

## เซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrochemical Cell)

# 7

### จุดประสงค์

1. เพื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในเซลล์เคมีไฟฟ้า
2. เพื่อศึกษาปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ของขั้วไฟฟ้าโลหะและสารละลายเกลือของโลหะบางชนิด (เซลล์กัลวานิกอย่างง่าย)
3. ศึกษาผลของความเข้มข้น อุณหภูมิที่มีต่อศักย์ไฟฟ้าของเซลล์โดยใช้สมการเนิสต์ (Nernst)
4. ศึกษาความว่องไวของโลหะจากแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์

### ทฤษฎี

ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (electrochemical reaction) จัดเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันประเภทหนึ่งที่เกิดขึ้นโดยที่สารที่ทำปฏิกิริยากันไม่จำเป็นต้องสัมผัสกัน ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากสารที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ตัวรีดิวซ์) ไปสู่สารที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (ตัวออกซิไดซ์) โดยการผ่านตัวนำไฟฟ้า เมื่อเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าด้วย

### Electron transfer



Loss of Electrons =  
OXIDATION (LEO)

Gain of Electrons =  
REDUCTION (GER)

www.chemistry.mcmaster.ca

เซลล์เคมีไฟฟ้า เป็นเซลล์ที่ใช้ศึกษาปฏิกิริยาเคมีที่มีกระแสไฟฟ้าเข้าไปเกี่ยวข้อง เซลล์เคมีไฟฟ้าแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

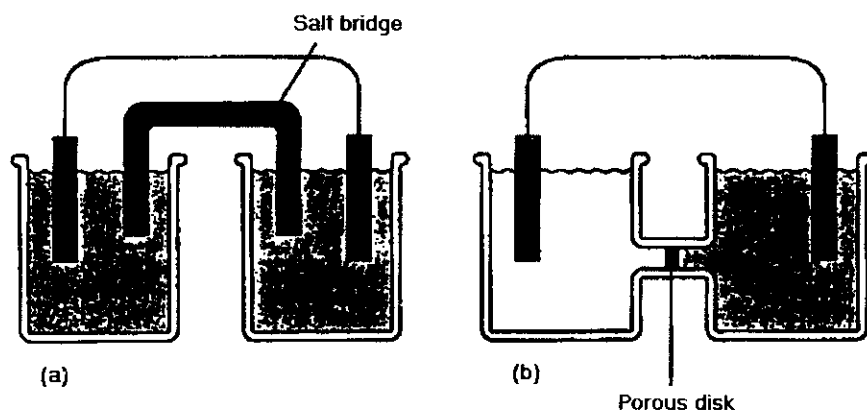


1. เซลล์เคมีไฟฟ้าที่สามารถให้กระแสไฟฟ้า เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีภายในเกิดขึ้นเอง (spontaneous reaction) เซลล์ที่เกิดปฏิกิริยาประเภทนี้คือ เซลล์กัลวานิก (galvanic cell) หรือ เซลล์โวลตาอิก (voltaic cell) พบว่ามีขายกันในท้องตลาดได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell,  $\text{H}_2\text{-O}_2$ ) แบตเตอรี่ ( $\text{Pb-PbO}_2$ ) ถ่านไฟฉาย

2. เซลล์เคมีไฟฟ้าที่ใช้กระแสไฟฟ้าผ่านเข้าไปเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งไม่สามารถเกิดเองได้ (nonspontaneous reaction) เรียกว่าเซลล์อิเล็กโทรไลติก (electrolytic cell) ตัวอย่างเช่น เซลล์ที่ใช้ในการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า การทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยไฟฟ้า และการชุบโลหะ

เซลล์เคมีไฟฟ้าประกอบด้วย 2 ส่วน คือ เครื่องเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และเครื่องเซลล์เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ในแต่ละเครื่องเซลล์ จะประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้า (electrode) จุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte solution) ขั้วไฟฟ้าและสารละลายอิเล็กโทรไลต์เรียกรวมกันว่า ช่องขั้ว (electrode compartment) ในบางเซลล์อาจพบว่าการใช้ช่องขั้วร่วมกันของขั้วไฟฟ้าสองขั้ว (มีสารอิเล็กโทรไลต์เป็นสาร

เดียวกัน) ดังรูป 6.1 b) และ ในบางเซลล์มีสารอิเล็กโทรไลต์ของทั้งสองขั้วต่างชนิดกัน ช่องขั้วทั้งสองอาจเชื่อมต่อกันด้วยสะพานเกลือ (salt bridge) ดังรูป 7.1 a)



รูปที่ 7.1 เซลล์เคมีไฟฟ้า

- a) เซลล์เคมีไฟฟ้าชนิดที่มีสะพานเกลือเชื่อมต่อกัน
- b) เซลล์เคมีไฟฟ้าชนิดใช้ช่องขั้วร่วมกัน (สารอิเล็กโทรไลต์เป็นสารเดียวกัน)

สะพานเกลือใช้สารอิเล็กโทรไลต์แก่ (strong electrolyte) เช่น KCl, KNO<sub>3</sub> ในสารละลายวุ้น (agar) ที่ยอมให้อิออนผ่านจากช่องขั้วหนึ่งไปยังอีกช่องขั้วหนึ่ง หน้าที่หลักของสะพานเกลือคือ ทำให้เซลล์เคมีไฟฟ้าครบวงจรและช่วยลดประจุในสารละลาย

### เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell หรือ Voltaic cell)

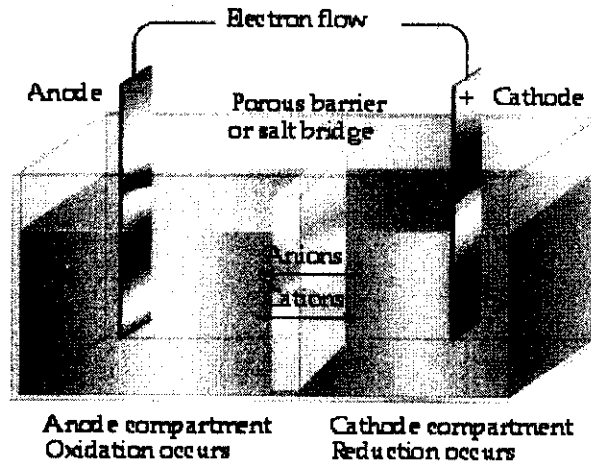
เซลล์กัลวานิกเป็นเซลล์เคมีไฟฟ้าประเภทที่เกิดขึ้นเองได้ เมื่อมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น

ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าและครึ่งของปฏิกิริยา เนื่องจากเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน สามารถเขียนสมการแสดงครึ่งปฏิกิริยาได้ดังนี้

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน : สารที่ถูกออกซิไดส์ (ตัวรีดิวซ์)  $\rightarrow$  ตัวออกซิไดส์ +  $ne^-$

ปฏิกิริยารีดักชัน : สารที่ถูกรีดิวซ์ (ตัวออกซิไดส์) +  $ne^- \rightarrow$  ตัวรีดิวซ์  
( $ne^-$  คือ จำนวนอิเล็กตรอน n อิเล็กตรอน)

## เซลล์เคมีไฟฟ้า



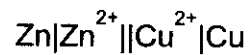
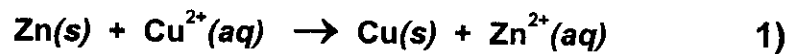
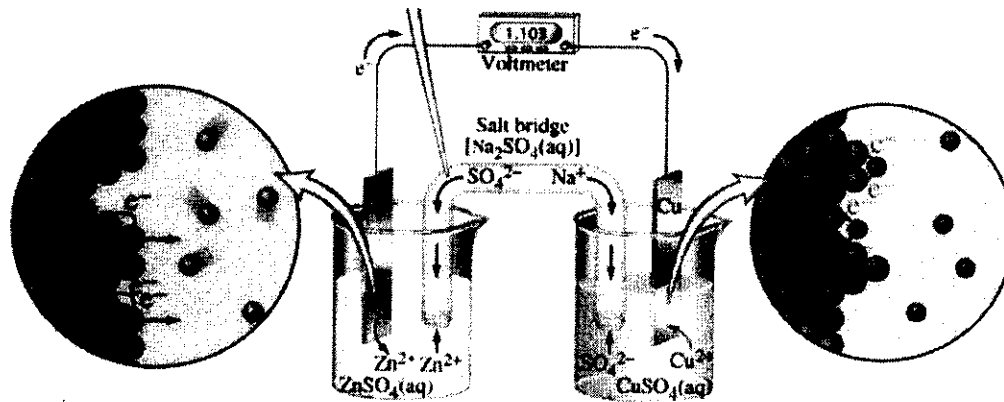
ขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เรียก ขั้วแอโนด (anode)

ขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน เรียก ขั้วแคโทด (cathode)

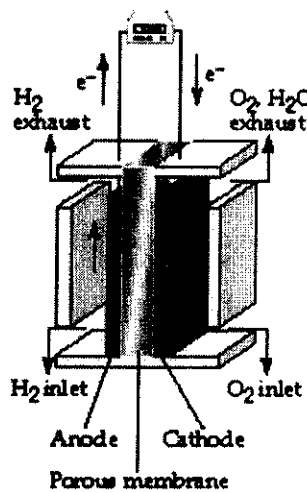
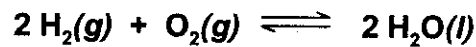
ในเซลล์กัลวานิก ขั้วแคโทดจะมีศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าขั้วแอโนดเสมอ เนื่องจากช่องขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ถูกดึงอิเล็กตรอนจากขั้วแคโทดทำให้แสดงศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก ที่ขั้วแอโนดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดในช่องขั้วจะสูญเสียอิเล็กตรอนให้กับขั้วแอโนดทำให้มีศักย์ไฟฟ้าเป็นลบ

IUTAC ได้กำหนดการเขียนแผนผังของเซลล์เคมีไฟฟ้า โดยเริ่มจากครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันทางซ้ายมือและตามด้วยครึ่งปฏิกิริยารีดักชันไว้ทางขวามือ สำหรับเครื่องหมาย | แสดงสถานะทางฟิสิกส์ (phase) และ || แทนรอยต่อ (สะพานเกลือ) ซึ่งได้ทำการขจัดศักย์ไฟฟ้ารอยต่อแล้ว

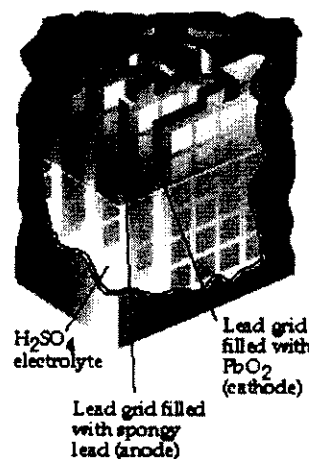
ตัวอย่างปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันภายในเซลล์เคมีไฟฟ้าของสังกะสีกับทองแดงขั้วโลหะสังกะสีจุ่มในสารละลายซิงค์ซัลเฟต ( $ZnSO_4$ ) ต่อกับครึ่งเซลล์ที่มีขั้วโลหะทองแดงจุ่มในสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต ( $CuSO_4$ )



เซลล์เชื้อเพลิงเป็นตัวอย่างของเซลล์เคมีไฟฟ้าประเภทเซลล์กัลวานิก เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันภายในเซลล์เคมีไฟฟ้าของออกซิเจนกับก๊าซไฮโดรเจน โดยมีสมการปฏิกิริยาเป็น



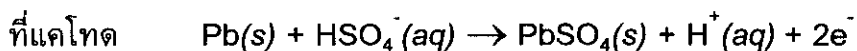
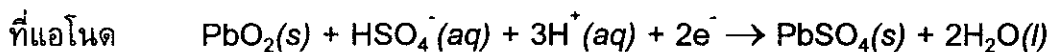
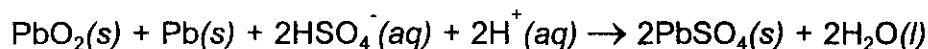
เซลล์เชื้อเพลิง



