

# บทที่ 10

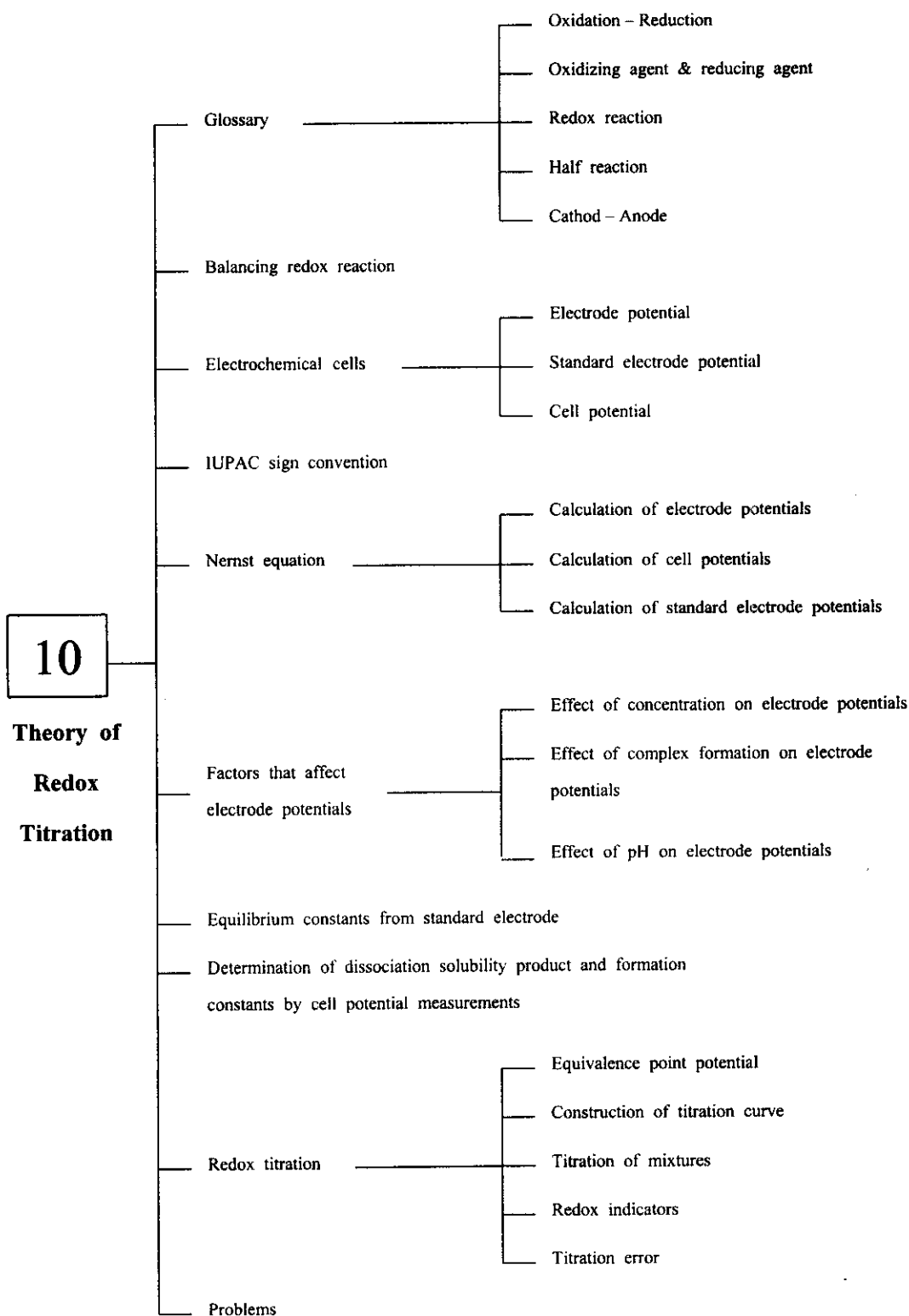
ทฤษฎีของการไทเทรตแบบ

เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์

**Theory of Redox Titration**



# เค้าโครงเรื่อง





## สาระสำคัญ

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน – รีดักชัน หรือปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox) สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการวัดปริมาตรได้คืออีกวิธีหนึ่ง และนอกจากนี้ยังเป็นพื้นฐานของการศึกษาทางเคมีไฟฟ้า (electrochemistry) ทั้งนี้เพราะในปฏิกิริยารีดอกซ์ มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้น เมื่อเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจะทำให้มีกระแสไฟฟ้า (electric current) เข้ามาเกี่ยวข้อง การใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ในการวิเคราะห์หาปริมาณใช้ได้กว้างขวางกว่าวิธีการอื่น ๆ เพราะธาตุ หรือสารประกอบทุกตัวสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ดังนั้นจึงมีการศึกษาค้นคว้า และวิจัยอีกมาก เพื่อคิดค้นหาวิธีการ และเทคนิคต่าง ๆ ที่เกี่ยวกับการใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ในการวิเคราะห์หาปริมาณ จนทำให้เกิดแขนงวิชาเคมีขึ้นใหม่ เรียกว่า การวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเคมี (electroanalytical chemistry) สำหรับการศึกษาในชั้นนี้เป็นการศึกษาทฤษฎีขั้นพื้นฐานของเคมีไฟฟ้า ซึ่งจะประกอบขึ้นสำหรับการศึกษาเกี่ยวกับการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเคมีของวิธีโพเทนชิโอเมตรี, คูลอมเมตรี, อิเล็กโตรกราวิเมตรี, โวลแทรมเมตรี และคอนดักโตเมตรี ในขั้นสูงต่อไป

ก่อนที่นักศึกษาจะได้เรียนรู้การไทเทรตแบบเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ นักศึกษาต้องมีความรู้เกี่ยวกับทฤษฎีต่าง ๆ ของปฏิกิริยารีดอกซ์ การคำนวณที่เกี่ยวข้องทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งจะได้อ่านถึงรายละเอียดเหล่านี้ไว้ก่อนขึ้นรายละเอียดของการไทเทรตแบบเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์

## วัตถุประสงค์

เมื่อศึกษาบทเรียนนี้จบแล้วควรทราบว่

1. ปฏิกิริยารีดอกซ์คืออะไร
2. ตัวออกซิไดส์ และตัวรีดิวซ์หมายถึงสารประเภทใด
3. การดุลสมการรีดอกซ์มีวิธีการอย่างไร
4. สมดุลของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์คืออะไร
5. เซลล์ไฟฟ้าเคมี ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ศักย์ขั้วไฟฟ้า ศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานมีความหมายอย่างไร
6. ข้อตกลงต่าง ๆ ทางเคมีไฟฟ้ามีอะไรบ้าง

7. สมการของเนินสท์ คืออะไร และความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานกับศักย์ขั้วไฟฟ้าเป็นอย่างไร
8. ทราบถึงอิทธิพลต่าง ๆ ที่มีต่อค่าศักย์ขั้วไฟฟ้า
9. วิธีการคำนวณต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับศักย์ขั้วไฟฟ้า
10. การสร้างไทเทรชันเคอร์ฟของการไทเทรตแบบเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ทำได้อย่างไร
11. การคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลทำอย่างไร
12. อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์มีอะไรบ้าง และมีวิธีการเลือกใช้อินดิเคเตอร์อย่างไร
13. วิธีการคำนวณความผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์

## แบบทดสอบก่อนเรียน บทที่ 10

1. จงบอกความหมายของคำต่อไปนี้

Oxidation                      Oxidizing agent

Reduction                      Reducing agent

Cathod                          Anode

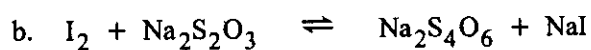
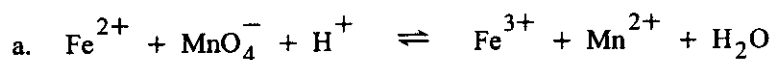
.....

.....

.....

.....

2. จงดุลสมการรีดอกซ์ต่อไปนี้



.....

.....

3. ท่านเข้าใจเซลล์ไฟฟ้าเคมีว่าอย่างไร จงอธิบาย

.....

.....

4. Galvanic cell และ Electrolytic cell ต่างกันอย่างไร

.....

.....

5. ศักย์ขั้วไฟฟ้า (Electrode potential) คืออะไร

.....

.....

6. ศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน (Standard electrode potential) คืออะไร

.....  
.....

7. การคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ควรใช้สมการใด

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cathode}} + E_{\text{anode}}$$

.....  
.....

8. การเขียนสัญลักษณ์แทนความหมายของเซลล์ไฟฟ้าเคมีเขียนอย่างไร

.....  
.....

9. สมการของเนิร์นสต์คือสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอะไร มีสูตรอย่างไร

.....  
.....

10. จงคำนวณหาค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าของทองแดงที่จุ่มอยู่ในสารละลายของทองแดงที่เข้มข้น 0.080 M

.....  
.....

11. สิ่งที่ผลกระทบต่อค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าได้แก่อะไรบ้าง

.....  
.....

12. ค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์อย่างไร

.....  
.....

13. เคอร์ฟของการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์สร้างได้อย่างไร

.....  
.....



14. ศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรตที่เกิดขึ้นในอัตราส่วน 1 : 1 มีค่าเท่ากับเท่าไร

.....  
.....

15. อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์ แบ่งเป็นกี่ชนิด ได้แก่อะไรบ้าง

.....  
.....

16. จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่เกิดจากการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 N  $\text{Fe}^{2+}$  ในสารละลาย 1 F  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ด้วย 0.0100 N  $\text{Ce}^{4+}$  ณ จุดที่เติม  $\text{Ce}^{4+}$  ไปเท่ากับ 20.0 ลบ.ซม.

.....  
.....



# ทฤษฎีของการไทเทรตแบบเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์

## Theory of Redox Titration

### 1. อภิธานศัพท์ (Glossary)

มีศัพท์เฉพาะที่ใช้ในเคมีไฟฟ้าหลายคำที่นักศึกษาต้องทราบความหมายของคำนั้น ๆ จึงจะทำให้สามารถเข้าใจเนื้อหาของบทเรียนนี้ได้ จึงขอยกมากล่าวไว้ก่อนดังนี้

#### ออกซิเดชัน (Oxidation)

หมายถึงปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน เช่น



#### รีดักชัน (Reduction)

หมายถึงปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน



#### ตัวออกซิไดส์ (Oxidizing agent)

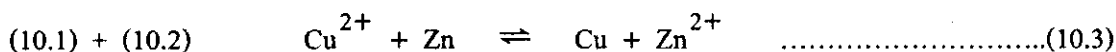
หมายถึง สารที่สามารถรับอิเล็กตรอนได้ จากปฏิกิริยา (10.1) ตัวออกซิไดส์คือ  $\text{Zn}^{2+}$   
ปฏิกิริยา (10.2) ตัวออกซิไดส์คือ  $\text{Cu}^{2+}$

#### ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent)

หมายถึง สารที่สามารถให้อิเล็กตรอนได้ จากปฏิกิริยา (10.1) ตัวรีดิวซ์คือ Zn  
ปฏิกิริยา (10.2) ตัวรีดิวซ์คือ Cu

### ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction)

เมื่อรวมปฏิกิริยาออกซิเดชันกับรีดักชันเข้าด้วยกัน จะได้ปฏิกิริยารีดอกซ์



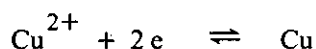
จากปฏิกิริยา (10.3) แสดงว่า  $\text{Cu}^{2+}$  เป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงกว่า  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Zn}$  เป็นตัวรีดิวส์ที่แรงกว่า  $\text{Cu}$

### ครึ่งปฏิกิริยา (Half reaction)

การเขียนปฏิกิริยารีดอกซ์แยกออกจากกันเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันตามสมการที่ 10.1 และ 10.2 นั้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแต่ละส่วนนี้เรียกว่า ครึ่งปฏิกิริยา

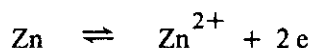
#### แคโทด (Cathode)

หมายถึง ขั้วเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน



#### แอโนด (Anode)

หมายถึง ขั้วเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน



## 2. การทำสมการรีดอกซ์ให้สมดุล (Balancing redox reactions)

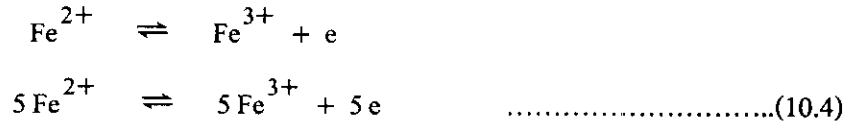
วิธีการดุลสมการรีดอกซ์มีหลายวิธี วิธีที่นิยมใช้และมีประโยชน์มากกว่าวิธีอื่น ๆ คือวิธีการของครึ่งปฏิกิริยา (half reaction method) วิธีการนี้ต้องแบ่งปฏิกิริยาเป็น 2 ส่วน คือส่วนที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และส่วนที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน แล้วปฏิบัติตามขั้นตอนดังนี้

1. เขียนครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดออกซิเดชัน และทำสมการให้สมดุล
2. เขียนครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดรีดักชัน และทำสมการให้สมดุล
3. นำตัวเลขลงตัวน้อย ๆ คูณสมการทั้งสองจนได้จำนวนอิเล็กตรอนของทั้งสองปฏิกิริยา

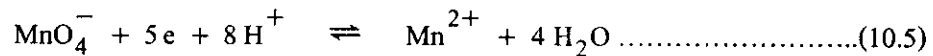
เท่ากัน

#### 4. รวมครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองเข้าด้วยกัน

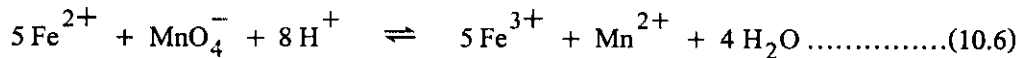
ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็ก



รวมกับครึ่งปฏิกิริยารีดักชันของแมงกานีส



สมการออกซิเดชันของ Fe (II) จำเป็นต้องเอา 5 คูณตลอด เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับของปฏิกิริยารีดักชัน แล้วจึงนำทั้งสองสมการมารวมกัน



ในการทำครึ่งปฏิกิริยาให้สมดุล โดยไม่จำเป็นต้องมีความรู้เกี่ยวกับค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ของสารสามารถทำได้โดยมีกฎเกณฑ์ดังนี้คือ

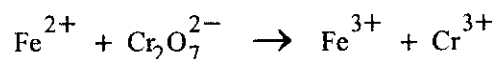
1. เขียนชื่อสารที่มีอยู่ในสารละลายในรูปไอออนนั้นถ้าเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ และเขียนในรูปของโมเลกุล ถ้าเป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน สัญลักษณ์ที่แสดงประจุหมายถึงไอออนของสาร ที่ไม่แสดงประจุหมายถึงธาตุ เช่น  $\text{Zn}^{2+}$  หมายถึงไอออนของโลหะสังกะสี แต่ถ้าเขียน Zn หมายถึงอะตอมของธาตุสังกะสี และ  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  หมายถึงไดโครเมตไอออน แต่ถ้าเขียนเป็น  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  หมายถึงสูตรโมเลกุลของโครเมียมเฮปทอกไซด์ ดังนั้นการเขียนสัญลักษณ์ต่าง ๆ ลงในครึ่งปฏิกิริยาต้องให้ตรงกับความจริงที่มีอยู่ในสารละลายว่าเป็นไอออน หรือธาตุหรือโมเลกุลของสาร โดยในตอนเริ่มต้นให้เขียนไอออนหรือธาตุหรือโมเลกุลของสารที่เป็นตัวเปลี่ยนเลขออกซิเดชันลงไปในครึ่งปฏิกิริยาก่อน
2. ทำจำนวนอะตอมของธาตุที่เปลี่ยนเลขออกซิเดชันในสมการให้สมดุล
3. การทำให้จำนวนออกซิเจนสมดุลในครึ่งปฏิกิริยา ทำได้โดยการเติมโมเลกุลของน้ำลงไปข้างใดข้างหนึ่งของครึ่งปฏิกิริยา
4. การทำให้จำนวนไฮโดรเจนในครึ่งปฏิกิริยาสมดุล ทำได้โดยเติมจำนวนโปรตอน ( $\text{H}^+$ ) ลงในข้างใดข้างหนึ่งของครึ่งปฏิกิริยา ถ้าสารละลายเป็นเบสให้เติมไฮดรอกไซด์ไอออน

$[\text{OH}^-]$  ลงในข้างใดข้างหนึ่งของปฏิกิริยา ซึ่งจะทำให้เกิดการสะเทินขึ้นกับโปรตอนได้โมเลกุลของน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ทำให้ในปฏิกิริยาต้องเขียนโมเลกุลของน้ำเพิ่มขึ้น หรือลดลงได้ในการทำให้สมการสมดุล

5. การทำให้ประจุสมดุล ทำได้โดยการเติมจำนวนอิเล็กตรอน ( $e$ ) ลงในข้างใดข้างหนึ่งของปฏิกิริยา

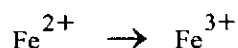
หลังจากที่ทำให้ครึ่งปฏิกิริยาสมดุลแล้ว คูณด้วยจำนวนตัวเลขลงตัวน้อย ๆ เพื่อให้แต่ละครึ่งปฏิกิริยามีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน แล้วนำมาบวกกัน จะพบว่ามีส่วนตัวอื่น ๆ ที่ไม่เกี่ยวข้องกับตัวที่เกิดปฏิกิริยาปรากฏอยู่ข้างใดข้างหนึ่งของปฏิกิริยาได้ เช่น  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  เป็นต้น

ตัวอย่างที่ 10.1 จงทำสมการที่เกิดปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{Fe}^{2+}$  กับ  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ในสารละลายที่เป็นกรดให้สมดุล



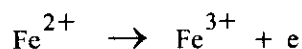
วิธีทำ *ดุลสมการของครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดออกซิเดชัน*

1. ทำให้อะตอมสมดุล



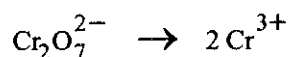
ปฏิกิริยานี้ไม่มีออกซิเจน และไฮโดรเจนเข้ามาเกี่ยวข้อง

2. ทำประจุของสมการให้สมดุล

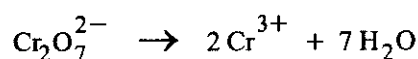


*ดุลสมการของครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดรีดักชัน*

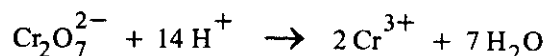
1. ทำให้อะตอมที่เกิดปฏิกิริยาสมดุล



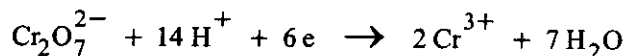
2. ทำให้จำนวนออกซิเจนสมดุลโดยการเติมน้ำ เพราะว่าทางซ้ายมีออกซิเจน 7 ตัว ทางขวามือ จึงต้องเติม  $7\text{H}_2\text{O}$



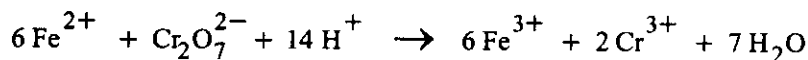
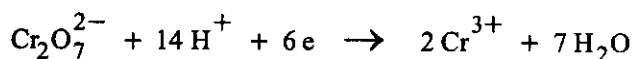
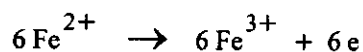
3. ทำให้จำนวนไฮโดรเจนสมดุลโดยการเติม  $H^+$  เพราะว่ามีไฮโดรเจน 14 ตัวทางขวามือ ดังนั้นต้องเติม  $14 H^+$  ทางซ้ายมือ



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

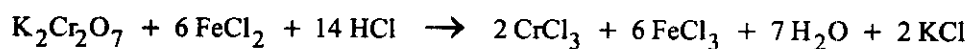
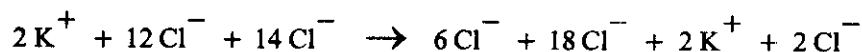
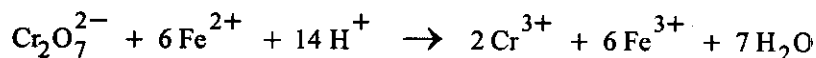


ต้องทำให้ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดออกซิเดชัน และรีดักชันมีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน ดังนั้นครึ่งปฏิกิริยาของออกซิเดชันต้องคูณด้วย 6 แล้วจึงนำครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองมาบวกกัน

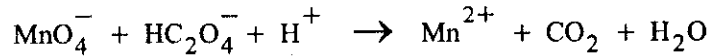


ควรมีการเช็คว่าสมการถูกต้องหรือไม่ โดยดูว่าจำนวนของ Fe, Cr, O, H และประจุทั้งสองข้างเท่ากัน

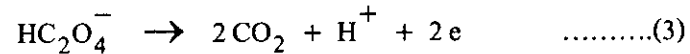
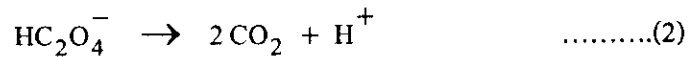
ถ้าต้องการเขียนปฏิกิริยาในรูปของโมเลกุลของสารประกอบที่ทำปฏิกิริยากัน สามารถเขียนได้ดังนี้



