฏิกิริยาดังนี้  $\text{AgBr}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$  จงคำนวณค่าผลคูณการละลายที่  $25^\circ\text{C}$  ของปฏิกิริยานี้

5. ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  เซลล์ชนิดหนึ่งประกอบด้วย  $\text{Pb-PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(\text{m}) \mid \text{H}_2\text{-Pt}(1 \text{atm})$  วัด  $\text{emf.}$  ที่ความเข้มข้นเปลี่ยนไปได้ผลตามตาราง

m	0.00100	0.00200	0.00500	0.0100	0.0200
E	0.1017	0.1248	0.1533	0.1732	0.1922

จงคำนวณหา  $E^\circ$  โดยวิธีกราฟ จากค่าที่ได้จงคำนวณผลคูณการละลายทางเทอร์โมไดนามิกส์ ของ  $\text{PbSO}_4$

6. จงคำนวณค่า  $\text{emf.}$  ของเซลล์ที่มีทรานสเฟอร์เรนซ์ ที่  $25^\circ\text{C}$  ดังนี้

ก)  $\text{Ag-AgCl} \mid \text{CaCl}_2(0.01 \text{ m}) \mid \text{CaCl}_2(0.001 \text{ m}) \mid \text{AgCl-Ag}$

ข)  $\text{Hg-Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{K}_2\text{SO}_4(0.01 \text{ m}) \mid \text{K}_2\text{SO}_4(0.001 \text{ m}) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4\text{-Hg}$

7. จากปฏิกิริยา  $\frac{1}{2} \text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{Cl}(\text{g}) \longrightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$  ที่  $25^\circ\text{C}$

จงคำนวณ ก) ค่าคงที่การแตกตัว ข)  $\text{emf.}$  มาตรฐานของเซลล์ ซึ่งเกิดปฏิกิริยานี้

8. จงแสดงว่า เซลล์ความเข้มข้น  $\text{X} \mid \text{X}^-(a_1) \parallel \text{X}^-(a_2) \mid \text{X}$  ถ้า  $\text{X}^-$  เป็นอไอออนลบ สมการของ  $\text{emf.}$  ของเซลล์นี้ คือ

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

9. จากการวัด emf. ของเซลล์  $\text{Pt-H}_2 | \text{H}^+ (a^+ = x) | \text{KCl(s)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$  ที่  $25^\circ\text{C}$  เท่ากับ 0.4183 v. จงคำนวณ pH ของสารละลายกรด ถ้ากำหนดให้ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของอิเล็กโตรดค่าโลเมล ที่  $25^\circ\text{C} = 0.2420 \text{ V}$ .
10. ถ้ามีเซลล์ชุดหนึ่งประกอบด้วย  $\text{Na(Hg)} | \text{NaCl (0.01 m)} | \text{NaCl (0.001 m)} | \text{Na(Hg)}$  จงคำนวณหาศักย์ร่อยต่อของเหลว ( $E_j$ ) ที่  $25^\circ\text{C}$  กำหนด  $t_+ = 0.394$ .
-