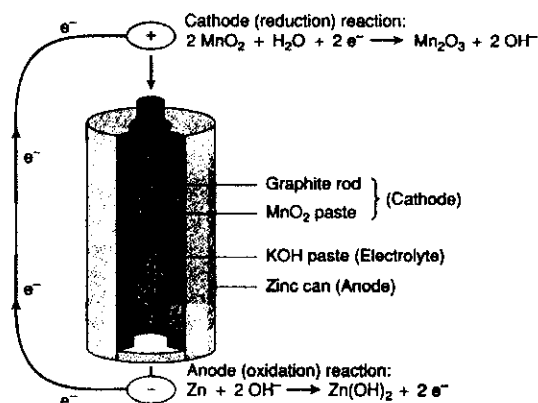
แบตเตอรี่

## เซลล์เคมีไฟฟ้า

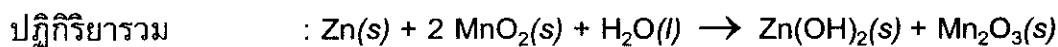
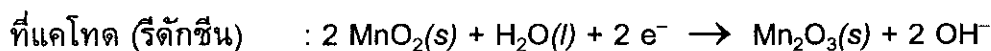
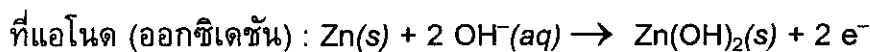
สำหรับแบตเตอรี่เป็นเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยเซลล์กัลวานิก 1 หรือมากกว่า หนึ่งเซลล์ เช่น แบตเตอรี่ที่ใช้ในรถยนต์จะประกอบด้วยเซลล์กัลวานิก 6 เซลล์ โดยทำปฏิกิริยาระหว่างกรดกับตะกั่ว ดังสมการ



ถ่านไฟฉายจะมีลักษณะของเซลล์ไฟฟ้าเคมี สร้างขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของ โลหะสังกะสีและแมงกานีสไดออกไซด์ โดยมีไดอะแกรมของเซลล์ชนิดอัลคาไลต์ ดังนี้



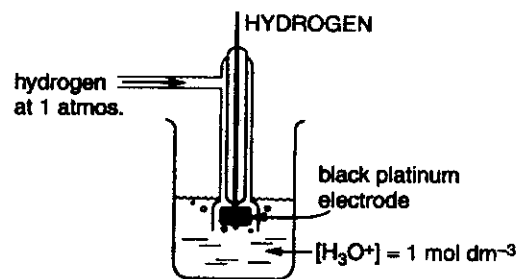
ถ่านไฟฉาย



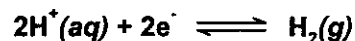
ค่าความต่างศักย์ที่ได้สำหรับเซลล์ชนิดนี้คือ 1.54 โวลท์

## ศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์ ( $E^\circ$ )

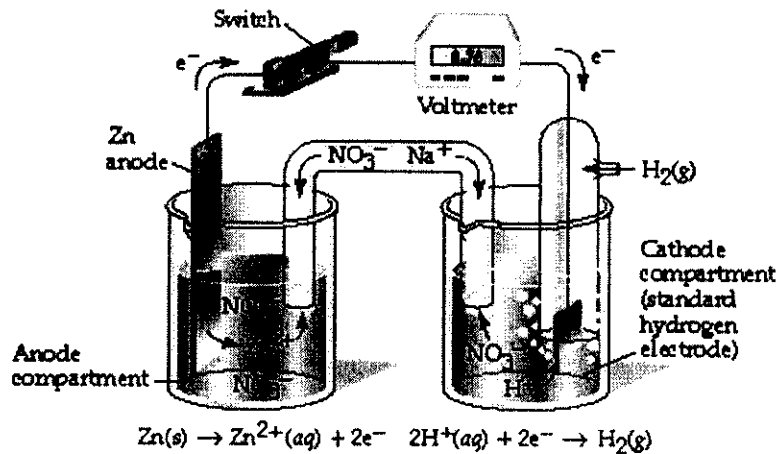
การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์ไม่สามารถวัดได้โดยตรง จำเป็นต้องกำหนดขั้วไฟฟ้าบางชนิดเป็นขั้วอ้างอิงขึ้นมา ขั้วไฟฟ้าที่นิยมใช้มากคือขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน (standard hydrogen electrode, SHE) มีค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นศูนย์ ประกอบด้วยลวดแพลตินัม (Pt) จุ่มในสารละลายกรดเข้มข้น 1M ที่  $25^\circ\text{C}$  ที่มีความดันของก๊าซไฮโดรเจน 1 บรรยากาศผ่านลงไปนในสารละลายกรด ดังรูปที่ 7.2



รูปที่ 7.2 ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจน ครึ่งของปฏิกิริยา ;



เมื่อต้องการวัดค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^\circ$ ) ของขั้วใด ให้วัดโดยต่อเข้ากับขั้ว SHE ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่ได้ขึ้นอยู่กับตำแหน่งการต่อของเซลล์ด้วย ถ้าวางครึ่งเซลล์ของ SHE ไว้ทางซ้ายและวางครึ่งเซลล์ที่สนใจไว้ทางขวา ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานขั้วไฟฟ้าที่สนใจที่ได้จะเป็นค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (standard reduction potential,  $E^\circ_{\text{red}}$ ) ของครึ่งเซลล์ที่  $25^\circ\text{C}$  แต่ถ้าต่อขั้วของสารที่สนใจไว้ทางซ้ายและขั้ว SHE ทางขวามือ ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่วัดได้จะเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันมาตรฐาน (standard oxidation potential ;  $E^\circ_{\text{ox}}$ ) ของครึ่งเซลล์ที่  $25^\circ\text{C}$  ดังรูปที่ 7.3