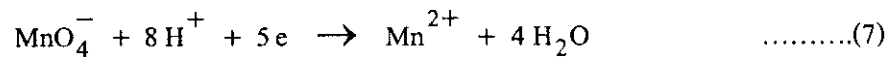
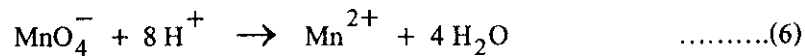
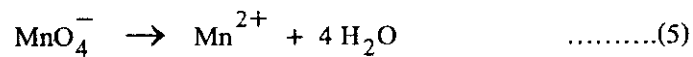
ตัวอย่างที่ 10.2 จงดุลสมการของการไทเทรตแคลเซียมออกซาเลตด้วยเปอร์แมงกานेट วิธีการวิเคราะห์ทำโดยนำแคลเซียมออกซาเลตมาละลายในกรดซัลฟิวริกและต้ม ก่อนนำมาไทเทรตกับเปอร์แมงกานेट ออกซาเลตที่ถูกไทเทรตจะอยู่ในรูปของไบออกซาเลต ( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ) เพราะว่าสารละลายเป็นกรด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อยังไม่ได้ทำให้สมดุลคือ



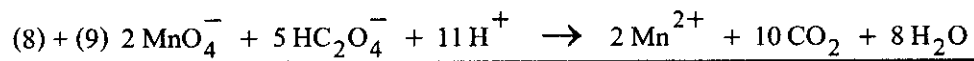
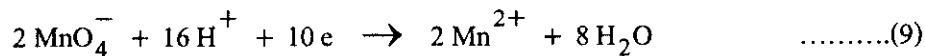
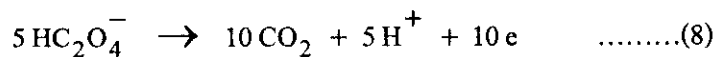
วิธีทำ      ดุลสมการออกซิเดชัน



ดุลสมการรีดักชัน

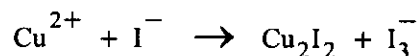


ก่อนที่จะนำครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองมาบวกกัน ต้องทำให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากันก่อน นั่นคือ นำสมการ (3)  $\times$  5 และ (7)  $\times$  2

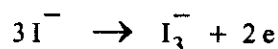
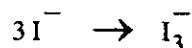




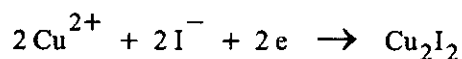
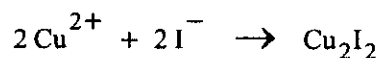
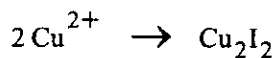
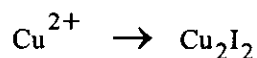
ตัวอย่างที่ 10.3 จงทำปฏิกิริยาระหว่างคิวปริคไอออน กับไอโอไดค์ไอออนให้สมดุล ผลที่ได้ของปฏิกิริยาคือ ไตรไอโอไดค์ และคิวปริสไอโอไดค์



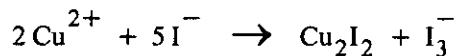
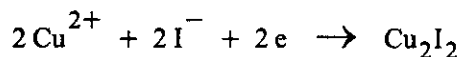
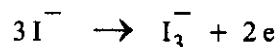
วิธีทำ                      ดุลสมการออกซิเดชัน



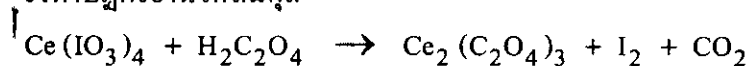
ดุลสมการรีดักชัน



รวมสมการออกซิเดชันกับรีดักชัน

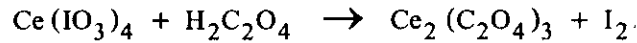


ตัวอย่างที่ 10.4 จงทำปฏิกิริยานี้ให้สมดุล

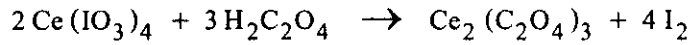


วิธีทำ                      ในปฏิกิริยาแสดงว่า ทั้ง Ce และ I ถูกรีดิวซ์ (จาก +4 → +3 และ +5 → 0 ตามลำดับ) โดยที่ H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ถูกออกซิไดส์ไปเป็น CO<sub>2</sub> (จาก +3 → +4) ในปฏิกิริยานี้ จำเป็นต้องทราบว่ากรดออกซาลิกส่วนหนึ่งถูกออกซิไดส์แต่อีกส่วนหนึ่งไม่ถูกออกซิไดส์ ส่วนที่ไม่ถูกออกซิไดส์จะทำปฏิกิริยากับ Ce(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

เขียนครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดรีดักชัน

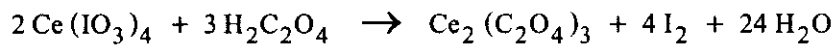


1. ทำอะตอมของ Ce และ I ให้สมดุล



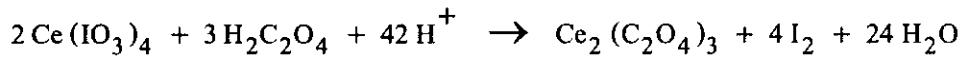
2. ทำออกซิเจนให้สมดุล จะเห็นได้ว่าข้างซ้ายมี 36O แต่ข้างขวามี 12O

∴ ให้เติม 24 H<sub>2</sub>O ทางขวามือ

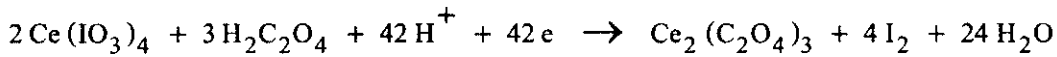


3. ทำไฮโดรเจนให้สมดุล จะเห็นได้ว่าข้างซ้ายมี 6 H แต่ข้างขวามี 48 H

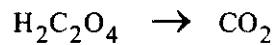
∴ ให้เติม 42 H<sup>+</sup> ทางซ้ายมือ



4. ทำให้ประจุสมดุล โดยเติม 42 e ทางซ้ายมือ



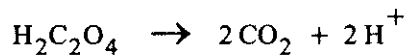
เขียนครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดออกซิเดชัน



1. ทำให้อะตอมของ C สมดุล

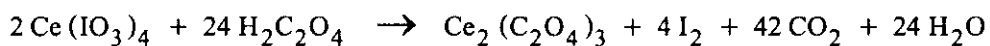
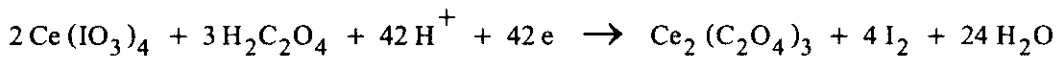
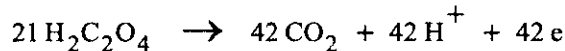


2. ทำไฮโดรเจนสมดุล



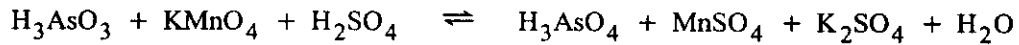
3. ทำให้ประจุสมดุล  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$

คูณสมการด้วย 21 เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับปฏิกิริยารีดักชัน



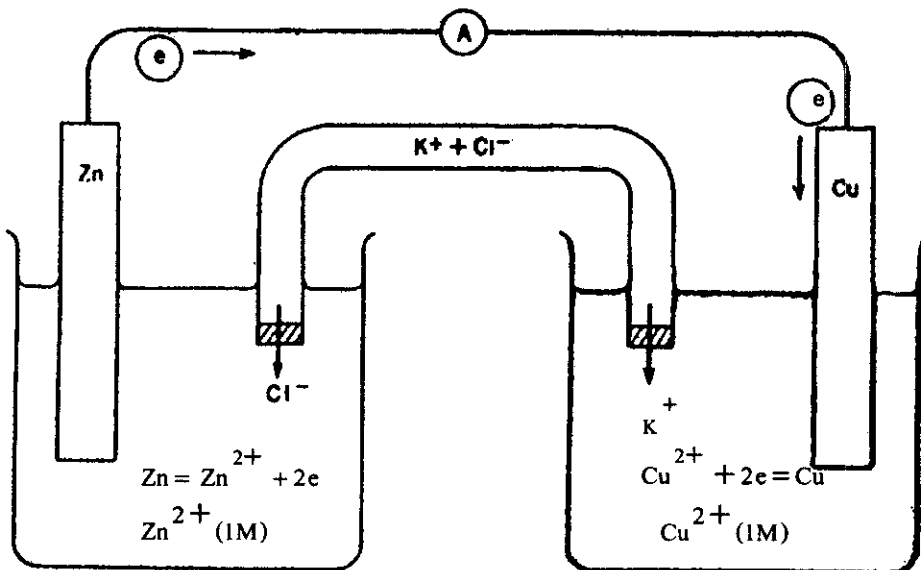
### กิจกรรมที่ 10.1

ให้นักศึกษาเขียนขั้นตอนการทำสมการรีดอกซ์ให้สมดุล แล้วทดลองดุลสมการ



### 3. เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Cells)

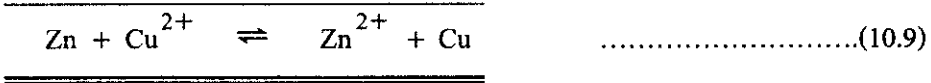
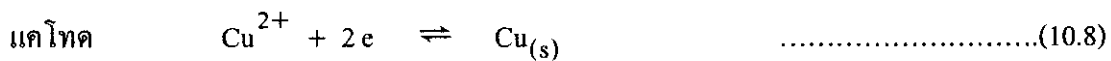
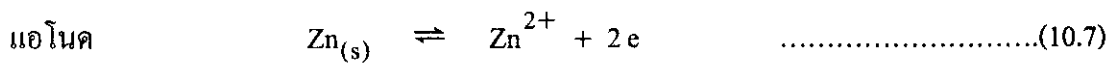
ถ้านำสารละลาย 2 ชนิดเข้าทำปฏิกิริยากัน โดยที่มีสารตัวหนึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ อีกตัวหนึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ ภายในสารละลายที่สารสองตัวนั้นทำปฏิกิริยากัน จะเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ถ้าสารละลายที่ทำปฏิกิริยากันไม่มีสี และผลที่เกิดขึ้นก็เป็นสารที่ไม่มีสี จะไม่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้ แต่ถ้านำสารละลายนั้นมาประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยทำให้ครบวงจรดังแสดงในรูปที่ 10.1 จะพบว่ามีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านกัลวานอมิเตอร์ที่เราสามารถมองเห็นและอ่านค่าได้



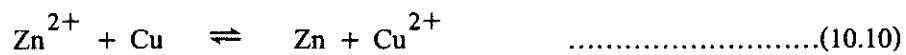
รูปที่ 10.1 กัลวานิกเซลล์ (Galvanic cell)

ส่วนประกอบตามรูปที่ 10.1 นี้เรียกว่าเซลล์ (cell) ซึ่งประกอบด้วยครึ่งเซลล์ (half cell) ของ Zn และครึ่งเซลล์ของ Cu เชื่อมกันด้วยสะพานเกลือ (salt bridge) ขั้ว (electrode) ที่จุ่มอยู่ในสารละลาย Zn เรียกว่าแอโนด (anode) เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ขั้วที่จุ่มอยู่ในสารละลาย Cu เรียกว่า แคโทด (cathode) เนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

สำหรับเซลล์ไฟฟ้าเคมี เมื่อต่อครบวงจรแล้ว สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์และให้พลังงานไฟฟ้า (electric energy) หรือกระแสไฟฟ้าขึ้นเองได้เรียกเซลล์ชนิดนี้ว่า กัลวานิกเซลล์ หรือ โวลตาอิกเซลล์ (galvanic cell หรือ voltaic cell) ถ้าเป็นเซลล์ที่ต้องการพลังงานไฟฟ้าจากภายนอก จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้นได้ เรียกเซลล์ชนิดนี้ว่า อิเล็กโทรไลติกเซลล์ (electrolytic cell) ดังตัวอย่างเซลล์ในรูป 10.1 คือกัลวานิกเซลล์ ปฏิกิริยาที่เกิดภายในเซลล์เขียนได้ดังนี้



แต่ถ้าต้องการให้ปฏิกิริยาเกิดในทางตรงกันข้าม คือ



จะต้องสร้างเซลล์โดยใช้ขั้ว Zn เป็นแคโทด และขั้ว Cu ใช้เป็นแอโนดแล้วให้พลังงานภายนอกแก่เซลล์ จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยานี้ได้ ซึ่งเซลล์ชนิดนี้เรียกว่า อิเล็กโทรไลติกเซลล์

กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นและไหลไปตามเส้นลวด สามารถนำไปใช้เป็นประโยชน์ได้ เช่น ทำให้เกิดความร้อน หรือทำให้เกิดความเย็นภายในบ้าน หรือทำให้เกิดแสงสว่าง หรือใช้เป็นพลังงานต่าง ๆ ในโรงงานอุตสาหกรรม

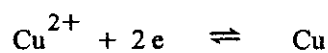
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดและแอโนดมีได้หลายชนิดแล้วแต่ชนิดของสารที่มีอยู่ที่ขั้ว

**1) ปฏิกิริยาบางชนิดที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด (Some typical cathodic reaction)**

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดในเซลล์ไฟฟ้าเคมี สามารถเกิดได้หลายแบบดังนี้คือ

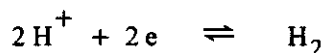
ก) เกิดการเกาะของโลหะที่ผิวของขั้วโดยไอออนของโลหะที่อยู่ในสารละลายจะถูก

รีดิวซ์กลายเป็นโลหะที่สามารถเกาะที่ขั้ว เช่น

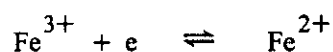




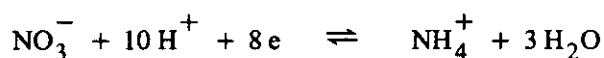
ข) เกิดแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้ว ถ้าสารละลายมีความเป็นกรด และไม่มีไอออนอื่นที่สามารถถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่า  $\text{H}^+$  ทำให้  $\text{H}^+$  ที่มีอยู่ในสารละลายถูกรีดิวซ์เป็นแก๊ส  $\text{H}_2$



ค) เกิดการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของไอออนที่มีอยู่ในสารละลายได้ไอออนที่มีเลขออกซิเดชันต่ำลง เช่น



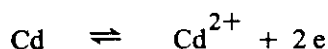
ง) เกิดแอมโมเนียมไอออนขึ้น ถ้าในสารละลายมี  $\text{NO}_3^-$  และมีความเป็นกรด



## 2) ปฏิกริยาบางชนิดที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด (Some common anodic reaction)

ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดในเซลล์ไฟฟ้าเคมีเกิดได้หลายแบบดังนี้คือ

ก) เกิดการออกซิไดส์โลหะที่ใช้เป็นขั้ว ทำให้เกิดเป็นไอออนของโลหะขึ้น ในกรณีเช่นนี้ ขั้วที่จะใช้ถูกดักกร่อนไปเรื่อยๆ เช่น



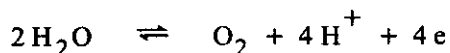
ข) เกิดการออกซิไดส์ไฮไลด์ไอออนที่มีอยู่ในสารละลาย ถ้าโลหะที่ใช้ทำขั้วเป็นโลหะเฉื่อย (inert metal)



ค) เกิดการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของไอออนทำให้มีเลขออกซิเดชันสูงขึ้น เช่น



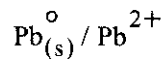
ง) เกิดแก๊สออกซิเจนโดยที่น้ำสามารถถูกออกซิไดส์ได้ที่ขั้ว



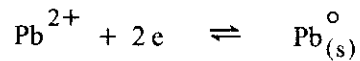
### 3.1 ศักย์ขั้วไฟฟ้า (Electrode potential, E)

เซลล์ไฟฟ้าเคมีประกอบด้วยขั้ว 2 ชนิด คือขั้วแอโนดและขั้วแคโทดตั้งได้กล่าวมาแล้ว ซึ่งขั้วทั้งสองต้องมีศักย์ขั้วไฟฟ้าต่างกันจึงจะเกิดกระแสขึ้นได้ ก่อนที่จะทราบว่าศักย์ขั้วไฟฟ้าคืออะไร ต้องทราบความหมายของขั้ว (electrode) ก่อน ซึ่งมีความหมายได้ 2 แบบ คือ

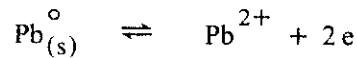
ก) หมายถึงโลหะที่สามารถนำไฟฟ้าได้ และจุ่มอยู่ในสารละลายที่มีไอออนของโลหะนั้นอยู่ ตัวอย่างเช่น โลหะของตะกั่ว (Pb) จุ่มอยู่ในสารละลายที่ประกอบด้วยเกลือของตะกั่วที่ละลายได้



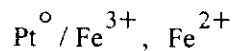
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว ถ้าเขียนอยู่ในรูปของปฏิกิริยารีดักชัน คือ



ถ้าเขียนอยู่ในรูปของปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือ

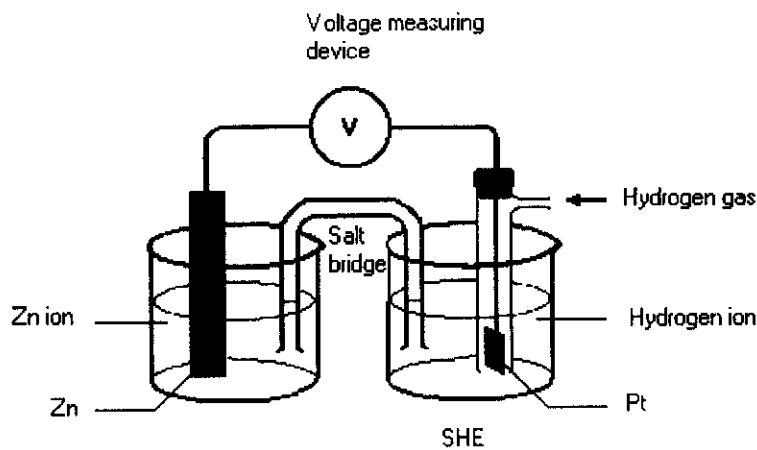


ข) หมายถึงโลหะเฉื่อย เช่น Pt ที่จุ่มอยู่ในสารละลายของกลุ่มของไอออนที่จะเกิดออกซิเดชันและรีดักชัน ตัวอย่างใช้ลวดแพลทินัมจุ่มในสารละลายที่ประกอบด้วยเฟอร์ริกและเฟอร์รัสไอออน



ในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ค่าที่ได้จากการวัดเป็นค่าความต่างศักย์ของขั้วทั้งสองของเซลล์ ถ้าเราสามารถหาศักย์ขั้วไฟฟ้าได้ ก็จะทำให้สามารถหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้เช่นกัน ศักย์ขั้วไฟฟ้าจะมีค่าเท่าไรนั้นขึ้นอยู่กับความสามารถของการเกิดออกซิเดชัน และรีดักชันที่ขั้วนั้น ซึ่งมีหน่วยเป็นโวลต์ (volt) โดยปกติไม่สามารถวัดความสามารถของขั้วในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันได้โดยตรง ต้องมีขั้วมาตรฐานมาเปรียบเทียบ เราจะบอกได้แต่เพียงว่าขั้วนั้นมีความสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี หรือเลวกว่าขั้วมาตรฐานอยู่ที่โวลต์ ไม่สามารถบอกได้ว่าขั้วนั้นมีค่าศักย์ที่แท้จริงกี่โวลต์ ดังนั้นจึงได้ตกลงกันและตั้งเป็นกฎที่ยอมรับและใช้กันทั่วโลกว่าขั้วที่เกิดจากการรีดิวซ์โปรตอน ( $\text{H}^+$ ) ไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน ( $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ ) ที่สภาวะมาตรฐาน (Standard State) ที่มีความเข้มข้นของโปรตอน 1 หน่วยแอกติวิตี และความดันแก๊สไฮโดรเจน 1 บรรยากาศที่อุณหภูมิ  $25^{\circ}\text{C}$  ให้มีค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 0.00 V ซึ่งเรียกว่าขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (standard hydrogen electrode, SHE) ดังนั้นถ้าต้องการหาศักย์ขั้วไฟฟ้าของขั้วชนิดอื่น ๆ สามารถ