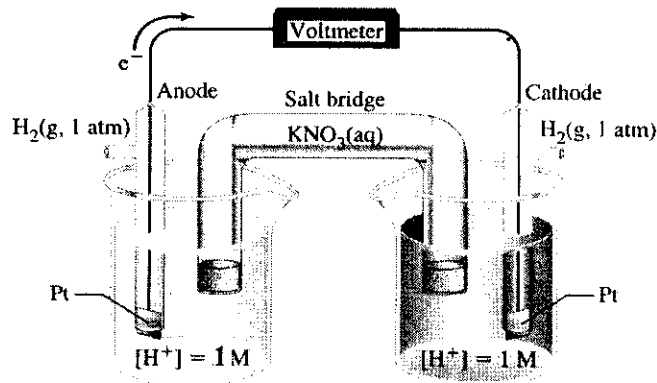


รูปที่ 7.3 เซลล์เคมีไฟฟ้าของ zinc-hydrogen

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น :  $2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

โดยที่ ความเข้มข้นของ Zn และ  $\text{H}^+$  เป็น 1.0 M เมื่อเราวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของ เซลล์นี้ จะได้ -0.763 โวลต์

สำหรับสัญลักษณ์ครึ่งเซลล์ของขั้วไฟฟ้า SHE ดังนี้



ที่แอโนดคือ  $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})$   $E^\circ = 0.0$  โวลต์

ที่แคโทด คือ  $\text{H}^+(\text{aq})|\text{H}_2(\text{g})|\text{Pt}$   $E^\circ = 0.0$  โวลต์

ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^\circ$ ) ของครึ่งเซลล์ใดๆ ที่มีความเข้มข้น 1M ที่ 25<sup>0</sup>ซ. เมื่อวัดเทียบกับ SHE แสดงในตารางที่ 7.1 ค่าศักย์ไฟฟารีดักชันครึ่งเซลล์มาตรฐาน

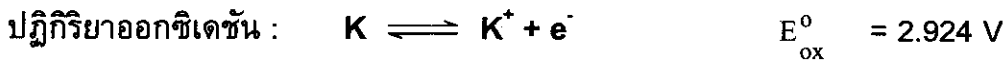


( $E^\circ_{red}$ ) และค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันครึ่งเซลล์มาตรฐาน ( $E^\circ_{ox}$ ) ของสารชนิดเดียว จะมีเครื่องหมายตรงกันข้าม

สารชนิดเดียวกัน

$$E^\circ_{red} = -E^\circ_{ox}$$

เช่น ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์รีดักชัน และออกซิเดชันมาตรฐานของโพแตสเซียม

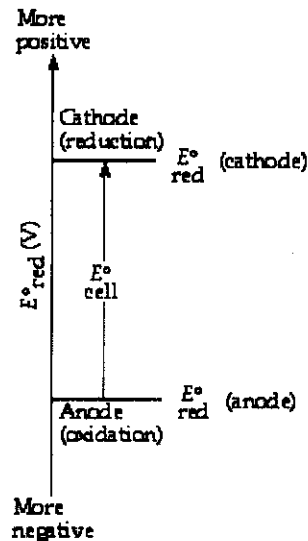


ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์ (Standard Potential of Cell,  $E^\circ_{cell}$ )

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{red}(\text{cathode}) - E^\circ_{red}(\text{anode}) \quad (6)$$

$E^\circ_{cathode}$  = ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์รีดักชันมาตรฐานของขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน

$E^\circ_{anode}$  = ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์รีดักชันมาตรฐานของขั้วที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน



ตารางที่ 7.1 ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน ( $E_{\text{red}}^{\circ}$ ) ของสารต่างๆ ที่  $25^{\circ}\text{C}$ 

Half-Reaction	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{Li}^{+}(\text{aq}) + e^{-} \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05
$\text{K}^{+}(\text{aq}) + e^{-} \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.90
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2.89
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87
$\text{Na}^{+}(\text{aq}) + e^{-} \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Be}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Be}(\text{s})$	-1.85
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3e^{-} \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.18
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3e^{-} \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.31
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.28
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.25
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.13
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + e^{-} \longrightarrow \text{Cu}^{+}(\text{aq})$	+0.15
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{AgCl}(\text{s}) + e^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$	+0.22
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} \longrightarrow 4\text{OH}^{-}(\text{aq})$	+0.40
$\text{I}_2(\text{s}) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{I}^{-}(\text{aq})$	+0.53
$\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^{-} \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^{-}(\text{aq})$	+0.59
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.68
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + e^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.85
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.92
$\text{NO}_3^{-}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 3e^{-} \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Br}^{-}(\text{aq})$	+1.07
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 4e^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^{+}(\text{aq}) + 6e^{-} \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$	+1.36
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3e^{-} \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.50
$\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 8\text{H}^{+}(\text{aq}) + 5e^{-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + e^{-} \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.61
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + e^{-} \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.82
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2.07
$\text{F}_2(\text{g}) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{F}^{-}(\text{aq})$	+2.87

Increasing strength as oxidizing agent

Increasing strength as reducing agent

\* For all half-reactions the concentration is 1 M for dissolved species and the pressure is 1 atm for gases.

ตัวอย่างเช่น เซลล์กัลวานิกของ  $\text{Zn(s)} | \text{ZnSO}_4(\text{aq}) || \text{CuSO}_4(\text{aq}) | \text{Cu(s)}$

กำหนด  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})(1\text{M}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn(s)} ; E_{\text{red}}^{\circ} = -0.76 \text{ V}$

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})(1\text{M}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)} ; E_{\text{red}}^{\circ} = +0.034 \text{ V}$

ปฏิกิริยาของเซลล์คือ  $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})(1\text{M}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq})(1\text{M}) + \text{Cu(s)}$

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cathode}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{anode}) \\ &= +0.34 - (-0.76) \\ &= 1.10 \quad \text{โวลต์} \end{aligned}$$

ในทางเทอร์โมไดนามิกส์พบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ (*spontaneous reaction*) ดังที่เกิดในเซลล์กัลวานิกมีค่าพลังงานอิสระกิบส์ ( $\Delta G$ , *Gibbs free energy*) เป็นลบที่อุณหภูมิและความดันคงที่ ที่สมดุล ค่าความต่างศักย์ที่วัดได้จากเซลล์จะเรียกว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าเซลล์กระแสศูนย์ (*zero-current cell potential*) หรือแรงเคลื่อนไฟฟ้า (*electromotive force*,  $E$  หรือ *emf*) ซึ่งจะมีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานอิสระ,  $\Delta G$  คือ

$$\Delta G = -nFE \quad (7)$$

โดยที่  $n$  เป็นปริมาณอิเล็กตรอน (โมล) ที่ถ่ายเทผ่านขั้วทั้งสอง

$F$  เป็นค่าคงที่ฟาราเดย์ (*faraday's constant*)

$$F = eN_A = 96,484 \text{ coulombs/mol (C/mol)}$$

$e$  เป็นประจุของอิเล็กตรอน มีหน่วยคูลอมบ์ (*Coulombs*,  $C$ )

$$1 \text{ coulomb} \times 1 \text{ โวลต์} = 1 \text{ จูล (Coulombs} \times \text{Volts} = \text{Joules)}$$

$N_A$  คือ เลขอวกาโดร ( $6.02 \times 10^{23}$ )

## สมการเนิสต์ (Nernst Equation)

ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ พลังงานอิสระของปฏิกิริยาภายในเซลล์จะได้

$$\Delta G_{\text{cell}} = \Delta G_{\text{cell}}^{\circ} + RT \ln Q \quad 8)$$

โดยที่  $\Delta G_{\text{cell}}$  เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของปฏิกิริยาภายในเซลล์

$\Delta G_{\text{cell}}^{\circ}$  เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐานของปฏิกิริยา

(Standard free-energy change) ซึ่ง  $\Delta G_{\text{cell}}^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ}$

Q เป็นโคเวเชียนปฏิกิริยาเทอร์โมไดนามิกส์ เปรียบเทียบกับค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant, K) ซึ่งจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและความดันก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยา โดยที่  $Q = K$  เมื่อระบบของปฏิกิริยาเคมีอยู่ในสภาวะสมดุล

R เป็นค่าคงที่ของก๊าซ (gas constant) =  $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

เมื่อ  $\Delta G_{\text{cell}} = -nFE_{\text{cell}}$  และ  $\Delta G_{\text{cell}}^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ}$  จะได้สมการดังนี้

$$-nFE_{\text{cell}} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ} + RT \ln Q \quad 9)$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad 10)$$

หรือ

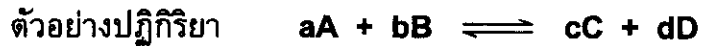
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \log Q \quad 11)$$

จากสมการ 11 คือ สมการเนิสต์ (Nernst equation)

เมื่อ R = ค่าคงที่ก๊าซ (gas constant,  $8.314 \text{ C V mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์, 298.15 K (ที่  $25^{\circ}\text{C}$ )

จะได้ 
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q \quad \text{ที่ } 25^{\circ}\text{C} \quad (12)$$



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (13)$$

ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์ที่อยู่ในสภาวะสมดุลจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ( $E_{\text{cell}}$ ) มีค่าเท่ากับศูนย์ ดังนั้นเราสามารถหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาจากสมการเนิสท์ (12) จะได้

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{0.0592}{n} \log K \quad (14)$$

ตัวอย่างในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า zinc-copper ที่ 298 K ความเข้มข้นของ  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Cu}^{2+}$  เป็น 2.00M และ 0.50M ตามลำดับ  $E_{\text{cell}}^{\circ}$  มีค่า 1.10V (ดังที่คำนวณไว้ก่อนหน้า) มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอน 2 ตัว ( $n = 2$ )



โคเวเชียนของปฏิกิริยานี้เป็น

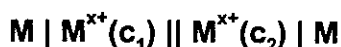
$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{2.00M}{0.50M} = 4.00$$

ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ( $E_{\text{cell}}$ )

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= 1.10V - \frac{0.0592V}{2} \log 4.00 \\ &= 1.08V \end{aligned}$$

**เซลล์ความเข้มข้น (concentration cell)**

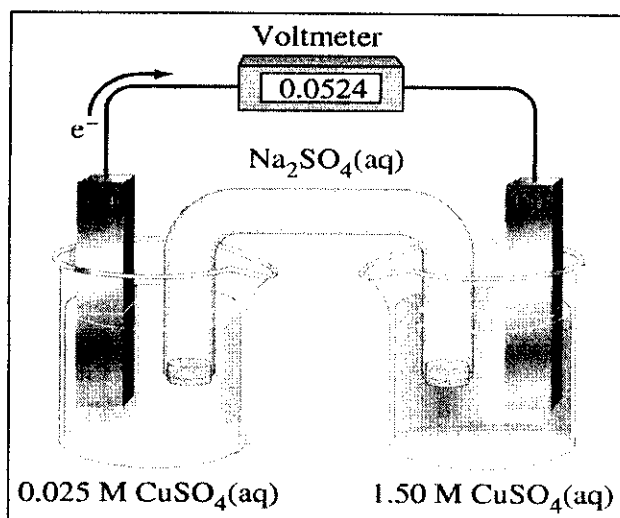
เซลล์ความเข้มข้นเป็นเซลล์กัลวานิกชนิดหนึ่งที่มีขั้ว (electrode component) ทั้งสองขั้วเป็นสารชนิดเดียวกัน แต่แตกต่างกันที่ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เท่านั้น ซึ่งเราสามารถเขียนสัญลักษณ์ทั่วๆไปได้



เมื่อ  $c_1$  และ  $c_2$  เป็นความเข้มข้นของสารละลาย  $M^{x+}$  โดยที่  $c_1 < c_2$

การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากครึ่งเซลล์ที่มีความเข้มข้นต่ำไปสู่ครึ่งเซลล์ที่มีความเข้มข้นสูง ดังตัวอย่างเช่น เซลล์ความเข้มข้นของคอปเปอร์