ทำได้ โดยนำ ขั้วชนิดนั้นมาประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีคู่กับขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน โดยใช้ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจนเป็นแอโนดและขั้วที่ต้องการวัดเป็นแคโทด ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้คือศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่ต้องการวัดนั่นเอง ถ้าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเป็นบวก แสดงว่าสารนั้นเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงกว่าโปรตอน ( $H^+$ ) ถ้าค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้เป็นลบ แสดงว่าสารนั้นเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงกว่าโปรตอน ( $H^+$ ) เช่น ถ้าต้องการหาศักย์ขั้วไฟฟ้า Zn ทำได้โดยใช้ขั้ว Zn เป็นแอโนด และขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (SHE) เป็นแคโทดต่อเซลล์ไฟฟ้าให้ครบวงจร ดังแสดงในรูปที่ 10.2 ปรากฏว่าค่าความต่างศักย์ของเซลล์ที่วัดได้มีค่าเท่ากับ  $+0.76\text{ V}$  แสดงว่าขั้วของ Zn มีศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ  $-0.76\text{ V}$  ( $E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$ ) หรือครึ่งปฏิกิริยา  $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$  มีค่า  $E = -0.76\text{ V}$  แสดงว่า  $Zn^{2+}$  เป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงกว่า  $H^+$  แต่ถ้าต่อเซลล์ไฟฟ้ากลับกันคือให้ขั้ว Zn เป็นแคโทด และขั้วไฮโดรเจนเป็นแอโนด ค่าความต่างศักย์ของเซลล์ที่วัดได้เท่ากับ  $-0.76$  ซึ่งก็คือค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว Zn นั่นเอง สามารถอธิบายความหมายได้แบบเดียวกัน แต่โดยปกติแล้วจะพยายามต่อเซลล์ไฟฟ้าให้วัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เป็นค่า  $+$  หรือเป็นกัลวานิกเซลล์ นั่นคือในการวัดศักย์ขั้วไฟฟ้าที่เป็นตัวออกซิไดส์ที่ต่ำกว่า  $H^+$  จะใช้ SHE เป็นแอโนด ถ้าวัดขั้วที่เป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงกว่า  $H^+$  จะใช้ SHE เป็นแคโทด

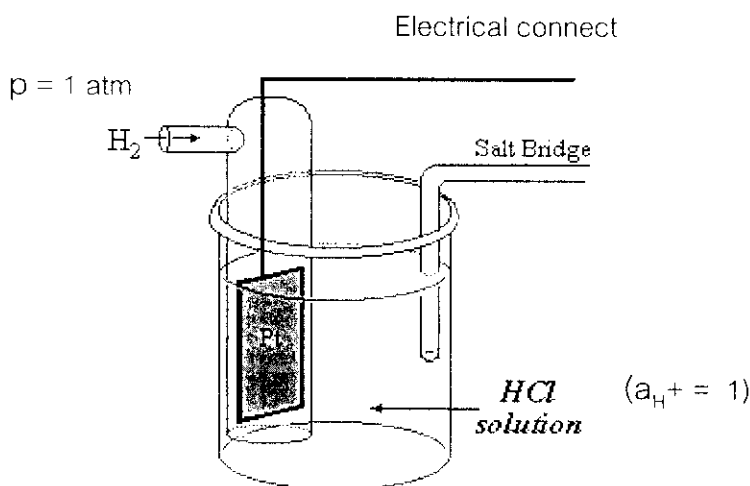


รูปที่ 10.2 แผนผังแสดงการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว Zn โดยเทียบกับ SHE

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

### 3.2 ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (Standard hydrogen electrode, SHE)

SHE จะถูกนำมาใช้เป็นขั้วอ้างอิง (reference electrode) มากที่สุด โดยเฉพาะในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ เพราะศักย์ไฟฟ้าของ SHE มีค่า = 0.00 V ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ก็คือค่าศักย์ไฟฟ้าอีกอันหนึ่งที่นำมาวัดคู่กับ SHE นั่นเอง ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ส่วนประกอบของขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (SHE) ประกอบด้วยแผ่นแพลทินัม ซึ่งฉาบด้วยโลหะอะมอร์ฟัสแพลทินัม (platinum black) ที่สามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจนได้ โดยจุ่มอยู่ในสารละลายภายใต้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนที่คงที่ 1 บรรยากาศ และสารละลายมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ 1 หน่วยแอกติวิตี ณ อุณหภูมิ  $25^{\circ}\text{C}$  ดังแสดงในรูปที่ 10.3 ค่าศักย์ไฟฟ้านี้เป็นที่ยอมรับโดยทั่วไปมีค่าเท่ากับ 0.000 V

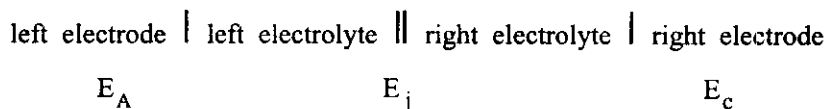


รูปที่ 10.3 ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (Standard hydrogen electrode, SHE)



### 3.3 ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (Cell potential)

ในการเขียนเซลล์ไฟฟ้าเคมี ถ้าเขียนให้เป็นรูปของเซลล์ดังแสดงในรูปที่ 10.1 จะทำให้ยุ่งยากและเสียเวลา เราสามารถเขียนสัญลักษณ์แทนเซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell) และสามารถอธิบายความหมายของเซลล์ไฟฟ้าเคมีนั้นได้อย่างดีดังนี้



ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่าเท่ากับผลบวกของศักย์ไฟฟ้าทุกชนิดที่เกิดขึ้นภายในเซลล์

$$E_{\text{cell}} = E_c + E_j + E_A \quad \dots\dots\dots(10.11)$$

$E_A$  = ศักย์ขั้วไฟฟ้าแอโนด

$E_c$  = ศักย์ขั้วไฟฟ้าแคโทด

$E_j$  = ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย (liquid junction potential)

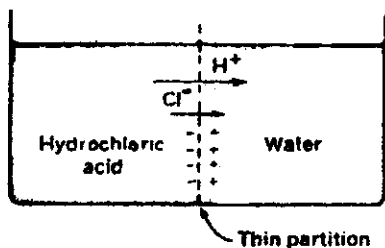
| = เส้นตั้ง 1 ซิค แสดงถึงส่วนที่ผิวของขั้วสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของขั้วนั้น

|| = เส้นตั้ง 2 ซิค เป็นเส้นที่แสดงถึงส่วนที่อิเล็กโทรไลต์ทั้งสองของแต่ละขั้ว

สัมผัสกัน โดยมีเมมเบรนบาง ๆ หรือมีสะพานเกลือ (salt bridge) เป็นตัวเชื่อม

ถ้าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองในเซลล์ไฟฟ้าเคมีสัมผัสกัน โดยใช้เมมเบรนบาง ๆ เป็นตัวเชื่อมแล้ว พบว่าค่า  $E_j$  จะมีค่าสูง การใช้สะพานเกลือซึ่งอิมตัวด้วยอิเล็กโทรไลต์จะช่วยลดค่า  $E_j$  แต่อย่างไรก็ตามค่า  $E_j$  ที่เกิดขึ้นจะมีค่าน้อยมาก ดังนั้นจึงไม่มีผลในการคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มากนักเราจึงสามารถตัดค่า  $E_j$  ออกจากการคำนวณได้ในการคำนวณขั้นต้น

สมมติว่าเรามีสารละลายของกรดเกลือกับน้ำสัมผัสกัน โดยมีแผ่นเมมเบรนบาง ๆ ที่สามารถให้อิออนผ่านได้กันไว้ ดังแสดงในรูปที่ 10.4



รูปที่ 10.4 แสดงการเกิดศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย

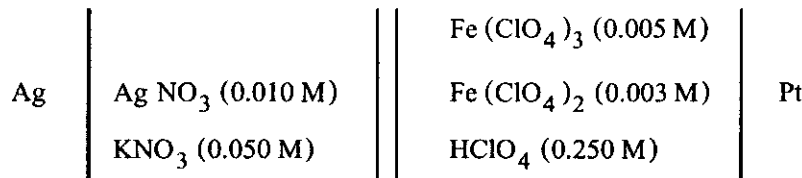
ไฮโดรเจนไอออน และคลอไรด์ไอออนจะเคลื่อนที่ไปยังน้ำ ตามกฎของการแพร่กระจาย (diffusion) คือไอออนจะเคลื่อนที่จากสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงไปยังสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำ ปรากฏว่าคลอไรด์ไอออน และไฮโดรเจนไอออนเคลื่อนที่ได้ด้วยความเร็วที่ต่างกัน ไฮโดรเจนไอออนสามารถเคลื่อนที่ได้เร็วกว่า ดังนั้นทำให้ส่วนของน้ำมีประจุบวกมาก และส่วนของสารละลายกรดเกลือมีประจุลบมาก จึงทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นระหว่างรอยต่อของสารละลายทั้งสอง ความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่าศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย (liquid junction potential) แต่ถ้าเปลี่ยนเป็นใช้สะพานเกลือที่มีความเข้มข้นของแคดไอออนและแอนไอออนอยู่สูง เช่นใช้สารละลาย KCl อิ่มตัว เมื่อเกิดการเคลื่อนที่ของ  $H^+$  และ  $Cl^-$  ที่แตกต่างกันก็จะไม่มีผลทำให้เกิดความแตกต่างกันระหว่างไอออนบวก และลบเพราะว่าในสะพานเกลือมีไอออนต่าง ๆ อยู่มาก ดังนั้นการใช้สะพานเกลือจึงทำให้เกิด  $E_j$  ขึ้นน้อยมากจนตัดทิ้งได้ นั่นคือศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สามารถคำนวณได้จากผลบวกของศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดกับขั้วแอโนด

$$E_{\text{cell}} = E_c + E_A \quad \dots\dots\dots(10.12)$$

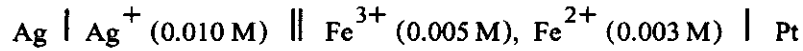
การเขียนสัญลักษณ์ของเซลล์ไฟฟ้าเคมีต้องเขียนรายละเอียดต่าง ๆ เกี่ยวกับส่วนประกอบเซลล์ ดังตัวอย่างเซลล์ในรูปที่ 10.1 สามารถเขียนสัญลักษณ์เป็น



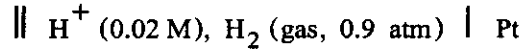
การเขียนต้องบอกความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วย ขั้วที่เขียนทางด้านขวามือ ต้องเป็นขั้วที่เกิดปฏิกิริยรีดักชันหรือแคโทด ขั้วที่เขียนทางซ้ายมือคือขั้วที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือแอโนด ถ้าในสารละลายมีอิเล็กโทรไลต์มากกว่า 1 ชนิด สามารถเขียนสัญลักษณ์ที่แสดงส่วนประกอบต่าง ๆ ของเซลล์ทั้งหมดได้เช่น



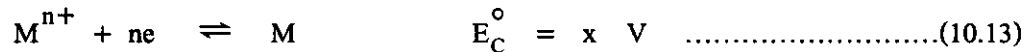
แต่เป็นที่เข้าใจกันอยู่แล้วโดยทั่วไปว่าสารประกอบต่าง ๆ ที่อยู่ในสารละลายจะแตกตัวเป็นไอออน ดังนั้นในการเขียนเพื่อให้สะดวกขึ้นสามารถเขียนเฉพาะไอออน หรือสปีชีส์ที่เกิดปฏิกิริยาเท่านั้น ในตัวอย่างข้างบน  $K^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $H^+$  และ  $ClO_4^-$  เป็นไอออนที่ไม่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้น ดังนั้นสามารถเขียนสัญลักษณ์ให้ง่ายขึ้นเป็น



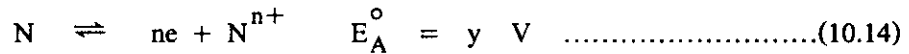
ถ้าในเซลล์มีแก๊สเข้ามาเกี่ยวข้องกับตัว ต้องบอกความดันของแก๊สนั้นด้วย เช่นในครึ่งเซลล์ของขั้วไฮโดรเจนต้องเขียนสัญลักษณ์ดังนี้



ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สามารถคำนวณได้จากผลบวกของศักย์ขั้วไฟฟ้าแคโทด และแอโนด ตามสมการที่ 10.12 ซึ่งมีความหมายว่าค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าแคโทดต้องเป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน

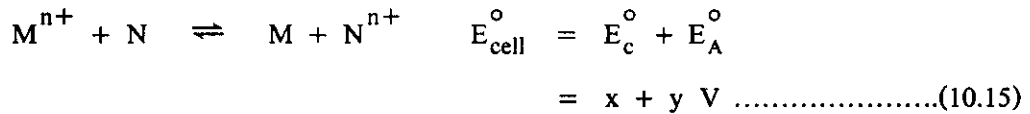


และค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าแอโนดต้องเป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

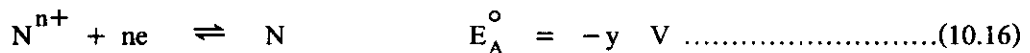


เมื่อนำทั้งสองปฏิกิริยามารวมกันจะได้ปฏิกิริยารีดอกซ์ดังนี้

(10.13) + (10.14)

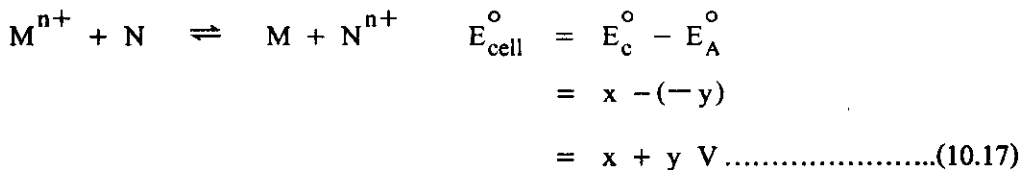


แต่ในการเขียนค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วต่าง ๆ นิยมเขียนอยู่ในรูปแบบเดียวกันทั้งหมดคือเขียนในรูปของรีดักชัน ซึ่งค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าที่เขียนในรูปที่แตกต่างกัน จะยังคงมีค่าเท่ากัน แต่แตกต่างกันที่เครื่องหมาย เช่น ถ้าเขียนครึ่งปฏิกิริยาที่ (10.14) ให้อยู่ในรูปของรีดักชันเหมือนกันจะได้



เมื่อต้องการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่เกิดจากสมการที่ (10.13) และ (10.16) ต้องนำทั้งสองสมการนี้มาลบกัน

(10.13) - (10.16)



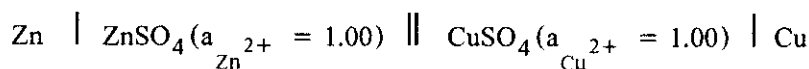
จะเห็นว่าคำตอบที่ได้จากการคำนวณ จาก (10.15) และ (10.17) มีค่าเท่ากันคือเท่ากับ  $x + y \text{ V}$

ดังนั้นในการคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะคำนวณโดยใช้สูตรใดก็ได้ แต่ต้องมีความเข้าใจในความหมายของสูตรให้ลึกซึ้ง ถ้าคำนวณโดยใช้สูตร  $E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{C}}^{\circ} + E_{\text{A}}^{\circ}$  หมายความว่าต้องเขียนปฏิกิริยาให้ตรงกับความเป็นจริงคือ ปฏิกิริยาของ  $E_{\text{C}}$  เกิดรีดักชันค่าศักย์ไฟฟ้าคือ ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (reduction potential) ปฏิกิริยาของ  $E_{\text{A}}$  เกิดออกซิเดชัน ค่าศักย์ไฟฟ้าคือศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชัน (oxidation potential) แต่ถ้าใช้สูตร  $E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{C}}^{\circ} - E_{\text{A}}^{\circ}$  หมายความว่าทั้งสองปฏิกิริยาต้องเขียนอยู่ในรูปรีดักชัน ค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นค่าของศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน

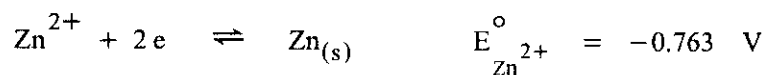
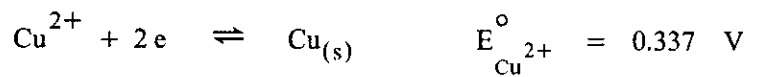
ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่าการเขียนค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานจะเขียนอยู่ในรูปรีดักชันแบบเดียว ดังนั้นการคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จึงใช้สูตร

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{C}} - E_{\text{A}} \quad \dots\dots\dots(10.18)$$

**ตัวอย่างที่ 10.5** จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

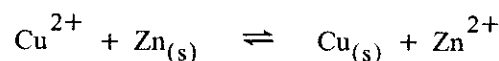


**วิธีทำ** ค่าแอกติวิตีของ  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Cu}^{2+}$  มีค่า = 1 แสดงว่าครึ่งเซลล์ของ  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Cu}^{2+}$  เป็นครึ่งเซลล์มาตรฐาน สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าได้จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^{\circ}$ ) ในภาคผนวกที่ 7

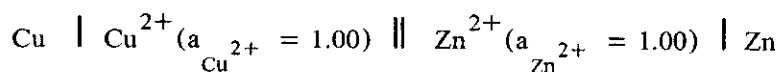


$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ} \\ &= 0.337 - (-0.763) \end{aligned}$$

เมื่อคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้ค่าเป็น + แสดงว่าเซลล์ชนิดนี้เป็นกัลวานิกเซลล์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



แต่ถ้าต่อเซลล์ไฟฟ้ากลับทิศทางข้าง

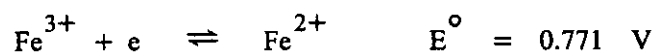


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.763 - (+0.337)$$

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

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

ตัวอย่างที่ 10.6 จากตารางในภาคผนวกที่ 7 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้ มีค่าดังนี้



จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ประกอบด้วยขั้วทั้งสองที่เป็นชนิดกัลวานิกเซลล์

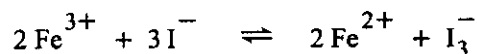
วิธีทำ จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานแสดงว่า  $\text{Fe}^{3+}$  เป็นตัวออกซิไดส์ได้ดีกว่า  $\text{I}_3^{-}$  ดังนั้นควรใช้ขั้วของ  $\text{Fe}^{3+}$  เป็นแคโทด และขั้ว  $\text{I}_3^{-}$  เป็นแอโนด

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

$$= 0.771 - 0.536$$

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

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ปฏิกิริยาทั้งสองของ  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{I}_3^{-}$  สามารถนำมอลบกันได้ เมื่อต้องคูณสมการของ  $\text{Fe}^{3+}$  ด้วย 2 เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน จะเห็นได้ว่าไม่ต้องนำ 2 ไปคูณค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน

### กิจกรรมที่ 10.2

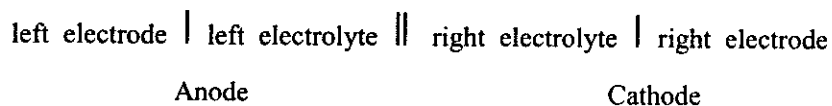
ศักย์ไฟฟ้า (E) กับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^{\circ}$ ) ต่างกันอย่างไร ค่าศักย์ไฟฟ้าหาได้อย่างไรจากการทดลอง

#### 4. การประชุมข้อตกลงต่าง ๆ ของ IUPAC (IUPAC sign convention)

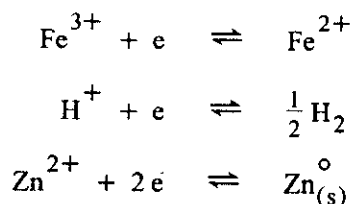
ในการศึกษาเคมีไฟฟ้า ต้องมีค่ามาตรฐานและเครื่องหมายต่าง ๆ ในการอธิบายความหมาย จึงได้มีการประชุมกัน และสร้างกฎเกณฑ์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับเคมีไฟฟ้า เพื่อให้ยอมรับเป็นกฎใช้กันโดยทั่วไป การประชุมได้จัดโดยสมาคม International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ซึ่งจัดให้มีขึ้นที่กรุงสต็อกโฮล์ม ดังนั้นอาจเรียกข้อตกลงในการประชุมนี้ว่า Stockholm convention สำหรับข้อตกลงหรือกฎเกณฑ์ต่าง ๆ ได้ถูกนำมาใช้แล้วในหัวข้อต่าง ๆ ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งจะขอนำมาสรุปให้ชัดเจนว่าสิ่งใดเป็นข้อตกลงที่ยอมรับนำมาใช้กันเพื่อให้เกิดความเข้าใจดีขึ้นดังนี้

4.1 ศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน (standard electrode potential,  $E^\circ$ ) หมายถึงศักย์ขั้วไฟฟ้าที่วัดที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  ความเข้มข้น 1 หน่วยแอกติวิตี ค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^\circ$ ) เป็นค่าคงที่สำหรับขั้วหนึ่ง ๆ จะมีตารางแสดงค่า  $E^\circ$  ของขั้วต่าง ๆ ไว้ในภาคผนวกของหนังสือเคมีวิเคราะห์ทุกเล่ม

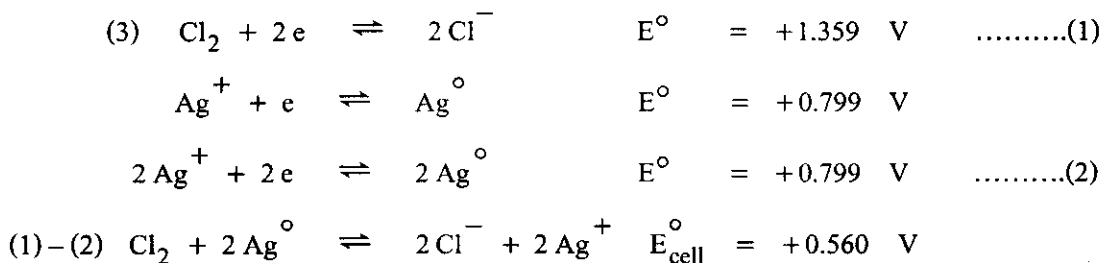
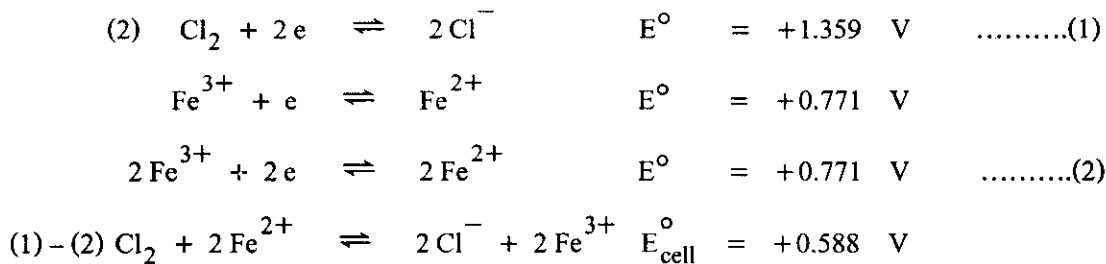
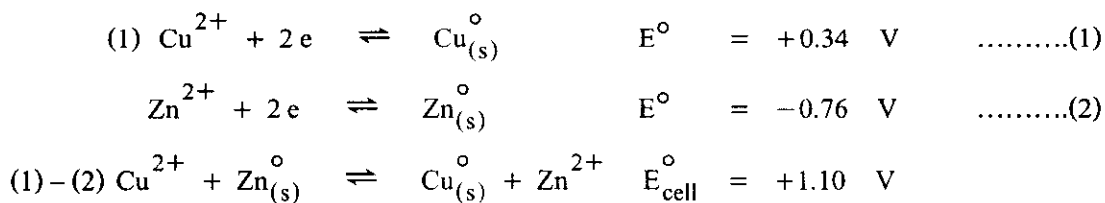
4.2 การเขียนสัญลักษณ์ของเซลล์ให้ขั้วที่อยู่ทางขวามือเป็นแคโทด และขั้วทางซ้ายมือเป็นแอโนด



4.3 การเขียนครึ่งปฏิกิริยาของขั้วทั้งสอง (ทั้งแคโทดและแอโนด) ให้เขียนอยู่ในแบบเดียวกันทั้งหมด คือให้เขียนอยู่ในรูปของรีดักชัน เช่น

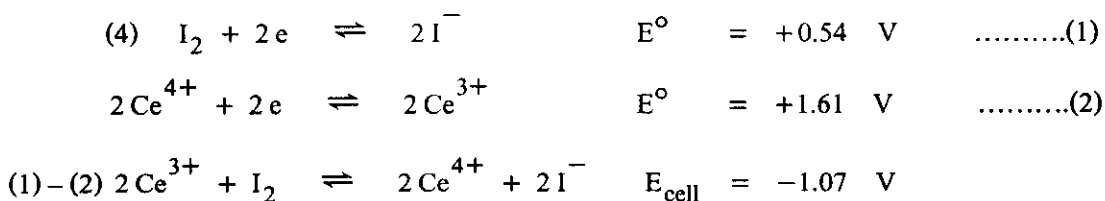


การเขียนแบบออกซิเดชันทั้งหมดก็มีอยู่บ้าง แต่ไม่ค่อยนิยมกัน การเขียนอยู่ในรูปเดียวกันหมดเมื่อต้องการปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ (complete reaction) ทำได้โดยการนำครึ่งปฏิกิริยาทั้ง 2 มาลบกัน ตัวอย่าง



ให้สังเกตว่าเมื่อครึ่งปฏิกิริยาต้องคูณด้วยตัวเลขลงตัวน้อย ๆ เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับของอีกครึ่งปฏิกิริยาหนึ่งก่อนที่จะนำมาลบกัน ไม่ต้องนำตัวเลขนั้นมาคูณ  $E^{\circ}$  ของครึ่งปฏิกิริยานั้น ทั้งนี้เพราะค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^{\circ}$ ) จะสัมพันธ์กับแรงผลักดันของปฏิกิริยาหรือพลังงานศักย์ที่มีอยู่ในสารเคมีนั้น ๆ และทิศทางของปฏิกิริยาไม่สัมพันธ์กับปริมาณของสาร ดังนั้น ถ้าเพิ่มปริมาณของ  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{Fe}^{2+}$  เป็น 2 เท่าจะไม่ทำให้  $E^{\circ}$  เปลี่ยนแปลง

จากตัวอย่างข้อ 1, 2 และ 3 ที่ยกมาสามารถคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ (complete reaction) หรือ  $E_{\text{cell}}$  ได้เครื่องหมายเป็น + แสดงว่าได้เซลล์ไฟฟ้าที่เรียกว่ากัลวานิกเซลล์



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

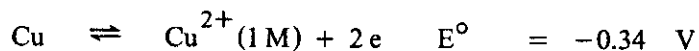
นั่นคือเครื่องหมาย + หรือ - ของศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สามารถแสดงทิศทางการเกิดปฏิกิริยาได้

4.4 การเขียนค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าจะต้องมีเครื่องหมายแสดงด้วยเหมือนกันจะใช้เครื่องหมาย + แสดงถ้าไอออนนั้นเป็นตัวออกซิไดส์ (oxidizing agent) ที่แรงกว่าไฮโดรเจนไอออน และใช้เครื่องหมาย - แสดงถ้าไอออนนั้นเป็นตัวออกซิไดส์ที่อ่อนกว่าไฮโดรเจนไอออน เช่น



ค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าที่ได้มีค่าเป็น - แสดงว่า  $\text{Zn}^{2+}$  เป็นตัวออกซิไดส์ที่อ่อนกว่าไฮโดรเจนไอออน

$\text{Zn}^{2+}$  ชอบเป็นตัวรีดิวซ์มากกว่า ถ้าให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในทางกลับกันจะได้ศักย์ขั้วไฟฟ้าเท่ากับ +0.76 V



## 5. สมการของเนิร์นสต์ (Nernst Equation)

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วและของเซลล์ที่กล่าวมาข้างต้นเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้น เมื่อมีความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ และตัวรีดิวซ์เป็น 1 หน่วยแอกติวิตี ซึ่งเรียกว่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^\circ$ ) และศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์ ถ้าความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์เปลี่ยนไปค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วหรือของเซลล์ก็จะมีค่าเปลี่ยนไป นั่นคือค่าศักย์ไฟฟ้าขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ซึ่งสามารถคำนวณได้ตามสมการของเนิร์นสต์ เนิร์นสต์เป็นผู้คิดสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ขั้วไฟฟ้า และความเข้มข้น ในปี ค.ศ. 1889 พิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$E = E^\circ - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} \quad \dots\dots\dots(10.20)$$



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

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

นั่นคือ  $E = E^\circ - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{f_{\text{red}} [A_{\text{red}}]}{f_{\text{ox}} [A_{\text{ox}}]} \quad f_{\text{red}} \simeq f_{\text{ox}} \dots\dots\dots(10.21)$

$$E = E^\circ - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[A_{\text{red}}]}{[A_{\text{ox}}]} \dots\dots\dots(10.22)$$

E คือศักย์ไฟฟ้า มีหน่วยเป็นโวลต์

$E^\circ$  คือศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน มีหน่วยเป็นโวลต์

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

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

n คือจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทในปฏิกิริยา

F คือค่าของฟาราเดย์ (Faraday constant) มีค่าเท่ากับ 96,500 คูลอมบ์

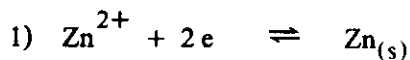
$[A_{\text{ox}}]$  คือค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวออกซิไดส์

$[A_{\text{red}}]$  คือค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวรีดิวซ์

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

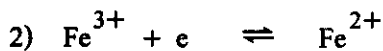
$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{red}}]}{[A_{\text{ox}}]} \dots\dots\dots(10.23)$$

จากสมการของเนิร์นสต์ทำให้สามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กันได้ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

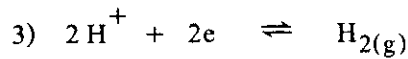


$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

แอกติวิตีของ  $\text{Zn}_{(s)}$  มีค่าเท่ากับ 1 (สารที่มีสถานะเป็นของแข็ง มีค่าแอกติวิตีเท่ากับ 1)

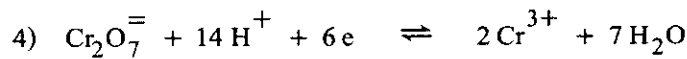


$$E = E^\circ - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$



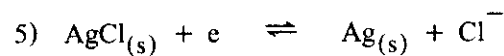
$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$P_{H_2}$  หมายถึง ความดันของแก๊สไฮโดรเจน ต้องแทนค่าเป็นหน่วยบรรยากาศ โดยปกติแล้วค่า  $P_{H_2}$  จะมีค่าเท่ากับ ความดันของบรรยากาศ



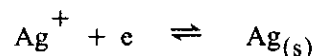
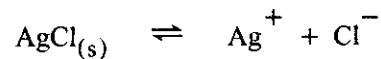
$$E = E^\circ - \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

สารละลายนี้ค่าศักย์ไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย



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

ครึ่งปฏิกิริยาข้างบนนี้เหมือนกับกรณีที่จุ่ม  $Ag_{(s)}$  ลงในสารละลายของ  $Cl^-$  ที่อิ่มตัวอยู่ด้วย  $AgCl$  ซึ่งมาจากปฏิกิริยาข้างล่างนี้ 2 ปฏิกิริยารวมกัน



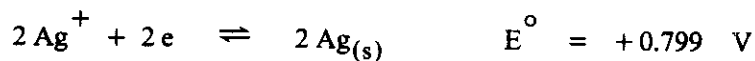
ทั้ง  $AgCl_{(s)}$  และ  $Ag_{(s)}$  จะมีค่าแอกติวิตี = 1 เพราะเป็นของแข็ง ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับ  $[Cl^-]$  เพียงอย่างเดียว

ตามที่ได้กล่าวแล้วว่าเมื่อนำตัวเลขไปคูณครึ่งปฏิกิริยา เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนของอีกครึ่งปฏิกิริยาหนึ่งก่อนที่จะไปลบกันนั้น ไม่ต้องนำตัวเลขนั้นมาคูณค่า  $E^\circ$  ดังจะชี้ให้เห็นได้จากสมการเนินสต์ ดังนี้



$$E = E^\circ - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]} \dots\dots\dots(10.24)$$

เมื่อเอา 2 คูณปฏิกิริยา (10.24)



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

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

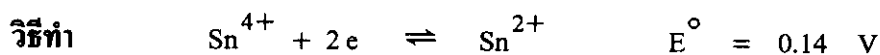
$$= E^\circ - \frac{0.059}{2} 2 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$\therefore E = E^\circ - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad \dots\dots\dots(10.25)$$

จะเห็นได้ว่า (10.24) = (10.25)

### 5.1 การคำนวณศักย์ขั้วไฟฟ้า (Calculation of electrode potentials)

ตัวอย่างที่ 10.7 จงคำนวณหาศักย์ขั้วไฟฟ้าของแพลทินัมที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่มี 0.1 M Sn(IV) และ 0.01 M Sn(II)



$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

$$= E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{10^{-2}}{10^{-1}}$$

$$= 0.17 \text{ V}$$

ตัวอย่างที่ 10.8 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ไฟฟ้าที่ประกอบด้วยขั้ว Cd จุ่มอยู่ในสารละลาย 0.0100 F  $\text{Cd}^{2+}$

วิธีทำ  $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}_{(s)} \quad E^\circ = -0.403 \text{ V}$

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

$$= -0.403 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(0.0100)}$$

$$= -0.403 - \frac{0.059}{2} (2.0) = -0.462 \text{ V}$$

ตัวอย่างที่ 10.9 จงคำนวณหาศักย์ขั้วไฟฟ้าของแพลทินัมที่จุ่มอยู่ในสารละลาย 0.1 M  $\text{VO}_2^+$ , 0.1 M  $\text{VO}^{2+}$  และกรดเปอร์คลอริกเข้มข้น 4 M

วิธีทำ  $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 1.000 \text{ V}$

$$E = 1.000 - 0.059 \log \frac{[\text{VO}^{2+}]}{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2}$$

$$= 1.000 - 0.059 \log \frac{0.1}{0.1} + (2) \times (0.059) \times (\log 4)$$

$$= 1.00 - 0 + 0.071$$

$$= 1.071 \text{ V}$$

ตัวอย่างที่ 10.10 จงคำนวณหาศักย์ขั้วไฟฟ้าของแพลทินัม ที่จุ่มอยู่ในสารละลาย 0.0100 F KBr ที่อิ่มตัวด้วย  $\text{Br}_2$

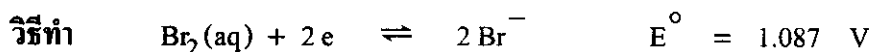
วิธีทำ  $\text{Br}_2(l) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^- \quad E^\circ = 1.065 \text{ V}$

ในสารละลายจะอิ่มตัวด้วย  $\text{Br}_2$  แสดงว่าความเข้มข้นของ  $\text{Br}_2$  เป็น 1 หน่วย ดังนั้น

$$E = 1.065 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Br}^-]^2}{1.00}$$

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

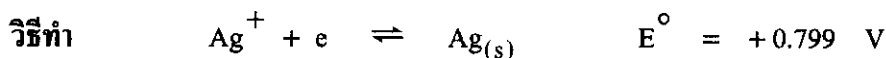
**ตัวอย่างที่ 10.11** จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของแพลทินัม ที่จุ่มอยู่ในสารละลาย 0.0100 F KBr และ  $1.00 \times 10^{-3}$  F  $\text{Br}_2$



ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^\circ$ ) ของ  $\text{Br}_2$  ในสารละลายของน้ำที่ไม่อิ่มตัว จะมีค่าต่างจากกรณีที่อิ่มตัว ซึ่งค่า  $E^\circ$  นี้สามารถเปิดดูได้ในภาคผนวกท้ายเล่ม

$$\begin{aligned}
E &= 1.087 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(1.0 \times 10^{-2})^2}{1.00 \times 10^{-3}} \\
&= 1.087 - \frac{0.059}{2} \log 0.100 \\
&= 1.117 \text{ V}
\end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 10.12** จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเงิน (silver electrode) ในสารละลายที่อิ่มตัวด้วยเงินคลอไรด์ และมีความเข้มข้นแอกติวิตีของคลอไรด์ไอออนเท่ากับ 1.00



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

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

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

$$= +0.222 \text{ V}$$

ตัวอย่างที่ 10.13 สารละลายของ  $10^{-3} \text{ M Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  และ  $10^{-2} \text{ M Cr}^{3+}$  ถ้ามี pH เท่ากับ 2.0 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยานี้

วิธีทำ

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$$

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

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

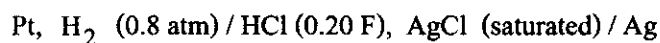
$$= 1.33 - \frac{0.059}{6} \log 10^{27}$$

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

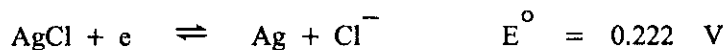
$$= 1.06 \text{ V}$$

## 5.2 การคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (Calculation of cell potentials)

ตัวอย่างที่ 10.14 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีของเซลล์



วิธีทำ ครึ่งปฏิกิริยาของเซลล์ที่เกิดขึ้นคือ



คำนวณศักย์ขั้วไฟฟ้าของแอโนด

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

$$= 0.000 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(0.8)}{(0.2)^2}$$

$$= -0.038 \text{ V}$$

คำนวณศักย์ขั้วไฟฟ้าของแคโทด

$$E = E^\circ - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$$

$$= 0.222 - 0.059 \log 0.2$$

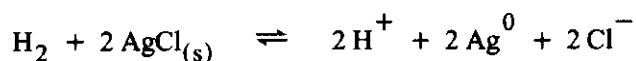
$$= +0.263 \text{ V}$$

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

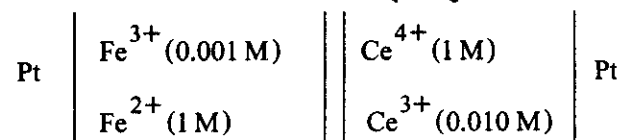
$$= +0.263 - (-0.038)$$

$$= +0.301 \text{ V}$$

แสดงว่าเซลล์นี้เป็นกัลวานิกเซลล์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ตัวอย่างที่ 10.15 จงคำนวณหาค่า emf ของเซลล์ที่อุณหภูมิ 25°C



วิธีทำ

คำนวณหาค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าของแคโทด

$$\text{Ce}^{4+} (1 \text{ M}) + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} (0.01 \text{ M}) \quad E^\circ = +1.61 \text{ V}$$

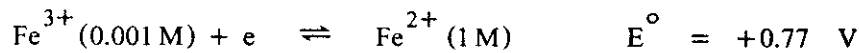
$$E = E^\circ - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$= 1.61 - 0.059 \log 10^{-2}$$

$$= 1.61 + 0.118$$

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

คำนวณหาค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าของแอโนด



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

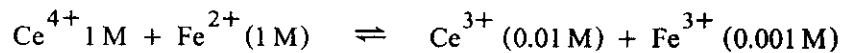
$$= +0.77 + 0.059 \log 0.001 = +0.59$$

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

$$= 1.73 - 0.59$$

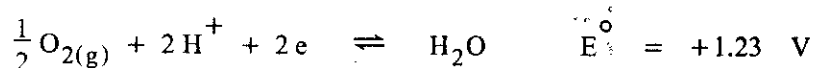
$$= +1.14 \text{ V}$$

หาค่า  $E_{\text{cell}}$  ได้เป็น + แสดงว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือกัลวานิกเซลล์



ตัวอย่างที่ 10.16 จงคำนวณหาศักย์ขั้วไฟฟ้าที่เกิดจากการจุ่มแท่ง Cu ลงในสารละลายที่มี 0.010 F  $\text{CuSO}_4$  และ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ที่ทำให้มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$

วิธีทำ โดยปกติแท่ง Cu จะใช้เป็นขั้วแคโทด ถ้าไม่มีสปีชีส์ที่ถูกออกซิไดส์ได้ง่ายกว่าผสมอยู่ที่แอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำแล้วให้แก๊สออกซิเจน



ที่ขั้วของทองแดง (แคโทด)

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

ถ้าสมมติว่า  $\text{O}_2$  ที่เกิดขึ้นมีความดันเท่ากับ 1 บรรยากาศ ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วของออกซิเจนจะมีค่าเท่ากับ

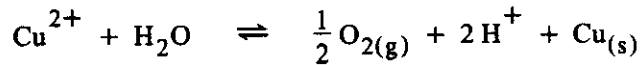
$$E = +1.23 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(1 \times 10^{-4})^2 (1.0)^{\frac{1}{2}}} = +0.99 \text{ V}$$

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

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

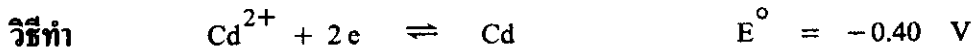
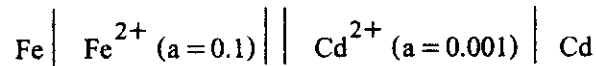
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ





จะเห็นได้ว่าต้องใช้พลังงานจากภายนอกมากกว่า 0.71 โวลต์ จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยานี้ได้

ตัวอย่างที่ 10.17 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์



$$\begin{aligned} E_c &= -0.40 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.001} \\ &= -0.49 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_A &= -0.44 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.1} \\ &= -0.47 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_c - E_A \\ &= -0.49 - (-0.47) = -0.02 \text{ V} \end{aligned}$$

จากตัวอย่างทั้ง 4 (10.14, 10.15, 10.16, 10.17) สามารถสรุปเป็นสูตรในการคำนวณหา  
ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้ดังนี้

ให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์คือ



$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}} \\ &= \left( E_B^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{B}_{\text{red}}]^b}{[\text{B}_{\text{ox}}]^b} \right) - \left( E_A^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{A}_{\text{red}}]^a}{[\text{A}_{\text{ox}}]^a} \right) \end{aligned}$$

$$= E_B^\circ - E_A^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{ox}}]^a [B_{\text{red}}]^b}{[A_{\text{red}}]^a [B_{\text{ox}}]^b}$$

$$\therefore E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{ox}}]^a [B_{\text{red}}]^b}{[A_{\text{red}}]^a [B_{\text{ox}}]^b} \dots\dots\dots(10.26)$$

### 5.3 การคำนวณหาค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน

#### (Calculation of standard electrode potentials)

มีครึ่งปฏิกิริยาอีกหลายชนิดที่ไม่ได้รายงานค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไว้ในตารางค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน สามารถคำนวณหาค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานเหล่านั้นได้จากค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานที่มีอยู่ในตาราง ดังตัวอย่าง

**ตัวอย่างที่ 10.18** กำหนดให้  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$  มีค่าเท่ากับ +0.799 V และ  $K_{\text{sp}}$  ของ AgCl เท่ากับ  $1.8 \times 10^{-10}$  จงคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา



**วิธีทำ** ในครึ่งปฏิกิริยานี้สภาวะมาตรฐานจะมีความเข้มข้นของ  $[\text{Cl}^-]$  เท่ากับ 1

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

$$= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1}$$

จากครึ่งปฏิกิริยา  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$

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

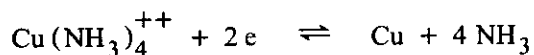
$$= 0.799 + 0.059 \log 1.8 \times 10^{-10}$$

$$= 0.799 + 0.059 (-9.74)$$

$$= 0.799 - 0.575 = 0.224 \text{ V}$$

เพราะว่าค่า  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}$  และ  $\text{Cl}^-$  มีค่าเป็น 1 แสดงว่าค่า  $E$  ที่คำนวณได้คือ  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา  
 $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$  ให้เปรียบเทียบค่า  $E^\circ$  ที่คำนวณได้นี้กับ  $E^\circ$  ที่มีอยู่ในตาราง  
 ที่รายงานไว้ = 0.222 โวลต์

ตัวอย่างที่ 10.19 จงคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของครึ่งปฏิกิริยา



กำหนดให้  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu} \quad E^\circ = +0.337 \text{ V}$

$$K_f \text{ ของ } \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} = 1.07 \times 10^{12}$$

วิธีทำ ที่สภาวะมาตรฐานของปฏิกิริยาที่ต้องการหาค่า  $E^\circ$  ก็คือต้องมีความเข้มข้นของ

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$  และ  $\text{NH}_3$  เท่ากับ 1 M

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 1.07 \times 10^{12}$$

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

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

จากปฏิกิริยา  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$

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

$$= +0.337 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{9.3 \times 10^{-13}}$$

$$= +0.337 - 0.0295 (-12.03)$$

$$= +0.337 - 0.355$$

$$= -0.018 \text{ V}$$

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

หรือคำนวณโดยใช้หลักที่ว่าที่สมดุลจะมี  $E$  ของปฏิกิริยา  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$  เท่ากับ  $E$

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

$$E_1 = E_{\text{Cu}^{2+}}^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

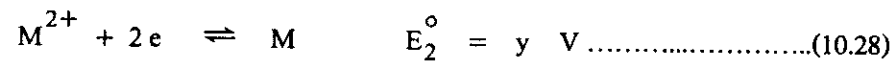
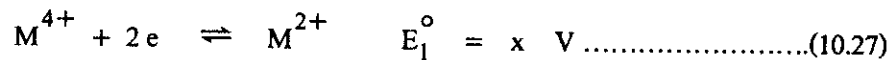
$$E_2 = E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

$$E_1 = E_2$$

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

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

ถ้าปฏิกิริยาที่สนใจหาค่า  $E^\circ$  มาจากครึ่งปฏิกิริยาที่ทราบค่า  $E^\circ$  จากตาราง ค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน 2 ปฏิกิริยารวมกัน สามารถคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยาที่สนใจได้ เช่น



ค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยาจะไม่เท่ากับ  $E_1^\circ + E_2^\circ$  ทั้งนี้เพราะว่าจำนวนอิเล็กตรอนของปฏิกิริยา (10.27) และ (10.28) ไม่เท่ากับ (10.29) และค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^\circ$ ) เป็นค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่สภาวะมาตรฐานต่อ 1 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV)

จาก (10.27) 
$$E_1 = E_1^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{[M^{2+}]}{[M^{4+}]} \dots\dots\dots(10.30)$$

(10.30)  $\times 2$  
$$2E_1 = 2E_1^\circ - 0.059 \log \frac{[M^{2+}]}{[M^{4+}]} \dots\dots\dots(10.31)$$

จาก (10.28) 
$$E_2 = E_2^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[M^{2+}]} \dots\dots\dots(10.32)$$

(10.32)  $\times 2$  
$$2E_2 = 2E_2^\circ - 0.059 \log \frac{1}{[M^{2+}]} \dots\dots\dots(10.33)$$

ที่สมดุล 
$$E_1 = E_2 = E_3$$

(10.31) + (10.33) 
$$4E_3 = 2E_1^\circ + 2E_2^\circ - 0.059 \log \frac{[M^{2+}]}{[M^{4+}][M^{2+}]} \\ = 2E_1^\circ + 2E_2^\circ - 0.059 \log \frac{1}{[M^{4+}]} \dots\dots\dots(10.34)$$

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

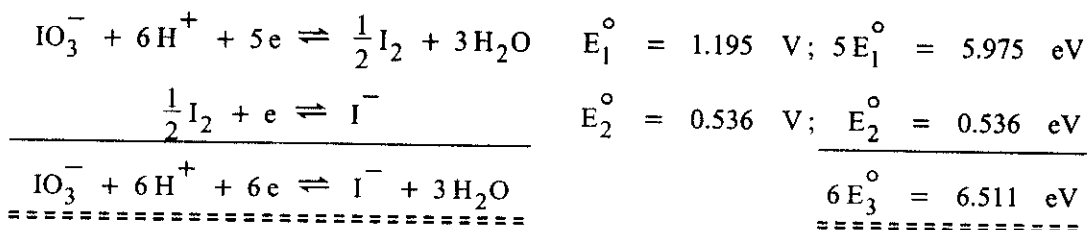
$$4E_3^\circ = 2E_1^\circ + 2E_2^\circ \\ E_3^\circ = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2} = \frac{x + y}{2} \text{ V} \dots\dots\dots(10.35)$$

ตัวอย่างที่ 10.20 จากค่า  $E^\circ$  ของ  $Sn^{2+}$ , Sn และ  $E^\circ$  ของ  $Sn^{4+}$ ,  $Sn^{2+}$  จงคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของ  $Sn^{4+}$ , Sn

วิธีทำ 
$$\begin{array}{l} Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+} \quad E^\circ = +0.15 \text{ V}, 2E_1^\circ = +0.30 \text{ eV} \\ Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn \quad E^\circ = -0.14 \text{ V}, 2E_2^\circ = -0.28 \text{ eV} \\ \hline Sn^{4+} + 4e \rightleftharpoons Sn \quad 4E_3^\circ = +0.02 \text{ eV} \\ \hline \therefore E_3^\circ = \frac{+0.02}{4} = +0.005 \text{ V} \end{array}$$

ตัวอย่างที่ 10.21 จงคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยารีดักชันของ  $\text{IO}_3^-$  ไปเป็น  $\text{I}^-$  ในสารละลายของกรด

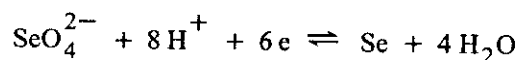
วิธีทำ



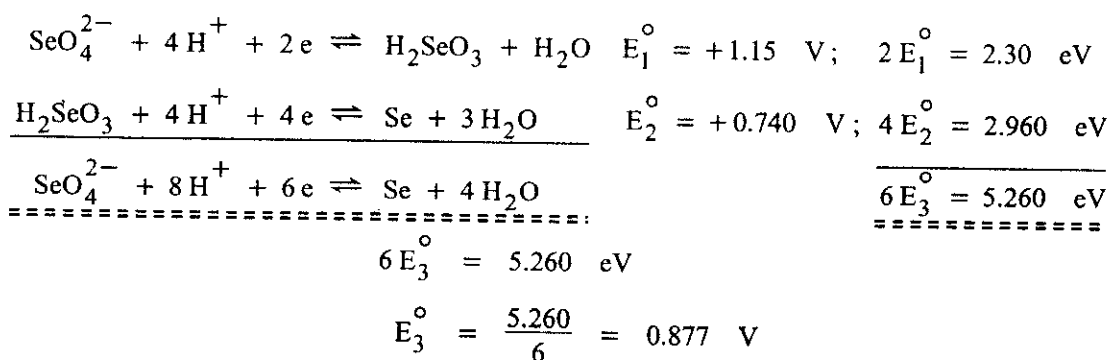
$$\therefore 6E_3^\circ = 6.511 \text{ eV}$$

$$E_3^\circ = \frac{6.511}{6} = 1.085 \text{ V}$$

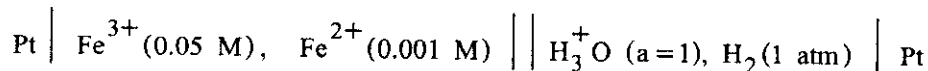
ตัวอย่างที่ 10.22 จงคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา



วิธีทำ ปฏิกิริยานี้เกิดจาก 2 ครึ่งปฏิกิริยาข้างล่างรวมกัน



### กิจกรรมที่ 10.3



มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เท่ากับเท่าไร

## 6. สิ่งที่มีผลกระทบต่อศักย์ขั้วไฟฟ้า

(Factors that affect electrode potentials)

สิ่งที่มีผลกระทบต่อค่าศักย์ขั้วไฟฟ้า ( $E_i$ ) ที่ทำให้มีค่าเปลี่ยนแปลงไปจากค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E_i^\circ$ ) คืออุณหภูมิ และแอคติวิตีของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์ เมื่อค่าแอคติวิตีแปรผันกับความเข้มข้นโมลาร์กับค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตีซึ่งขึ้นกับความแรงของไอออน ดังนั้นถ้าควบคุมอุณหภูมิและความแรงของไอออนให้คงที่ก็จะเห็นว่าสิ่งที่มีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าโดยตรง คือความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์ เนื่องจากความเข้มข้นของไอออนในสารละลายสามารถเกิดการเปลี่ยนได้ ถ้ามีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และมีการเปลี่ยนแปลง pH เกิดขึ้นในสารละลาย ดังนั้นจึงขอกล่าวถึงผลของความเข้มข้น ผลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และผลของ pH ที่มีต่อศักย์ขั้วไฟฟ้าในหัวข้อต่อไปนี้

### 6.1 ผลของความเข้มข้นต่อค่าศักย์ขั้วไฟฟ้า

(Effect of concentration on electrode potentials)

จากสมการของเนิร์นสต์ที่กล่าวถึงในหัวข้อที่ 5 จะเห็นได้ชัดเจนว่าศักย์ขั้วไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนค่าเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ และตัวรีดิวซ์ไปจากค่าที่สภาวะมาตรฐานซึ่งแสดงในตัวอย่างต่าง ๆ ในหัวข้อที่ 5.1

แผนภาพของกราฟที่พลอตระหว่างค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ากับ  $\log a_i$  รูปที่ 10.5 จะทำให้มองเห็นถึงผลความเข้มข้นที่มีต่อค่าศักย์ขั้วไฟฟ้า เช่นเดียวกับปฏิกิริยา กรด - เบส ที่พลอตกราฟระหว่าง pH กับ  $\log [C]$

$$\text{จากสมการของเนิร์นสต์ } E_i = E_i^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

$$\text{หรือ } \frac{E_i}{0.059} = \frac{E_i^\circ}{0.059} - \frac{1}{n} \log \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} \quad \dots\dots\dots(10.36)$$

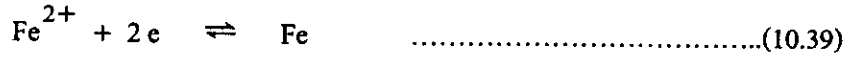
$$\text{ให้สัญลักษณ์ } \eta \text{ แทน } \frac{E_i}{0.059}$$

$$\text{นั่นคือ } \eta = \eta^\circ + \frac{1}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad \dots\dots\dots(10.37)$$

ซึ่งจะมีความคล้ายคลึงกับสมการการคำนวณ pH ของสารละลาย กรด - เบส (สมการที่ 6.32)

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{-}}{C_{\text{HA}}}$$

ตัวอย่างการสร้างแผนภาพของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยา



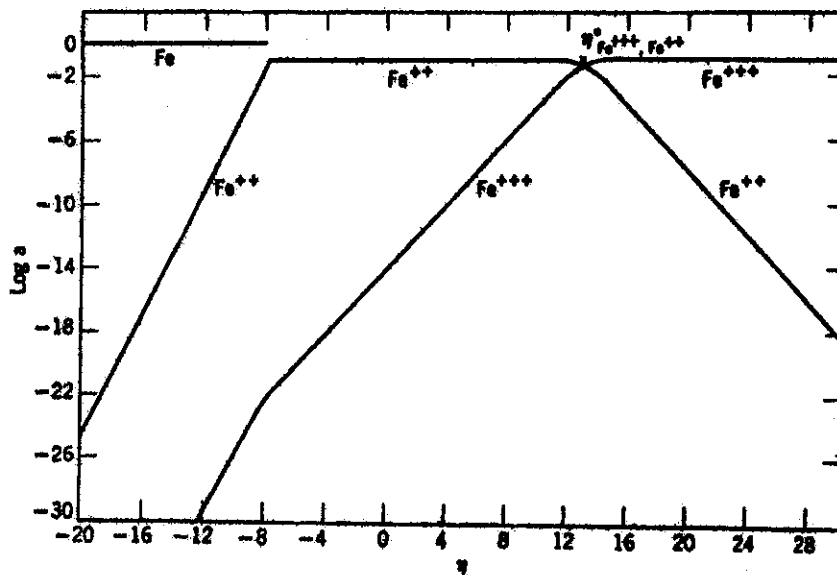
จาก (10.38) แทนลงใน (10.37)

$$\eta = \eta_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \dots\dots\dots(10.40)$$

จาก (10.39) แทนลงใน (10.37)

$$\eta = \eta_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}}^{\circ} + \frac{1}{2} \log a_{\text{Fe}^{2+}} \dots\dots\dots(10.41)$$

เมื่อสร้างแผนภาพของความสัมพันธ์ระหว่าง  $\log a$  กับ ค่า  $\eta$  จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 10.5 ซึ่งจะเห็นการเปลี่ยนค่าแปลง  $\eta$  (คือค่า  $\frac{E_i}{0.059}$ ) เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์



รูปที่ 10.5 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $\eta$  ( $\frac{E_i}{0.059}$ ) กับ

$\log a_{\text{Fe}^{3+}}, \log a_{\text{Fe}^{2+}}$  ของปฏิกิริยารีดักชันไอออนของเหล็ก



จากรูปที่ 10.5 จะเห็นได้ว่าเมื่อแอกติวิตีของ  $Fe^{3+}$  เท่ากับ  $Fe^{2+}$  จะทำให้  $\eta = \eta_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^{\circ}$  (ที่จุดตัดของเส้น  $Fe^{3+}$  กับ  $Fe^{2+}$ ) เมื่อ  $\eta$  มากกว่า  $\eta^{\circ}$  ค่า  $a_{Fe^{3+}}$  จะมีค่าที่ซึ่งเท่ากับความสัมพันธ์รวมของแอกติวิตีของเหล็กทั้งหมด (predominant species) เมื่อ  $\eta$  น้อยกว่า  $\eta^{\circ}$  ค่า  $a_{Fe^{2+}}$  มีค่ามากเท่ากับความสัมพันธ์รวมของเหล็กทั้งหมด (predominant species) ซึ่งค่านี้จะคงที่จนถึงเมื่อค่า  $\eta$  ลดลงเหลือ  $\eta = \eta_{Fe^{2+}, Fe}^{\circ} + \frac{1}{2} \log 0.10$  ค่า  $\eta$  ที่น้อยกว่านี้ จะทำให้ค่าแอกติวิตีทั้งหมดของ  $Fe^{2+}$  ที่ใช้แทนในสมการ โดยให้  $a_{Fe} = 1$  นั้นไม่เป็นจริง

## 6.2 ผลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนต่อค่าศักย์ไฟฟ้า

(Effect of complex formation on electrode potentials)

เมื่อพิจารณาผลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนต่อค่าศักย์ไฟฟ้า ( $E_i$ ) ของครึ่งเซลล์

2 แบบ คือ



ปฏิกิริยาที่ (10.42) เป็นตัวอย่างของครึ่งเซลล์ที่ไอออนถูกรีดิวซ์เป็นโลหะ

ปฏิกิริยาที่ (10.43) เป็นตัวอย่างของครึ่งเซลล์ที่ไอออนถูกรีดิวซ์เป็นไอออนที่มีประจุต่ำกว่า

ให้พิจารณาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ  $NH_3$  กับ  $Ag^+$  (สมการที่ 10.42)

$$E_{Ag^+, Ag} = E_{Ag^+, Ag}^{\circ} - 0.059 \log \frac{1}{a_{Ag^+}} \quad \dots\dots\dots(10.44)$$

เมื่อความสัมพันธ์รวมของเงินไอออนทั้งหมดเท่ากับ  $C_{Ag}$

$$C_{Ag} = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

$$\alpha_{Ag} = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}} \quad (\text{คำนวณแบบเดียวกับ } \alpha_{Zn} \text{ ในบทที่ 9 หน้า 712})$$

$$= \frac{1}{1 + K_1[NH_3] + K_1K_2[NH_3]^2}$$

$$\begin{aligned}
 a_{\text{Ag}^+} &= f_{\text{Ag}^+} [\text{Ag}^+] \\
 &= f_{\text{Ag}^+} \cdot \alpha_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Ag}} \dots\dots\dots(10.45)
 \end{aligned}$$

แทนค่า (10.45) ลงใน (10.44)

$$E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ} + 0.059 \log f_{\text{Ag}^+} + 0.059 \log \alpha_{\text{Ag}^+} + 0.059 \log C_{\text{Ag}}$$

$$E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ'} + 0.059 \log C_{\text{Ag}}$$

$E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ'}$  เรียกว่า formal potential ซึ่งเป็นค่าที่รวมทั้งค่า  $f_{\text{Ag}^+}$  และ  $\alpha_{\text{Ag}^+}$

ค่า  $E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ}$  จะมีค่าเท่ากับเท่าไรขึ้นอยู่กับ  $\alpha_{\text{Ag}^+}$  ซึ่งขึ้นกับค่าความเข้มข้นของ  $[\text{NH}_3]$  และ

ค่า  $K_1, K_2$  ของการเกิดสารเชิงซ้อน ซึ่งการเกิดสารเชิงซ้อนเกิดเฉพาะตัวออกซิไดส์เท่านั้น

ในระบบของการเกิดปฏิกิริยาแบบสมการที่ 10.43 ( $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ) ซึ่งลิแกนด์จะเกิดสารเชิงซ้อนทั้งตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์



$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} - 0.059 \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \dots\dots\dots(10.48)$$

$$a_{\text{Fe}^{3+}} = f_{\text{Fe}^{3+}} [\text{Fe}^{3+}] \dots\dots\dots(10.49)$$

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = f_{\text{Fe}^{2+}} [\text{Fe}^{2+}] \dots\dots\dots(10.50)$$

และ  $\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{C_{\text{Fe}^{3+}}}$  ;  $[\text{Fe}^{3+}] = \alpha_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{Fe}^{3+}} \dots\dots\dots(10.51)$

$$\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$$
 ;  $[\text{Fe}^{2+}] = \alpha_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{Fe}^{2+}} \dots\dots\dots(10.52)$

ในเมื่อ

$$\alpha_{\text{Fe}} = \frac{1}{1 + K_1[\text{Cl}^-] + K_1K_2[\text{Cl}^-]^2 + K_1K_2K_3[\text{Cl}^-]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{Cl}^-]^4} \dots\dots\dots(10.53)$$

( $\alpha_{\text{Fe}}$  แทนความหมายของ  $\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$  หรือ  $\alpha_{\text{Fe}^{2+}}$  ซึ่งคำนวณแบบเดียวกับ  $\alpha_{\text{Zn}}$  ในบทที่ 9 หน้า 712)

แทนค่า (10.51) และ (10.52) ลงในสมการ (10.49) และ (10.50) จากนั้นแทนค่าลงในสมการ (10.48)

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} &= E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0.059 \log \frac{f_{\text{Fe}^{3+}} \alpha_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{Fe}^{3+}}}{f_{\text{Fe}^{2+}} \alpha_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0.059 \log \frac{f_{\text{Fe}^{3+}}}{f_{\text{Fe}^{2+}}} + 0.059 \log \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}} + 0.059 \log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ'} + 0.059 \log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \dots\dots\dots(10.54) \end{aligned}$$

เมื่อ  $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ'}$  คือ formal potential ที่ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของสัมประสิทธิ์แอกติวิตี และค่า

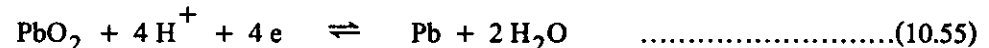
$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}} / \alpha_{\text{Fe}^{2+}}$$

จากปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบที่ยกมาเป็นตัวอย่างนี้ จะเห็นได้ว่าถ้ามีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นในสารละลายของขั้ว ความเข้มข้นของคอมเพลกซิงเอเจนต์ และค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน จะมีผลต่อค่าศักย์ขั้วไฟฟ้า

### 6.3 ผลของ pH ที่มีต่อค่าศักย์ขั้วไฟฟ้า

(Effect of pH on electrode potentials)

ในครึ่งปฏิกิริยาบางชนิดจำเป็นต้องมีแอกติวิตีของไฮโดรเจนเข้ามาเกี่ยวข้องกับขั้ว เช่น



$$E_{\text{PbO}_2, \text{Pb}} = E_{\text{PbO}_2, \text{Pb}}^{\circ} - \frac{0.059}{4} \log \frac{1}{[\text{a}_{\text{H}^+}]^4} \dots\dots\dots(10.56)$$

$$= E_{\text{PbO}_2, \text{Pb}}^{\circ} - 0.059 \text{pH} \dots\dots\dots(10.57)$$