<http://cwx.prenhall.com>



รูปที่ 7.4 เซลล์ความเข้มข้นของคอปเปอร์

ในกรณีของเซลล์ความเข้มข้น ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์ ( $E^{\circ}_{cell}$ ) จะมีค่าเป็นศูนย์ เนื่องจากขั้วแอโนดและขั้วแคโทดเป็นชนิดเดียวกัน ดังนั้นจากสมการของเนิสท์ ในสมการที่ 12) จะได้

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{c_1}{c_2} \quad \text{ที่ } 25^{\circ}\text{C} \quad (15)$$

เนื่องจาก  $E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.0$

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{n} \log \frac{c_1}{c_2} \quad (16)$$

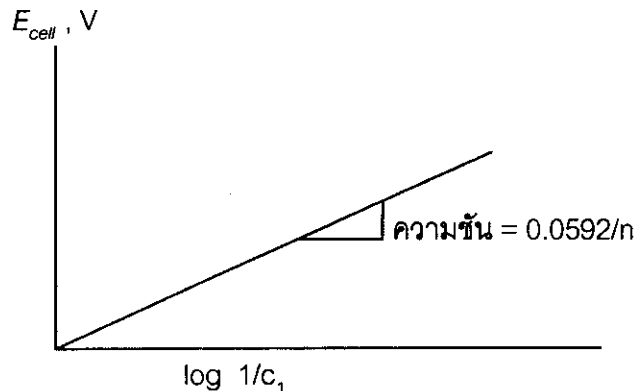
ถ้ากำหนดให้  $c_2 = 1.0\text{M}$  จะได้

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{n} \log \left(\frac{1}{c_1}\right)^{-1} \quad (17)$$

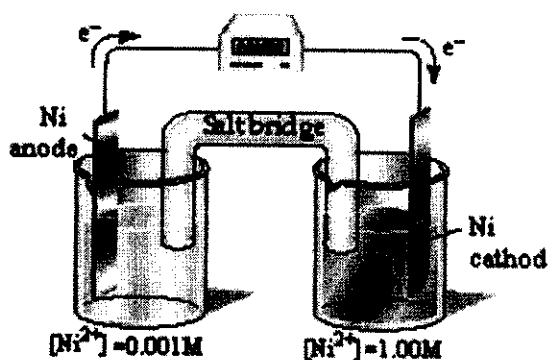
$$E_{\text{cell}} = \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{c_1} \quad (18)$$

เมื่อพลอตกราฟระหว่าง  $E_{\text{cell}}$  ที่วัดได้กับ  $\log \frac{1}{c_1}$  จะได้กราฟเส้นตรงที่มีค่า

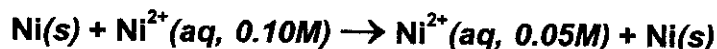
ความชัน (slope) =  $\frac{0.0592}{n}$  ตัดจุดกำเนิด



ตัวอย่างเช่น เซลล์ความเข้มข้นของนิกเกิล ที่มีความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{Ni}^{2+}$  ทางซ้ายของเซลล์เป็น  $0.05\text{M}$  และทางขวาเป็น  $0.10\text{M}$  (ที่อุณหภูมิ  $298\text{K}$ )



สมการปฏิกิริยา



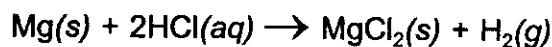
$$E_{cell} = -\frac{0.0592}{n} \log \frac{c_1}{c_2}$$

$$E_{cell} = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{0.05 M}{0.10 M}$$

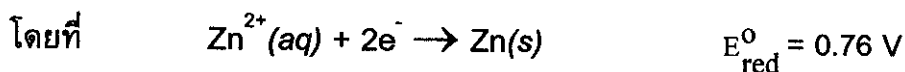
$$E_{cell} = 0.0089$$

### คำถามก่อนการทดลอง

1. จงเขียนสมการที่เกิดปฏิกิริยาที่แคโทด ของเซลล์กัลวานิกระหว่างโลหะแมกนีเซียมกับกรดไฮโดรคลอริก

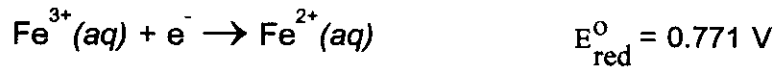


2. สมบัติที่สำคัญของสารที่ใช้ทำสะพานเกลือคืออะไร
3. จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังสมการรวม





4. จงเขียนสมการปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการต่อเซลล์เคมีไฟฟ้าของ



พร้อมคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

## อุปกรณ์และสารเคมี

1. บีกเกอร์ขนาด 50 มล.
2. กระดาษกรอง
3. โวลต์มิเตอร์
4. สารละลายคอปเปอร์ไนเตรทเข้มข้น 0.5M (0.5M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)
5. สารละลายซิงค์ไนเตรทเข้มข้น 0.5M (0.5M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)
3. สารละลายเลดไนเตรทเข้มข้น 0.5M (0.5M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)
4. แผ่นทองแดง ขนาด 1x10 ซม.
5. แผ่นสังกะสีขนาด 1x10 ซม.
6. แผ่นตะกั่ว ขนาด 1x10 ซม.
7. สารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต ความเข้มข้น 1.0, 0.1, 0.01, 0.001 และ 0.0001 M
8. สารละลายแอมโมเนียมไนเตรท (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)

## การใช้โวลต์มิเตอร์ ชนิดดิจิทัล

1. ต่อสายไฟเข้าที่ช่องเสียบด้านหลังของเครื่องโวลต์มิเตอร์
2. กดปุ่มเปิด (on/off) 1 ครั้ง
3. เปลี่ยนโหมดของเครื่องให้เป็นการวัดเป็นหน่วย mV (มิลลิโวลต์) ขึ้นที่หน้าจอ (กดที่ mode)
4. สายไฟที่ต่อกับขั้วของเซลล์เคมีไฟฟ้าจะมี 2 เส้น  
เส้นสีดำต่อทางด้านขั้วแคโทด (+) - เส้นสีแดงต่อทางด้านขั้วแอโนด (-)