สมการที่ (10.57) แสดงให้เห็นได้ชัดว่า pH มีผลต่อค่าศักย์ขั้วไฟฟ้า

หรือในกรณีไอออนของโลหะบางตัวสามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับไฮดรอกไซด์ไอออน การควบคุม pH ก็จะมีผลต่อการเกิดสารเชิงซ้อน ผลของการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าก็จะมีวิธีการคิดแบบเดียวกับตัวอย่างของการเกิดสารเชิงซ้อนที่กล่าวมาในหัวข้อ 6.2 นั่นเอง

**กิจกรรมที่ 10.4**

ให้นักศึกษาทดลองผลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและผลของ pH ที่มีต่อค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าของปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ นอกเหนือจากที่ได้ยกตัวอย่างไว้ในหัวข้อ 6.2 และ 6.3 พร้อมทั้งแสดงสมการในการคำนวณค่าศักย์ขั้วไฟฟ้า

**7. ค่าคงที่ของสมดุลหาได้จากศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน**

(Equilibrium constants from standard electrode)

ค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์จะขึ้นอยู่กับค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^\circ$ ) ของตัวออกซิไดส์ และตัวรีดิวซ์ และจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเท เพื่อแสดงความสัมพันธ์ดังกล่าว ให้พิจารณาปฏิกิริยาทั่วไปที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยารีดอกซ์ ดังนี้



$$K_{cq} = \frac{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b}{[A_{red}]^a [B_{ox}]^b} \quad \dots\dots\dots(10.59)$$



เมื่อปฏิกิริยารีดอกซ์นี้เกิดขึ้นจนถึงสมดุลจะวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้ = 0 V

$$E_{cell} = E_{Cat} - E_{An} = 0 \quad \dots\dots\dots(10.62)$$

$$\therefore E_{Cathode} = E_{Anode} \quad \dots\dots\dots(10.63)$$

หรือ  $E_A = E_B$

$$E_A^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{red}}]^a}{[A_{\text{ox}}]^a} = E_B^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[B_{\text{red}}]^b}{[B_{\text{ox}}]^b} \dots\dots\dots(10.64)$$

$$E_B^\circ - E_A^\circ = \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{ox}}]^a [B_{\text{red}}]^b}{[A_{\text{red}}]^a [B_{\text{ox}}]^b} \dots\dots\dots(10.65)$$

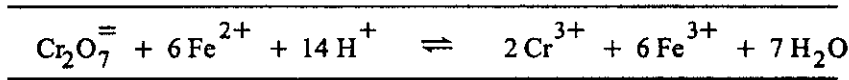
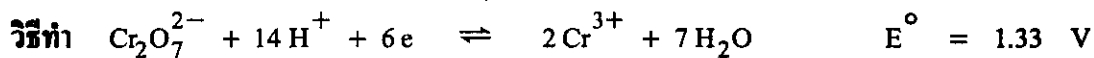
$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n(E_B^\circ - E_A^\circ)}{0.059} \dots\dots\dots(10.66)$$

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n(E_{\text{Cat}}^\circ - E_{\text{An}}^\circ)}{0.059} \dots\dots\dots(10.67)$$

$$= \frac{n E_{\text{cell}}^\circ}{0.059} \dots\dots\dots(10.68)$$

หรือ  $E_{\text{cell}}^\circ = \frac{0.059}{n} \log K_{\text{eq}} \dots\dots\dots(10.69)$

ตัวอย่างที่ 10.23 จงคำนวณหา  $K_{\text{eq}}$  โดยใช้สมการ (10.67) ของปฏิกิริยาโพแทสเซียมไดโครเมต กับเฟอร์รัสไอออน



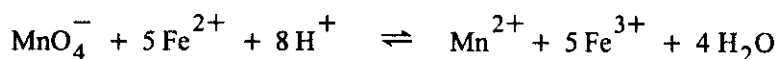
$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n(E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^\circ - E_{\text{Fe}^{3+}}^\circ)}{0.059}$$

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

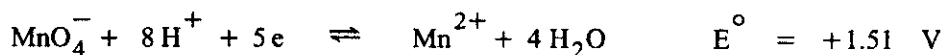
$$= 56.95$$

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

ตัวอย่างที่ 10.24 จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุล สำหรับปฏิกิริยา



จากตารางของค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน



ที่สมดุล

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

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

ย้ายข้างสมการ

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

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

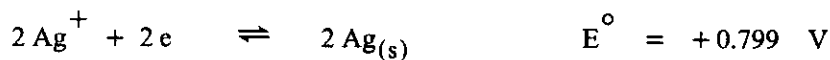
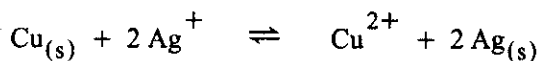
$$= 62.7$$

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

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

ตัวอย่างที่ 10.25 ชิ้นของทองแดง (copper) ถูกจุ่มอยู่ในสารละลาย 0.050 F  $\text{AgNO}_3$  ให้หาความเข้มข้นของไอออนแต่ละตัวในสารละลาย

วิธีทำ



ที่สมดุล

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

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

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

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

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

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

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

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

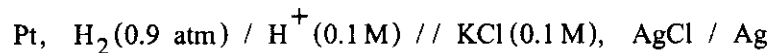
$$\frac{0.025}{[\text{Ag}^+]^2} = 4.3 \times 10^{15}$$

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

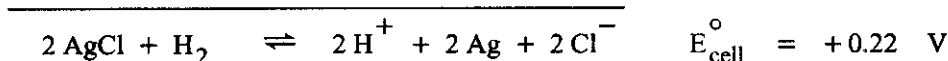
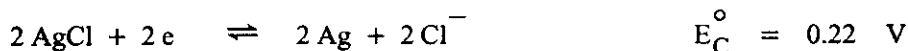
$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{1}{2}(0.050 - 2.4 \times 10^{-9})$$

$$\simeq 0.025$$

ตัวอย่างที่ 10.26 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ข้างล่างนี้ และคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์



วิธีทำ ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว



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

จากสูตรสมการที่ (10.69)

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cell}}^{\circ} &= \frac{0.059}{n} \log K_{\text{eq}} \\
 \log K_{\text{eq}} &= 0.22 \times \frac{2}{0.059} \\
 &= 7.46 \\
 K_{\text{eq}} &= 2.9 \times 10^7 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2}{[\text{H}_2]}
 \end{aligned}$$

#### กิจกรรมที่ 10.5

ท่านเข้าใจสมดุลของปฏิกิริยารีดอกซ์อย่างไรให้อธิบาย และสมดุลของปฏิกิริยาสัมพันธ์กับค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานอย่างไร ให้แสดงตามความเข้าใจของท่าน

#### 8. การหาค่าคงที่ของการแตกตัว ผลคูณของการละลาย และค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน จากการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

(Determination of Dissociation, Solubility product and Formation constants by cell potential measurements)

เมื่อทราบค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ทำให้สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของไอออนที่มีอยู่ในสารละลายได้ และเมื่อทราบค่าความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ในสารละลายจะทำให้สามารถคำนวณหาค่าคงที่ได้ ดังตัวอย่าง



ตัวอย่าง 10.27 จงคำนวณค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด HP จากเซลล์



ที่มีค่าความต่างศักย์เท่ากับ 0.295 โวลต์

วิธีทำ ตามแผนผังของเซลล์ที่เขียนไว้ ใช้ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจนเป็นแคโทด

ดังนั้น  $E_c = 0.000$  สำหรับอีกครึ่งเซลล์คือแอนโนด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



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

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

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

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

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

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

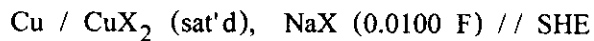


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{P}^-]}{[\text{HP}]}$$

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

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

ตัวอย่างที่ 10.28 สารประกอบของ  $\text{CuX}_2$  ถูกทำให้อิ่มตัวในสารละลาย 0.0100 F ของ NaX หลังจากถึงจุดสมดุลสารละลายนี้ถูกนำมาประกอบเป็นเซลล์ดังนี้



สมมติว่าความต่างศักย์ของเซลล์มีค่าเท่ากับ 0.0103 โวลต์ จงคำนวณหาค่าผลคูณของสารละลาย  $\text{CuX}_2$

วิธีทำ

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_C - E_A \\ 0.0103 &= 0.000 - \left[ E_{\text{Cu}^{2+}}^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right] \\ &= -0.337 - \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] \\ [\text{Cu}^{2+}] &= 1.7 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

เมื่อ  $\text{X}^-$  มีค่าความเข้มข้น = 0.0100 F

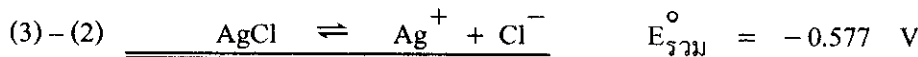
$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= [\text{Cu}^{2+}] [\text{X}^-]^2 \\ &= (1.7 \times 10^{-12}) (0.0100)^2 \\ &= 1.7 \times 10^{-16} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 10.29 จากข้อมูลของค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน จงคำนวณหาค่าผลคูณของการละลาย ( $K_{\text{sp}}$ ) ของ AgCl

วิธีทำ ปฏิกริยาของการละลายของตะกอน AgCl คือ



จากตารางในภาคผนวกที่ 7



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

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

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

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

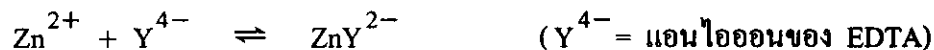
$$\log K_{\text{sp}} = -\frac{0.577}{0.59} = -9.760$$

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

ตัวอย่างที่ 10.30 สารละลายที่เตรียมโดยผสม 100.0 ลบ.ซม. ของ 0.05 F  $\text{Zn}^{2+}$  กับ 150 ลบ.ซม. ของ 0.10 F EDTA และ pH ของสารละลายมีค่าเท่ากับ 5.00 สารละลายถูกประกอบเป็นเซลล์ดังนี้



ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์วัดได้เท่ากับ 1.35 V จงคำนวณหาค่า  $K_f$  ของปฏิกิริยา



วิธีทำ  $E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \dots\dots\dots(1)$

$$1.35 = E_{\text{SCE}} - (E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}) \dots\dots\dots(2)$$

$$E_{\text{SCE}} = 0.282 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.763 \text{ V}$$

$$K_f = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \dots\dots\dots(3)$$

$$[\text{ZnY}^{2-}] = \frac{100 \times 0.05}{250} = 0.02 \text{ F}$$

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{150 \times 0.10 - 100 \times 0.05}{250} = 0.04 \text{ F}$$

ที่ pH = 5  $\alpha_4 = 3.5 \times 10^{-7}$  จากตารางที่ 9.7

$$\begin{aligned} \therefore [Y^{4-}] &= \alpha_4 \times C_{\text{EDTA}} = 3.5 \times 10^{-7} \times 0.04 \\ &= 1.4 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

จาก (3) 
$$\frac{1}{[Zn^{2+}]} = K_f \frac{[Y^{4-}]}{[ZnY^{2-}]}$$

แทนค่า  $[ZnY^{2-}]$  และ  $[Y^{4-}]$

$$\therefore \frac{1}{[Zn^{2+}]} = \frac{1.4 \times 10^{-8}}{0.02} K_f = 7.0 \times 10^{-7} K_f \dots\dots\dots(4)$$

แทน (4) ลงใน (2)

$$\begin{aligned} 1.35 &= 0.282 + 0.763 + \frac{0.059}{2} \log 7.0 \times 10^{-7} K_f \\ \frac{0.059}{2} \log K_f &= 1.35 - 0.282 - 0.763 - \frac{0.059}{2} \log 7.0 \times 10^{-7} \\ &= 0.305 + \frac{0.059}{2} \times 6.155 \\ &= 0.305 + 0.182 \\ &= 0.487 \\ \log K_f &= 16.49 \\ K_f &= 3.09 \times 10^{16} \end{aligned}$$

**กิจกรรมที่ 10.6**

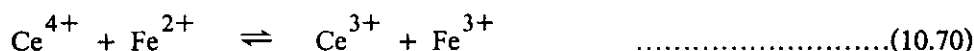
จากตัวอย่างที่ 10.30 ถ้าต้องการให้วัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้เท่ากับ 0.98 V ต้องปรับ pH ให้มีค่าเท่ากับเท่าไร

**9. การไทเทรตแบบเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox titration)**

สิ่งที่สำคัญในการวิเคราะห์หาปริมาณ โดยการไทเทรตทุกวิธี คือการหาจุดยุติของปฏิกิริยา นอกจากการใช้อินดิเคเตอร์ที่สายตาสามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงได้แล้ว ยังสามารถใช้วิธีการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต โดยการพลอตกราฟระหว่างการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพ

ของสารละลายกับปริมาณไทแทนต์ที่เติมลงไป แล้วหาจุดยุติจากเคอร์ฟ โดยทั่วไปการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตสร้างได้จากการพลอตกราฟระหว่าง p-function ของไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยา กับปริมาณไทแทนต์ แต่ในกรณีของปฏิกิริยารีดอกซ์เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยาจะมีผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายเปลี่ยนแปลง ด้วยเหตุผลนี้จึงสามารถใช้ค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าในการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตแทน p-function ของไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยาได้ โดยให้ค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าเป็นแกน Y และปริมาณของไทแทนต์ที่เติมเป็นแกน X

เพื่อความเข้าใจให้พิจารณาการไทเทรต Fe (II) ด้วย Ce (IV)



เริ่มทำการไทเทรตโดยเติม  $\text{Ce}^{4+}$  ลงใน  $\text{Fe}^{2+}$  และเมื่อปฏิกิริยาดังกล่าวถึงสมดุลจะได้ค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองเท่ากัน



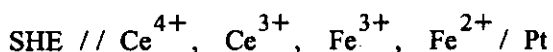
ค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองที่เท่ากันนี้เรียกว่า  $E_{\text{system}}$

$$E_{\text{Ce}^{4+}} = E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{system}} \quad \dots\dots\dots(10.73)$$

ถ้าในการไทเทรตมีอินดิเคเตอร์ออกซิเดชัน - รีดักชัน อยู่ในสารละลายด้วยปฏิกิริยาก็จะเกิดกับอินดิเคเตอร์ด้วยเช่นกันจนถึงสมดุล ศักย์ไฟฟ้าของทุกครึ่งปฏิกิริยาจะมีค่าเท่ากัน

$$E_{\text{In}} = E_{\text{Ce}^{4+}} = E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{system}} \quad \dots\dots\dots(10.74)$$

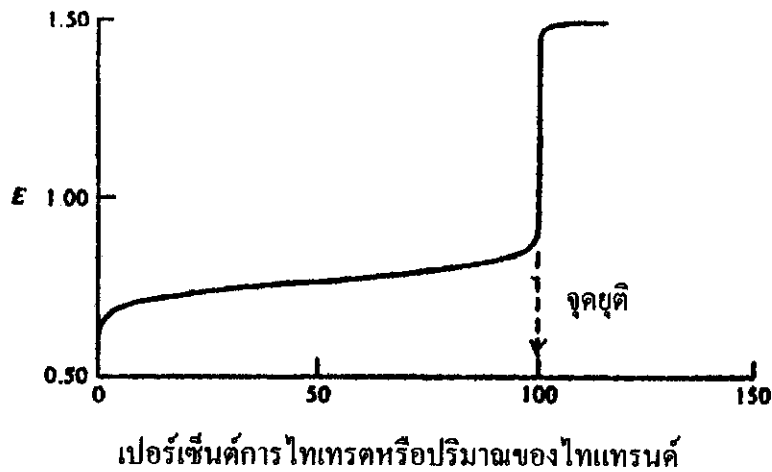
ศักย์ไฟฟ้าของระบบ ( $E_{\text{system}}$ ) สามารถวัดได้จากการทดลองโดยการวัดค่าความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้า การไทเทรต Fe (II) ด้วย Ce (IV) การวิเคราะห์ทำได้โดยการต่อเซลล์ไฟฟ้า ดังนี้



ศักย์ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม จะเกิดได้จากการถ่ายเทอิเล็กตรอนของทั้งสองปฏิกิริยา คือ 10.71 และ 10.72

อัตราส่วนของความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์กับตัวรีดิวซ์จะเปลี่ยนแปลงไปตามการไทเทรต (ปริมาณไทแทนต์ที่เติม) ดังนั้น  $E_{\text{system}}$  ก็จะเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย ถ้าทราบปริมาณและความเข้มข้นของสารที่ถูกไทเทรตกับความเข้มข้นของไทแทนต์ เราสามารถคำนวณหาค่า  $E_{\text{Ce}^{4+}}$ ,  $E_{\text{Fe}^{3+}}$  หรือ  $E_{\text{system}}$  เมื่อเติมไทแทนต์ปริมาณต่าง ๆ ลงไปไทเทรตได้ เมื่อ

ได้ข้อมูลจากการคำนวณก็สามารถสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตซึ่งเป็นเคอร์ฟตามทฤษฎี จากเคอร์ฟที่ได้สามารถนำมาใช้ศึกษาหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่ใช้ในการไทเทรตสารละลายคู่นี้ได้ โดยอินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้ต้องมีคุณสมบัติที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสีได้ในช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้ามากที่สุดของการไทเทรต (inflection point) ในทางการทดลองจะไม่ทราบค่าความเข้มข้นของสารละลายที่ถูกไทเทรตเพราะเป็นสิ่งที่ต้องการหา เราสามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย เมื่อเติมไทเทรนต์ลงไปปริมาณต่างๆ กัน แล้วนำมาสร้างกราฟ จากเคอร์ฟที่ได้ สามารถหาจุดยุติได้ ซึ่งคือจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้ามากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 10.6



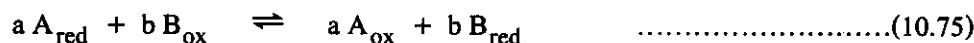
รูปที่ 10.6 เคอร์ฟของการไทเทรต

ในบทนี้จะขอก้าวถึงการสร้างเคอร์ฟที่ได้จากการคำนวณตามทฤษฎี และอินดิเคเตอร์ที่ใช้เท่านั้น สำหรับวิธีการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตเพื่อหาจุดยุติ โดยใช้เครื่องมือวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่เรียกว่า โพลเทนซิโอเมตริกไทเทรชัน จะกล่าวถึงในชั้นสูง (เคมีวิเคราะห์ 2, CH 334 และ CM333)

### 9.1 ศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล (Equivalence point potential)

ในการไทเทรตแบบเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นสามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลจากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานได้

ให้พิจารณาปฏิกิริยารีดอกซ์ทั่วๆ ไป เช่นเดียวกับสมการ 10.58



ครึ่งปฏิกิริยาคือ



$$E_A = E_A^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{red}}]^a}{[A_{\text{ox}}]^a} \quad \text{.....(10.78)}$$

$$= E_A^\circ - \frac{0.059}{n} a \log \frac{[A_{\text{red}}]}{[A_{\text{ox}}]} \quad \text{.....(10.79)}$$

$$E_B = E_B^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[B_{\text{red}}]^b}{[B_{\text{ox}}]^b} \quad \text{.....(10.80)}$$

$$= E_B^\circ - \frac{0.059}{n} b \log \frac{[B_{\text{red}}]}{[B_{\text{ox}}]} \quad \text{.....(10.81)}$$

เมื่อไทเทรตถึงจุดสมมูล และปฏิกิริยาถึงสมดุลจะได้  $E_A = E_B$  ถ้าปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในอัตราส่วน  $a : b = 1 : 1$  หรือ  $a = b$  สามารถจะคำนวณศักย์ไฟฟ้าที่จุด สมมูลได้ดังนี้

(10.79) + (10.81)

$$2E = E_A^\circ + E_B^\circ - \frac{0.059}{n} a \log \frac{[A_{\text{red}}] \times [B_{\text{red}}]}{[A_{\text{ox}}] \times [B_{\text{ox}}]} \quad \text{.....(10.82)}$$

จากปฏิกิริยา (10.75) จะพิจารณาความเข้มข้นที่จุดสมมูลได้ดังนี้

$$b[A_{\text{red}}] = a[B_{\text{ox}}] \quad \text{.....(10.83)}$$

$$b[A_{\text{ox}}] = a[B_{\text{red}}] \quad \text{.....(10.84)}$$

ในเมื่อ  $a = b$   $[A_{\text{red}}] = [B_{\text{ox}}] \quad \text{.....(10.85)}$

$$[A_{\text{ox}}] = [B_{\text{red}}] \quad \text{.....(10.86)}$$

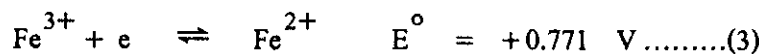
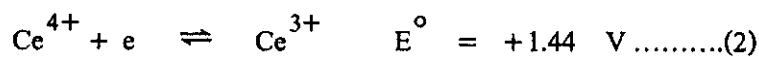
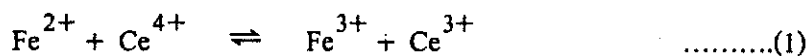
แทนค่า (10.85), (10.86) ลงในสมการ (10.82)

$$2E = E_A^\circ + E_B^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{\cancel{[A_{\text{red}}]} \times \cancel{[B_{\text{red}}]}}{\cancel{[A_{\text{ox}}]} \times \cancel{[B_{\text{ox}}]}}$$

$$\begin{aligned}
2E &= E_A^\circ + E_B^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{red}}] \times [B_{\text{red}}]}{[A_{\text{ox}}] \times [B_{\text{ox}}]} \\
&= E_A^\circ + E_B^\circ - \frac{0.059}{n} a \log 1 \\
E &= \frac{E_A^\circ + E_B^\circ}{2} \dots\dots\dots(10.87)
\end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 10.31 จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารที่ทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ได้แต่ละตัวที่จุดสมมูล