## ข้อควรระวัง

1. เครื่องมือที่ใช้ต้องระมัดระวัง
2. แผ่นโลหะก่อนใช้ควรขัดให้สะอาดด้วยกระดาษทราย



## วิธีการทดลอง

### ตอนที่ 1 การวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ และความว่องไวของโลหะ

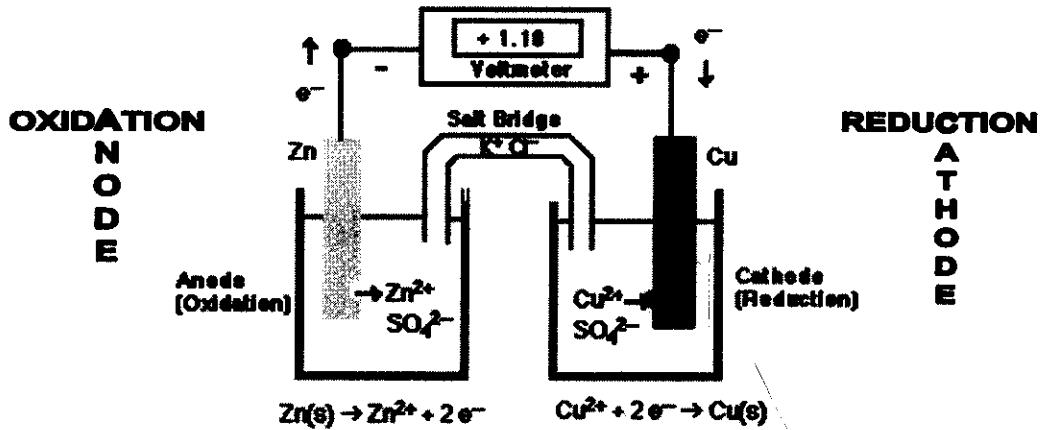
ศึกษาความว่องไวต่อปฏิกิริยาของโลหะบางชนิดต่อปฏิกิริยาว่าขั้วไฟฟ้าใดเป็นขั้วรีดิวซ์ที่แรงกว่ากัน และหาแรงเคลื่อนไฟฟ้า ( $E_{\text{cell}}$ ) ของเซลล์

#### วิธีการทดลอง

1. เตรียมสารละลายสะพานเกลือ โดยนำกระดาษกรองที่เตรียมไว้ให้จุ่มในสารละลายแอมโมเนียมไนเตรท ( $\text{NH}_4(\text{NO}_3)_2$ )
2. เตรียมครึ่งเซลล์  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$  โดยใช้  $0.5\text{M Zn}(\text{NO}_3)_2$  เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ บรรจุลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มล. ที่สะอาดและแห้ง จำนวน 20 มล. จุ่มแท่งโลหะสังกะสี (Zn) ลงในสารละลาย
3. เตรียมครึ่งเซลล์  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$  รินสารละลาย  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ในบีกเกอร์ขนาด 50 มล. ลงไป 20 มล. จุ่มแท่งโลหะทองแดง (Cu) ลงไปในสารละลาย
4. เตรียมครึ่งเซลล์  $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}$  รินสารละลาย  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ในบีกเกอร์ขนาด 50 มล. ลงไป 20 มล. จุ่มแท่งโลหะตะกั่ว (Pb) ลงไปในสารละลาย
5. ต่อครึ่งเซลล์เข้ากับโวลต์มิเตอร์ดังรูปที่ 7.5 ของเซลล์เคมีไฟฟ้า



6. วัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ครั้งที่ 1 ยกขั้วไฟฟ้าทั้งสองขึ้น แล้วจุ่มลงในสารละลายใหม่ วัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าอีกครั้ง บันทึกผลการทดลอง (ถ้าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่วัดได้เป็นลบแสดงว่าวางตำแหน่งของครึ่งเซลล์ผิด ให้สลับขั้วเซลล์ที่ต่อกับโวลต์มิเตอร์)



รูปที่ 7.5 การต่อเซลล์เคมีไฟฟ้า

7. เปิดตารางค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานครึ่งเซลล์ ( $E^0$ ) ของแต่ละครึ่งเซลล์ คำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์ ( $E^0_{cell}$ ) และหาค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ ( $E_{cell}$ ) จากสมการเนิสท์ ค่าที่ได้จะเป็นค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์จากทฤษฎี

8. เตรียมเซลล์เคมีไฟฟ้าของโลหะอื่นต่อไป

ตารางบันทึกผล

คู่ที่	ขั้วแอโนด	ขั้วแคโทด	แรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์( $E_{cell}$ ) mV			
			1	2	เฉลี่ย	จากทฤษฎี
1						
2						
3						

## เซลล์เคมีไฟฟ้า

---

### ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในคู่ที่ 1

ปฏิกิริยาที่แอโนด \_\_\_\_\_

ปฏิกิริยาที่แคโทด \_\_\_\_\_

ปฏิกิริยารวม \_\_\_\_\_

แผนผังของเซลล์เคมีไฟฟ้า \_\_\_\_\_

### ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในคู่ที่ 2

ปฏิกิริยาที่แอโนด \_\_\_\_\_

ปฏิกิริยาที่แคโทด \_\_\_\_\_

ปฏิกิริยารวม \_\_\_\_\_

แผนผังของเซลล์เคมีไฟฟ้า \_\_\_\_\_

### ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในคู่ที่ 3

ปฏิกิริยาที่แอโนด \_\_\_\_\_

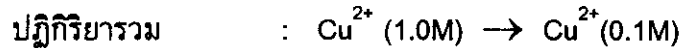
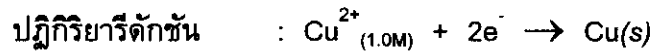
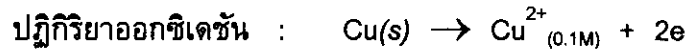
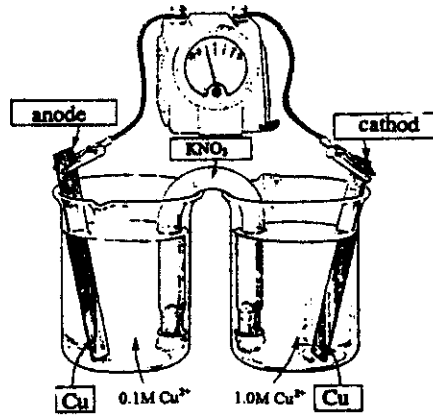
ปฏิกิริยาที่แคโทด \_\_\_\_\_