ในการไทเทรต 0.100 M Fe<sup>2+</sup> ด้วย 0.100 M Ce<sup>4+</sup> ที่ 25° C



จากสูตรในสมการที่ (10.87) เมื่อ a = b

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

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

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

พิจารณาแต่ละครึ่งปฏิกิริยา

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

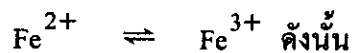
$$1.11 = 0.771 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \dots\dots\dots(8)$$

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

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 1.76 \times 10^{-6} \dots\dots\dots(10)$$



เมื่อนำ 0.100 M  $\text{Fe}^{2+}$  ไทเทรตกับ 0.100 M  $\text{Ce}^{4+}$  แสดงว่าที่จุดสมมูลปริมาตรจะเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า ดังนั้นถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์  $\text{Fe}^{3+}$  ที่เกิดขึ้นควรมีความเข้มข้นเท่ากับ  $\frac{0.100}{2} = 0.05 \text{ M}$  แต่เนื่องจากปฏิกิริยาจะต้องมีสมดุลระหว่าง



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

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

$$\therefore \text{Fe}^{3+} \approx 0.05 \text{ โมลต่อลบ.คม.}$$

แทนค่า  $[\text{Fe}^{3+}]$  ลงใน (10)

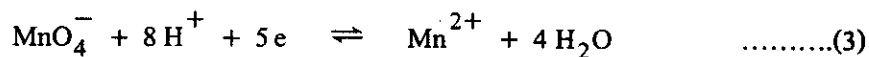
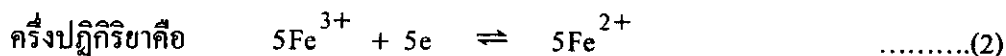
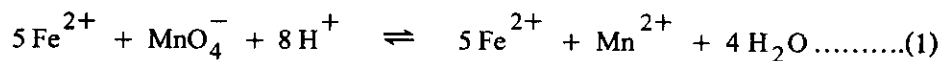
$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}] &= 1.75 \times 10^{-6} \times 0.05 \\ &= 8.75 \times 10^{-8} \text{ โมลต่อลบ.คม.} \end{aligned}$$

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

$$\text{Fe}^{3+} = \text{Ce}^{3+} \approx 0.05 \text{ โมลต่อลบ.คม.}$$

ในกรณีที่ปฏิกิริยาข้างยากกว่าตัวอย่างข้างบนคือ ปฏิกิริยาไม่ได้เกิดขึ้นในอัตราส่วน 1 : 1 ( $a \neq b$ ) การหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล สามารถคำนวณหาได้ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 10.32 จงหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา



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

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

ที่สมดุล  $E_1 = E_2$

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

$$(4) + (6) \quad 6E = 5E_{\text{MnO}_4^-}^\circ + E_{\text{Fe}^{2+}}^\circ - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \quad \dots\dots\dots(7)$$

ที่จุดสมมูลจะได้

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

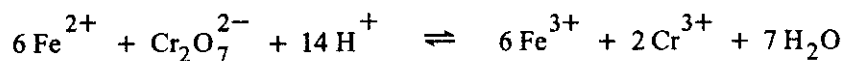
$$[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-] \quad \dots\dots\dots(9)$$

แทนค่า (8) และ (9) ลงใน (7)

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

$$= \frac{5E_{\text{MnO}_4^-}^\circ + E_{\text{Fe}^{2+}}^\circ}{6} - \frac{0.059}{6} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8} \quad \dots\dots\dots(11)$$

ตัวอย่างที่ 10.33 จงหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา



โดยวิธีการเดียวกับตัวอย่างที่ (10.32)

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

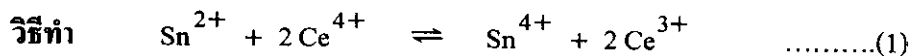
ที่จุดสมมูล

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

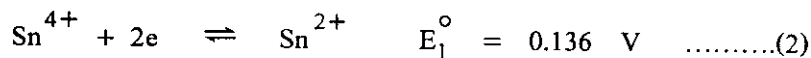
$$[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

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

ตัวอย่างที่ 10.34 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลในการไทเทรต  $\text{Sn}^{2+}$  ด้วย  $\text{Ce}^{4+}$

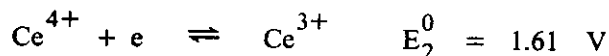


ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



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

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



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

$E_1 = E_2$  ที่สมมูล

$$(4) + (5) \quad 3E = 2E_1^\circ + E_2^\circ - 0.059 \log \frac{[\text{Sn}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Sn}^{4+}][\text{Ce}^{4+}]}$$

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

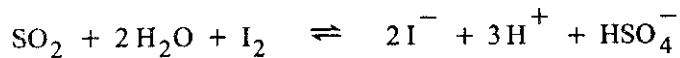
$$[\text{Ce}^{3+}] = 2[\text{Sn}^{4+}]$$

$$E = \frac{2E_1^\circ + E_2^\circ}{3} = \frac{0.272 + 1.61}{3} \\ = \frac{1.88}{3} = 0.63 \text{ V}$$

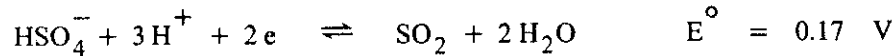
จากตัวอย่างทั้ง 4 (10.31, 10.32, 10.33, 10.34) นี้ จะเห็นได้ว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลไม่ได้ขึ้นอยู่กับค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเพียงอย่างเดียว บางปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับ  $\text{H}^+$  ด้วย และบางปฏิกิริยาอาจจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนผลิตภัณฑ์ด้วย เช่นตัวอย่างที่ 10.33 ดังนั้นในการคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลจำเป็นต้องเข้าใจวิธีการคำนวณ จะไม่มีสูตรเฉพาะในการคำนวณ

### กิจกรรมที่ 10.7

จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรตปฏิกิริยา



เมื่อสารละลายที่จุดสมมูลมีความเข้มข้นของ  $\text{HSO}_4^-$  เท่ากับ 0.12 F pH = 4

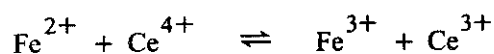


### 9.2 การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต

เคอร์ฟของการไทเทรตแบบเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ จะมีลักษณะอย่างไรขึ้นอยู่กับคุณสมบัติเฉพาะตัว หรือธรรมชาติของตัวออกซิไดส์ และตัวรีดิวซ์ ความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ หรือตัวรีดิวซ์ และความสมบูรณ์ของปฏิกิริยา การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตสามารถทำได้ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 10.35 จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N Fe (II) ด้วย 0.1000 N Ce (IV) สมมติว่าสารละลายทั้งสองชนิดมี  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.0 \text{ F}$

วิธีทำ ปฏิกิริยาคือ



#### 1) ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น

เมื่อยังไม่เติม  $\text{Ce}^{4+}$  ลงในสารละลายของ  $\text{Fe}^{2+}$  ก็จะไม่มีการเกิด  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{Ce}^{3+}$  เกิดขึ้นในสารละลาย ดังนั้นจึงไม่สามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าได้ ณ จุดเริ่มต้นนี้

2) เมื่อไทเทรตด้วย Ce (IV) จำนวน 5.00 ลบ.ชม.

เมื่อเติม Ce<sup>4+</sup> ยังไม่ถึงจุดสมมูล Ce<sup>4+</sup> ที่เหลือในปฏิกิริยาจะน้อยมาก

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{5.00 \times 0.1000}{55.00} - [\text{Ce}^{4+}]$$

$$\approx \frac{0.500}{55.00}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{5.00 \times 0.1000}{55.00} - [\text{Ce}^{4+}]$$

$$\approx \frac{0.500}{55.00}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{50.0 \times 0.0500 - 5.00 \times 0.100}{55.00} + [\text{Ce}^{4+}]$$

$$\approx \frac{2.00}{55.00}$$

เมื่อปฏิกิริยาถึงสมมูล E ของ system สามารถคำนวณได้จากครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองอันใดอันหนึ่ง

$$E = E_{\text{Ce}}^{\circ} - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

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

ถ้าใช้สมการของ Ce<sup>4+</sup> จะพบว่ายังคงติดค่า [Ce<sup>4+</sup>] ทำให้ไม่สามารถคำนวณได้ ดังนั้นควรใช้สมการของ [Fe<sup>3+</sup>] นั่นคือ

$$E = 0.68 - 0.059 \log \frac{2.00 / 55.00}{0.500 / 55.00}$$

$$E = + 0.64 \text{ V}$$

3) ที่จุดสมมูล เมื่อเติม Ce<sup>4+</sup> จำนวน 25.0 ลบ.ชม.

จากสมการ (10.87) หน้า 756

$$E = \frac{E_{\text{Ce}^{4+}}^{\circ} + E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ}}{2}$$

$$= \frac{+1.44 + 0.68}{2} = 1.06 \text{ V}$$

4) หลังจากการเติม 25.10 ลบ.ซม. ของ  $Ce^{4+}$  สารละลายจะมี  $Ce^{4+}$  มากเกินพอ  $Fe^{2+}$  จะถูกไทเทรตไปจนหมด ดังนั้น  $Fe^{2+}$  จะมีเหลือน้อยมาก เนื่องจากมีสมมูลของสมการ จึงได้

$$\begin{aligned}
 [Fe^{3+}] &= \frac{25.00 \times 0.1000}{75.10} - [Fe^{2+}] \approx \frac{2.500}{75.10} \\
 [Ce^{3+}] &= \frac{25.00 \times 0.1000}{75.10} - [Fe^{2+}] \approx \frac{2.500}{75.10} \\
 [Ce^{4+}] &= \frac{25.10 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{75.10} + [Fe^{2+}] \\
 &\approx \frac{0.010}{75.10}
 \end{aligned}$$

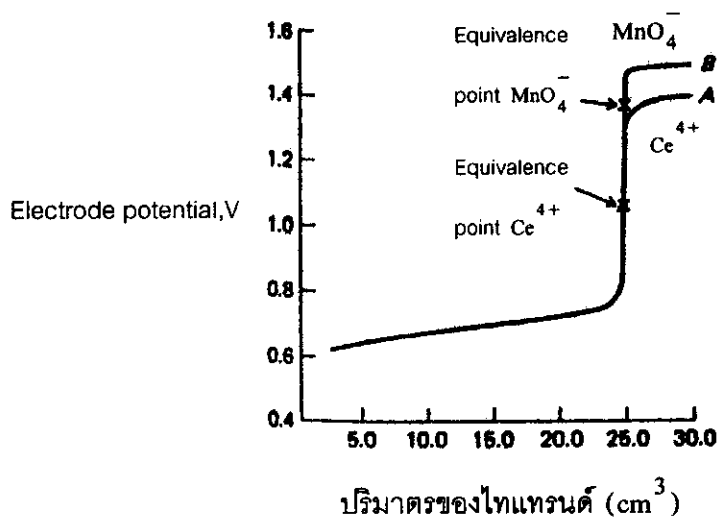
การคำนวณศักย์ไฟฟ้าก็สามารถคำนวณได้จากครึ่งปฏิกิริยาทั้ง 2 เช่นกัน แต่ถ้าใช้สมการของ  $Fe^{3+}$  จะทำให้คำนวณค่าไม่ได้ เพราะไม่ทราบความเข้มข้นของ  $[Fe^{2+}]$  ดังนั้น ควรใช้สมการของ  $Ce^{4+}$

$$\begin{aligned}
 E &= +1.44 - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \\
 E &= +1.44 - 0.059 \log \frac{2.500 / 75.10}{0.010 / 75.10} \\
 &= +1.30 \text{ V}
 \end{aligned}$$

เมื่อทำการคำนวณในทำนองที่กล่าวมานี้จะได้ข้อมูลของการไทเทรตดังแสดงในตารางที่ 10.1 และเมื่อนำมาสร้างกราฟจะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 10.7

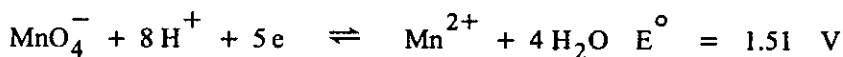
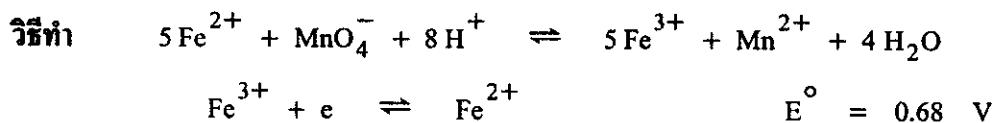
ตารางที่ 10.1 ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายในการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N Fe (II) ด้วย 0.100 N ของไทเทรนต์

ปริมาตรของ 0.100 N ของไทเทรนต์ (cm <sup>3</sup> )	ศักย์ไฟฟ้าวัดเทียบกับ SHE (V)	
	ไทเทรตด้วย Ce <sup>4+</sup> (ตัวอย่างที่ 10.35)	ไทเทรตด้วย MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (ตัวอย่างที่ 10.36)
5.00	0.64	0.64
15.00	0.69	0.69
20.00	0.72	0.72
24.00	0.76	0.76
24.90	0.82	0.82
25.00	1.06	1.37
25.10	1.30	1.48
26.00	1.36	1.49
30.00	1.40	1.50



รูปที่ 10.7 เฮอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N Fe (II) ด้วย  
(A) 0.1000 N Ce<sup>4+</sup> และ (B) 0.1000 N MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>

ตัวอย่างที่ 10.36 จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N Fe(II) ด้วย 0.1000 N  $\text{KMnO}_4$  สมมติว่าตลอดการไทเทรตสารละลายมีความเข้มข้นของ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เท่ากับ 1.0 หน่วยแอกติวิตี



1) ที่จุดก่อนถึงจุดสมมูล การคำนวณไม่ยุ่งยากจะคำนวณศักย์ไฟฟ้าของระบบได้จากสมการของ  $\text{Fe}^{3+}$  เช่นเดียวกับตัวอย่างที่ 10.35 และผลของการคำนวณจะได้ค่าเท่ากัน

2) ที่จุดสมมูลสามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าได้จากสมการ (11) หน้า 758

$$E = \frac{E^\circ_{\text{Fe}^{3+}} + 5E^\circ_{\text{MnO}_4^-}}{6} - \frac{0.059}{6} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

$$[\text{H}^+] \approx 1.0$$

$$E = \frac{0.68 + 5(1.51)}{6} - \frac{0.059}{6} \log \frac{1}{[1.0]^8}$$

$$= 1.37 \text{ V}$$

3) เมื่อเติมไทเทรนต์เกินจุดสมมูล (เมื่อเติม 0.1000 N  $\text{KMnO}_4 = 25.10$  ลบ.ซม.)

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{50.00 \times 0.0500}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\approx \frac{2.500}{75.10}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{1}{5} \left[ \frac{(50.00 \times 0.0500)}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}] \right]$$

$$\approx \frac{0.500}{75.10}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{1}{5} \left[ \frac{(25.10 \times 0.100 - 50.00 \times 0.0500)}{75.10} + [\text{Fe}^{2+}] \right]$$

$$\approx \frac{2.0 \times 10^{-3}}{75.10}$$



$$E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-]}$$

$$E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{0.500 / 75.10}{(1.0)^8 (2.0 \times 10^{-3}) / 75.10}$$

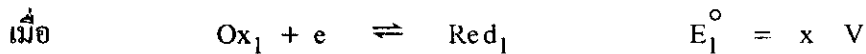
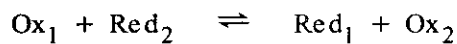
$$= 1.48 \text{ V}$$

เมื่อคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดเมื่อเติมไทเทรนต์ลงไปปริมาณต่าง ๆ กันจะได้ข้อมูลดังแสดงในตารางที่ 10.1 และเมื่อสร้างกราฟจะได้ลักษณะดังที่แสดงในรูปที่ 10.7

ลักษณะของเคอร์ฟจะมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้ากว้างหรือแคบนั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย, ค่าคงที่ของปฏิกิริยาและความแตกต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยา การไทเทรตจะให้ลักษณะกราฟที่คมชัด และหาจุดสมมูลได้ควรให้ p-function ของตัวรีดิวซ์ในปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปอย่างน้อย 2 หน่วยที่จุดสมมูล การที่มีค่า pRed เปลี่ยนไปมากก็จะทำให้ค่า E ของปฏิกิริยาเปลี่ยนไปได้มากขึ้นเช่นกัน

ในการไทเทรตใด ๆ ก็ตามผลที่ได้ควรมีความถูกต้องสูง ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นไม่ควรเกิน 1 ppt % ปฏิกิริยาในการไทเทรตจะเกิดขึ้นสมบูรณ์หรือไม่เพียงใดขึ้นอยู่กับค่าคงที่ที่สมดุลของปฏิกิริยานั้น ๆ เราสามารถคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาได้ว่าควรมีค่าเท่าใด จึงจะทำให้การไทเทรตเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์

**ตัวอย่างที่ 10.37** ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการไทเทรตคือ



a) จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) เมื่อมีสภาวะของการไทเทรตดังนี้คือ 50 ลบ.ซม. ของ 0.10 M Red<sub>2</sub> ถูกไทเทรตด้วย 0.10 M Ox<sub>1</sub> เมื่อเติม 49.95 ลบ.ซม. ของไทเทรนต์ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้สมบูรณ์ และเมื่อเติมไทเทรนต์ลงไปอีก 2-3 หยด (0.10 ลบ.ซม.) จะทำให้ค่า pRed<sub>2</sub> เปลี่ยนไปได้ 2 หน่วย

b) จงหาความแตกต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองจากค่า K<sub>1</sub> (x-y = ?)

วิธีทำ a) เมื่อนำ 0.10 M Red<sub>2</sub> มา 50 ลบ.ซม. ผสมกับ 0.10 M Ox<sub>1</sub> 49.95 ลบ.ซม.