ปฏิกิริยารวม \_\_\_\_\_

แผนผังของเซลล์เคมีไฟฟ้า \_\_\_\_\_

## ตอนที่ 2 เซลล์ความเข้มข้น

ศึกษาเซลล์ความเข้มข้น ซึ่งอาศัยความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์ความเข้มข้น เซลล์ความเข้มข้นที่ใช้ศึกษาคือ เซลล์ความเข้มข้นของ  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$  โดยวางตำแหน่งของครึ่งเซลล์ที่มีความเข้มข้นมากไว้ทางขวามือ (เกิดปฏิกิริยารีดักชัน)



### วิธีทำการทดลอง

1. เตรียมเซลล์ที่จะวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าต่อไปนี้ และบันทึกผล โดยใช้กระดาษกรองที่ชุบ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  เป็นสะพานเกลือ

คู่อิ	ความเข้มข้นของ $\text{CuSO}_4$	
	ครึ่งเซลล์ที่ 1	ครึ่งเซลล์ที่ 2
1	1.0	1
2	0.1	1
3	0.01	1
4	0.001	1
5	0.0001	1

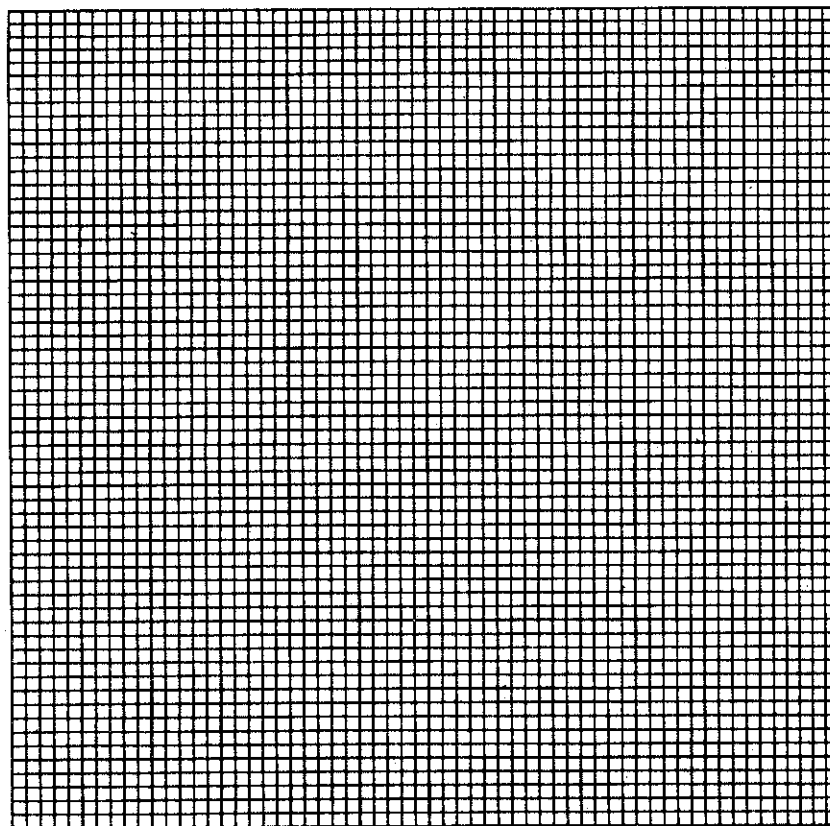
2. วัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์แต่ละคู่อิ และเปรียบเทียบกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้กับศักย์ไฟฟ้าที่คำนวณได้จากสมการที่ 8)

3. พล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่วัดได้ กับ  $\log 1/[\text{Cu}^{2+}]$  และหาจำนวนโมลอิเล็กตรอน

ตารางบันทึกผล

คู่ที่	ความเข้มข้นของ $\text{CuSO}_4$ , $[\text{Cu}^{2+}]$		$\log 1/[\text{Cu}^{2+}]$	$E_{\text{cell}}$ (mV)	
	ครึ่งเซลล์ที่ 1	ครึ่งเซลล์ที่ 2		ที่วัดได้	จากทฤษฎี
1	1	1			
2	0.1	1			
3	0.01	1			
4	0.001	1			
5	0.0001	1			

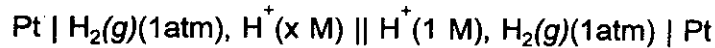
กราฟแสดงความสัมพันธ์ของแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่วัดได้กับ  $\log 1/[\text{Cu}^{2+}]$



ค่าจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทในปฏิกิริยานี้ คือ.....

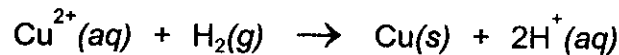
## ตอบคำถาม

1. จงแสดงวิธีการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จากทฤษฎี ในการทดลองตอนที่ 1 ของเซลล์เคมีไฟฟ้า  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$  กับ  $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}$
2. จากแผนภาพเซลล์ต่อไปนี้



จงเขียนครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน ครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน ปฏิกิริยารวม และสมการเนินสต์ ในรูปของพีเอช

3. กำหนดให้ปฏิกิริยาของเซลล์เคมีไฟฟ้านี้ คือ



มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เท่ากับ 0.48 โวลท์ ที่  $25^\circ\text{C}$  จงคำนวณหาค่า pH เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{Cu}(\text{II})$  ไอออน เท่ากับ 1.0 M ความดันของก๊าซไฮโดรเจน เท่ากับ 1 บรรยากาศ

4. จงแสดงวิธีการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จากทฤษฎี ในการทดลองตอนที่ 2 ของเซลล์ความเข้มข้นคู่ที่ 3