แสดงว่ามีความเข้มข้นของ Red<sub>2</sub> เหลืออยู่

$$[\text{Red}_2] = \frac{50 \times 0.10 - 49.95 \times 0.10}{99.95}$$

$$\approx 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$p\text{Red}_2 = 4.30$$

เมื่อมีการเปลี่ยน pRed<sub>2</sub> 2 หน่วย แสดงว่า pRed<sub>2</sub> จะมีค่าเท่ากับ 6.30

$$p\text{Red}_2 = 6.30$$

$$[\text{Red}_2] = 5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

แสดงว่าเมื่อมีการเติมไทแทนต์เป็น 49.95 + 0.10 = 50.05 ลบ.ซม. จะทำให้มี

[Red<sub>2</sub>] = 5 × 10<sup>-7</sup> M และมี [Ox<sub>1</sub>] เท่ากับ

$$[\text{Ox}_1] = \frac{50.05 \times 0.10 - 50.0 \times 0.10}{100.05}$$

$$\approx 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

[Red<sub>1</sub>] และ [Ox<sub>2</sub>] ที่เกิดขึ้นจะเท่ากัน และเท่ากับปริมาณ [Red<sub>2</sub>] ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น

$$\therefore [\text{Red}_1] = [\text{Ox}_2] \approx \frac{50 \times 0.10}{100.05} = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\therefore K_t = \frac{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2][\text{Ox}_1]} = \frac{(5 \times 10^{-2})(5 \times 10^{-2})}{(5 \times 10^{-5})(5 \times 10^{-7})}$$

$$= 1 \times 10^8$$

b) จากสมการที่ 10.69 หน้า 745

$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = \frac{0.059}{n} \log K_{\text{eq}}$$

$$\therefore E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{0.059}{1} \log 1 \times 10^8 \quad (K_t \text{ คือ } K_{\text{eq}})$$

$$= 0.47 \text{ V}$$

แสดงว่าความแตกต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าเท่ากับ 0.47 V

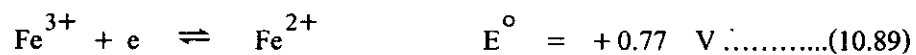
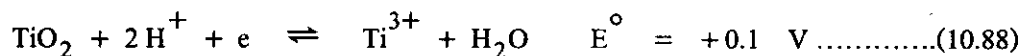
### กิจกรรมที่ 10.8

จงสร้างกราฟของการไทเทรต 0.15 M  $\text{Cl}^-$  จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.15 M  $\text{AgNO}_3$  โดยวัดค่าศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้ว SCE

### 9.3 การไทเทรตสารผสม

สารละลายที่ประกอบด้วยตัวออกซิไดส์ หรือตัวรีดิวซ์ผสมกัน 2 ชนิด เคอร์ฟของการไทเทรต จะมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าอย่างรวดเร็วอยู่ 2 ช่วง ถ้าความแตกต่างกันของศักย์ไฟฟ้าของ 2 สปีชีส์ต่างกันมากกว่า 0.2 โวลต์ ช่วงชันของเคอร์ฟทั้ง 2 ช่วง จะเห็นได้ชัดเจนจากเคอร์ฟ ดังนั้นการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับสารผสมจึงไม่ยุ่งยาก ถ้าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของทั้งสองสปีชีส์มีความแตกต่างกันมาก ๆ

ตัวอย่างเช่น ในการไทเทรตสารละลายที่มี  $\text{Fe}(\text{II})$  ผสมอยู่กับ  $\text{Ti}(\text{III})$  ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของระบบคือ



เมื่อเริ่มเติมเปอร์แมงกาเนต,  $\text{MnO}_4^-$  จะถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยากับไทเทเนียม (III) ไอออนจนหมด เพราะ  $\text{Ti}^{3+}$  เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่า  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{MnO}_4^-$  เป็นตัวออกซิไดส์) ช่วงแรกจึงคำนวณศักย์ไฟฟ้า (E) จากสมการของไทเทเนียม ลักษณะกราฟจะเหมือนการไทเทรต  $\text{Ti}(\text{III})$  เพียงอย่างเดียว

$$E = +0.1 - 0.059 \log \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{TiO}_2][\text{H}^+]^2} \dots\dots\dots(10.90)$$

เมื่อไทเทรตจนถึงจุดสมมูลหยดแรกของ  $\text{MnO}_4^-$  ที่เติมต่อไปก็จะทำปฏิกิริยากับ  $\text{Fe}^{2+}$  การคำนวณศักย์ไฟฟ้าจึงใช้สมการของ  $\text{Fe}^{3+}$

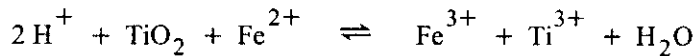
$$E = +0.77 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \dots\dots\dots(10.91)$$

ลักษณะเคอร์ฟที่ได้ในช่วงที่ 2 จะมีลักษณะเหมือนการไทเทรต  $Fe^{2+}$  เพียงอย่างเดียว (คล้ายกับรูป 10.7 (A) แต่อย่างไรก็ตามเมื่อถึงจุดสมมูลจุดแรกสารละลายก็จะมี  $TiO_2$  เกิดขึ้นผสมอยู่กับ  $Fe^{2+}$  ที่จะถูกไทเทรตด้วย  $MnO_4^-$  ดังนั้นเพื่อความสะดวก และถูกต้องในการคำนวณศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลจุดแรกนี้สามารถคำนวณได้จากสมการของเนินส์ทั้งของ  $Fe(II)$  และ  $Ti(III)$  รวมกัน เพราะว่าในระบบของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ในสารละลายที่ถึงสมดุลจะมีศักย์ไฟฟ้าของแต่ละครึ่งปฏิกิริยาเท่ากัน

(10.90) + (10.91)

$$2E = 0.1 + 0.77 - 0.059 \log \frac{[Ti^{3+}][Fe^{2+}]}{[TiO_2][Fe^{3+}][H^+]^2} \dots\dots\dots(10.92)$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่จุดสมมูลจุดแรกคือ

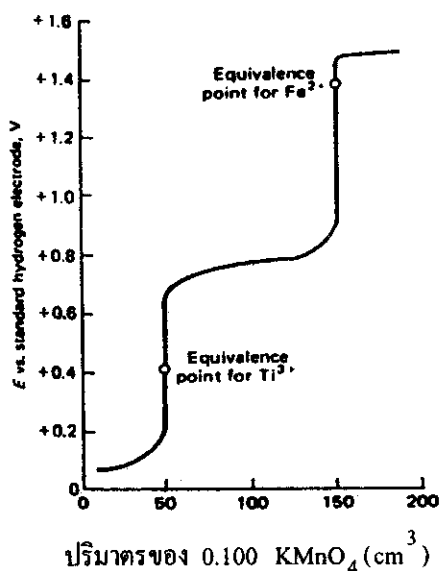


จะเห็นได้ว่า  $[Fe^{3+}] \simeq [Ti^{3+}]$

จากสมการที่ (10.92) จะได้

$$E = \frac{0.87}{2} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[TiO_2][H^+]^2} \dots\dots\dots(10.93)$$

จากสมการนี้จะสามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของจุดแรกได้ โดยที่  $[Fe^{2+}]$  และ  $[TiO_2]$  จะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นเป็นฟอร์แมลของ  $Fe^{2+}$  และ  $Ti^{3+}$  เริ่มต้นตามลำดับ เคอร์ฟของการไทเทรต  $Fe(II)$  ที่ผสมกับ  $Ti(III)$  แสดงไว้ในรูปที่ 10.8



รูปที่ 10.8 เคอร์ฟของการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของสารผสมที่มี  $Ti^{3+}$  เข้มข้น

0.100 F และ  $Fe^{2+}$  0.200 F ด้วย 0.100 N  $KMnO_4$

#### 9.4 รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (Redox indicators)

อินดิเคเตอร์ที่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตาเปล่า (visual indicator) ที่ใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์มีอยู่หลายชนิดคือ

##### 9.4.1 ตัวไทเทรนต์เองเป็นอินดิเคเตอร์ (Self indicator)

ไทเทรนต์ที่มีสีเข้ม สามารถใช้เป็นตัวชี้บอกจุดยุติได้ ตัวอย่างเช่น 0.02 M  $KMnO_4$  มีสีม่วงเข้ม ถ้าอยู่ในสารละลายที่เจือจางจะมีสีชมพู ผลที่เกิดจากการรีดิวซ์  $KMnO_4$  คือ  $Mn^{2+}$  ที่ไม่มีสี ดังนั้นในการไทเทรตเมื่อเติม ไทเทรนต์  $KMnO_4$  ลงไปสีของ  $KMnO_4$  จะจางหายไปทันที เพราะเกิดปฏิกิริยากับตัวรีดิวซ์ ได้สารละลายไม่มีสีของ  $Mn^{2+}$  เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ และเติม 1 หยดของ  $KMnO_4$  ที่มากเกินไป จะทำให้สารละลายปรากฏเป็นสีชมพู ดังนั้นจะเห็นได้ว่าจุดยุติที่มองเห็นจะเป็นจุดที่เกินจุดสมมูล แต่ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นนี้น้อยมาก และสามารถแก้ไขได้ด้วยการไทเทรตแบบลงค์

#### 9.4.2 อินดิเคเตอร์เฉพาะ (Specific indicator)

หมายถึงอินดิเคเตอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับรีเอเจนต์ตัวใดตัวหนึ่งของการไทเทรต แล้วให้สีที่มองเห็นได้ สามารถใช้อินดิเคเตอร์นี้ได้เฉพาะเมื่อการไทเทรตนั้นมีรีเอเจนต์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับอินดิเคเตอร์อยู่ด้วยเท่านั้น เช่น น้ำแป้ง (starch) สามารถเกิดปฏิกิริยาให้สารประกอบเชิงซ้อนกับไอโอดีนที่มีสีน้ำเงินเข้ม ดังนั้นในการไทเทรตใด ๆ ที่มีไอโอดีนมาเกี่ยวข้องด้วยสามารถใช้แป้งเป็นอินดิเคเตอร์ สีน้ำเงินของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างน้ำแป้งกับไอโอดีนจะปรากฏขึ้นไว้มาก แม้มีปริมาณของไอโอดีนเพียงเล็กน้อย เมื่อทำการไทเทรตด้วยรีดิวซ์ด้วยสารละลายไอโอดีนที่จุดสมมูลสารละลายจะยังคงไม่มีสี แต่เมื่อเติมไทแทนต์ไอโอดีนลงไปเกินพออีก 1 หยด สารละลายจะปรากฏสีน้ำเงินที่เสถียร อีกตัวอย่างหนึ่ง คือใช้โพแทสเซียม ไธโอไซยาเนต (KSCN) เป็นอินดิเคเตอร์ในการไทเทรต Fe (III) ด้วย Ti (III) ที่จุดยุติสีแดงของ  $Fe(SCN)^{2+}$  จะหายไปเพราะ Fe (III) กลายเป็น Fe (II) จนหมด

#### 9.4.3 อินดิเคเตอร์ภายนอก (External or spot test)

อินดิเคเตอร์นี้จะอยู่ภายนอกสารละลาย เมื่อทำการไทเทรตสารละลายใกล้ ๆ ถึงจุดสมมูล ให้นำสารละลายนั้นมาหยดใส่อินดิเคเตอร์ภายนอกจนกว่าจะเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ แสดงว่าจุดนั้นคือจุดยุติ วิธีการนี้ไม่ค่อยดีนัก เพราะต้องเสียสารละลายที่ทำการไทเทรตเพื่อมาทดสอบกับอินดิเคเตอร์ภายนอก ทำให้เกิดข้อผิดพลาดได้บ้าง อินดิเคเตอร์ชนิดนี้จะใช้เมื่อหาอินดิเคเตอร์ภายในไม่ได้ (internal indicator) ตัวอย่างเช่น ใช้เฟอร์ไรด์ไซยาไนด์ไอออนเป็นอินดิเคเตอร์ในการทดสอบเฟอร์รัสไอออน โดยการนำสารละลายของการไทเทรตมาหยดใส่อินดิเคเตอร์เฟอร์ไรด์ไซยาไนด์ไอออนที่อยู่ข้างนอก ถ้าสารละลายมีเฟอร์รัสไอออนจะเกิดสีน้ำเงินของเฟอร์รัสเฟอร์ไรด์ไซยาไนด์ (Turnbull's blue)

#### 9.4.4 อินดิเคเตอร์ที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์หรือตัวรีดิวซ์ (True oxidation reduction indicators)

อินดิเคเตอร์ทั้ง 3 ชนิดที่กล่าวมาข้างต้นไม่ขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าของสารละลายและสามารถใช้ได้กับปฏิกิริยาที่เฉพาะของมัน อินดิเคเตอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์สามารถใช้ได้กว้างขวางกว่า เมื่อเราทราบว่าอินดิเคเตอร์แต่ละตัวที่นำมาใช้ มีค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ หรือมีค่าช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเท่ากับเท่าใด และทราบค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุด

สมมูลของไทเทรตว่ามีค่าเท่าใดก็สามารถเลือกใช้อินดิเคเตอร์ได้ถูกต้อง อินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้ต้องมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ค่าเดียวกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรต อินดิเคเตอร์ที่ใช้เป็นสารประกอบอินทรีย์พวกสีย้อมที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ และให้สีในรูปของตัวออกซิไดส์แตกต่างจากสีในรูปของตัวรีดิวซ์ ดังแสดงในตารางที่ 10.2

เราสามารถเขียนครึ่งปฏิกิริยาในการเกิดรีดักชันของอินดิเคเตอร์ในรูปทั่ว ๆ ไปได้ดังนี้



$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \quad \dots\dots\dots(10.95)$$

ถ้าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีของ  $[\text{In}_{\text{red}}]$  กับ  $[\text{In}_{\text{ox}}]$  ได้อย่างสมบูรณ์ ปริมาณของอินดิเคเตอร์ทั้งสองจะต้องต่างกันถึง 10 เท่าคือ

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \leq \frac{1}{10} \text{ จะปรากฏสีของ } \text{In}_{\text{ox}} \quad \dots\dots\dots(10.96)$$

หรือ  $\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \geq 10$  จะปรากฏสีของ  $\text{In}_{\text{red}}$  .....(10.97)

สภาวะที่จะทำให้สารละลายปรากฏแต่สีของรูปออกซิไดส์ คือ

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{10} \\ &= E^\circ + \frac{0.059}{n} \quad \dots\dots\dots(10.98) \end{aligned}$$

สภาวะที่จะทำให้สารละลายปรากฏแต่สีของรูปรีดิวซ์ คือ

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{10}{1} \\ &= E^\circ - \frac{0.059}{n} \quad \dots\dots\dots(10.99) \end{aligned}$$

นั่นคือสภาวะที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีจาก  $\text{In}_{\text{red}}$  ไปเป็น  $\text{In}_{\text{ox}}$  โดยสมบูรณ์ คือ

$$E = E^\circ \pm \frac{0.059}{n} \quad \dots\dots\dots(10.100)$$

ศักย์ไฟฟ้าของอินดิเคเตอร์ในช่วง  $E^\circ - \frac{0.059}{n}$  ถึง  $E^\circ + \frac{0.059}{n}$  นี้ เรียกว่าช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า (Transition potential) เนื่องจาก  $\frac{0.059}{n}$  มีค่าไม่มากนัก ทำให้ช่วงความแตกต่างระหว่าง  $E^\circ - \frac{0.059}{n}$  ถึง  $E^\circ + \frac{0.059}{n}$  มีค่าไม่มากไปกว่า  $2(0.059) = 0.12$  V (เมื่อ  $n = 1$ )

หรือเท่ากับ  $2(0.0295) = 0.059$  (เมื่อ  $n = 2$ ) ดังนั้นเพื่อความสะดวกโดยทั่วไปจะรายงานช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของอินดิเคเตอร์เป็นค่า  $E^\circ$  ของครึ่งปฏิกิริยาของการเกิดรีดักชันของอินดิเคเตอร์นั้นนั่นเอง ในการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ในการไทเทรตควรเลือกอินดิเคเตอร์ที่ให้ช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าอยู่ในช่วงที่เคอร์ฟชันที่สุดของปฏิกิริยาที่ทำกรไทเทรต เช่น ในการไทเทรต  $Fe^{2+}$  ด้วย  $MnO_4^-$  พิจารณาจากรูปที่ 10.7 จะเห็นว่าช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล จะมีค่าเท่ากับ  $0.85 - 1.45$  V ดังนั้นอินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้ควรมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าในช่วงนี้ พิจารณาได้จากตารางที่ 10.2 ซึ่งจะเห็นได้ว่าอินดิเคเตอร์ที่ควรใช้คือ 1, 10 ฟีนแอนโทรลีน เหล็ก (II) หรือเฟอร์โรอิน (Ferroin) เพราะมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า =  $+1.11$  V

ตารางที่ 10.2 ออกซิเดชัน - รีดักชันอินดิเคเตอร์บางตัว

Indicators	Color		Transition	Conditions
	Oxidized	Reduced	Potential V	
5-Nitro-1, 10-phenanthroline iron (II) complex	Pale blue	Red-violet	+ 1.25	1-F $H_2SO_4$
2,3-Diphenylamine dicarboxylic acid	Blue - violet	Colorless	+ 1.12	7-10-F $H_2SO_4$
1, 10 Phenanthroline iron (II) complex	Pale blue	Red	+ 1.11	1-F $H_2SO_4$
Erioglucin A	Bluish red	Yellow-green	+ 0.98	0.5-F $H_2SO_4$
Diphenylamine sulfonic acid	Red-violet	Colorless	+ 0.85	Dilute acid
Diphenylamine	Violet	Colorless	+ 0.76	Dilute acid
p-Ehtoxychrysoidine	Yellow	Red	+ 0.76	Dilute acid
Methylene blue	Blue	Colorless	+ 0.53	1-F acid
Indigo tetrasulfonate	Blue	Colorless	+ 0.36	1-F acid
Phenosafranine	Red	Colorless	+ 0.28	1-F acid



ตัวอย่างที่ 10.38 ในการไทเทรต  $\text{Fe}^{2+}$  ด้วย  $\text{Ce}^{4+}$  ในสารละลาย 1 M กรดซัลฟิวริกควรใช้อินดิเคเตอร์ตัวใด

วิธีทำ โดยวิธีการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล

$$\begin{aligned} E &= \frac{E^\circ_{\text{Ce}^{4+}} + E^\circ_{\text{Fe}^{3+}}}{2} \\ &= \frac{+1.44 + 0.68}{2} \\ &= 1.06 \text{ V} \end{aligned}$$

จากตารางที่ 10.2 จะเห็นได้ว่า 1, 10 ฟีนแอนโทรลีน เหล็ก (II) มีค่าช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ + 1.11 V ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรตนี้มากที่สุด จึงเหมาะสมที่จะใช้เป็นอินดิเคเตอร์ได้ดีที่สุด แต่เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลมีค่า 1.06 V ซึ่งน้อยกว่าของอินดิเคเตอร์ที่เท่ากับ 1.11 V และในการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินไปเป็นแดงอย่างชัดเจน จะปรากฏขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 1.11 V นั่นคือในการพิจารณาสีที่จุดยุติซึ่งมีศักย์ไฟฟ้า น้อยกว่า ควรให้มีผสมระหว่างน้ำเงินกับแดงโดยให้ออกน้ำเงินมากกว่า

ตัวอย่างที่ 10.39  $\text{Fe}^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วยตัวออกซิไดส์ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ควรเลือกอินดิเคเตอร์ที่มีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า เท่ากับเท่าไร ซึ่งสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ เมื่อมีเฟอร์รัสเหลืออยู่เพียง 0.1% ที่ยังไม่ถูกออกซิไดส์ไปเป็นเฟอร์ริก

วิธีทำ ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของ  $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  ในสารละลายกรดซัลฟิวริก มีค่าเท่ากับ 0.61 V

เมื่อมีความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{2+}$  เหลือเพียง 0.1% แสดงว่า

$$1000 [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

$$\therefore [\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{1000}$$

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

$$\begin{aligned}
&= 0.61 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{1000} \times \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]} \\
&= 0.61 - 0.059 \log \frac{1}{1000} \\
E &= 0.61 + 0.18 \\
&= 0.79 \text{ V}
\end{aligned}$$

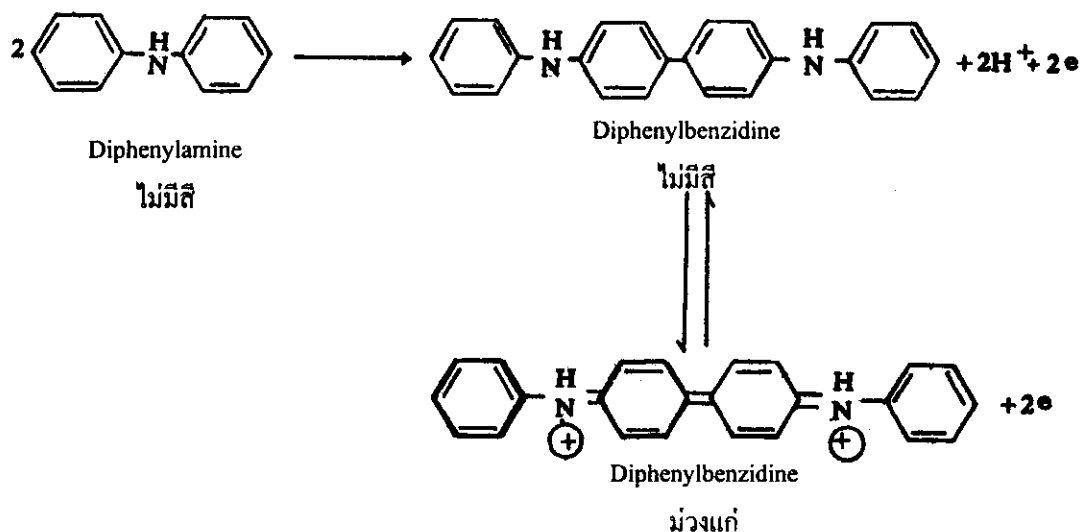
แสดงว่าอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมคือ อินดิเคเตอร์ที่มีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.79 โวลต์ จากตารางที่ 10.2 อินดิเคเตอร์ที่มีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าใกล้เคียง 0.79 โวลต์ ทางที่มากกว่าคือไดฟีนิลามีนซัลโฟนิคแอซิด มีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า = 0.85 ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ได้เมื่อมี  $\text{Fe}^{2+}$  เหลือน้อยกว่า 0.1% เราจะไม่เลือกไดฟีนาลามีน ซึ่งมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.76 โวลต์ ซึ่งใกล้เคียงมากกว่า แต่ใกล้เคียงในทางที่น้อยกว่าเพราะจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ได้เมื่อมี  $\text{Fe}^{2+}$  เหลือมากกว่า 0.1% เล็กน้อย

### สูตรโครงสร้างของรีดอกซ์อินดิเคเตอร์บางตัว

อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์ที่กล่าวถึงในบทนี้คือ สารประกอบอินทรีย์ที่สามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้เมื่อถูกออกซิไดส์หรือถูกรีดิวซ์ อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์จะมีน้อยกว่าที่ใช้ในปฏิกิริยากรด - เบส และการศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติทางเคมี ก็ยังมีไม่มาก แต่อย่างไรก็ตามจะพบว่าถ้าโครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อถูกออกซิไดส์ หรือถูกรีดิวซ์จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงสีเกิดขึ้น จะขอยกตัวอย่างอินดิเคเตอร์ 2 กลุ่ม คือกลุ่มไดฟีนิลามีน และเฟอร์โรอิน

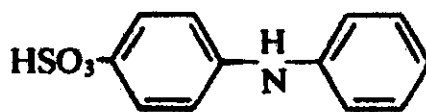
1) อินดิเคเตอร์กลุ่มไดฟีนิลามีนและอนุพันธ์ของมัน เป็นอินดิเคเตอร์ตัวแรกที่ถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยปริมาตร อินดิเคเตอร์กลุ่มนี้ได้แก่

i) อินดิเคเตอร์ไดฟีนิลามีน เมื่ออยู่ในสารละลายที่มีตัวออกซิไดส์ที่แรง จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



ปฏิกิริยาขั้นแรกไม่สามารถเกิดย้อนกลับได้ ปฏิกิริยาขั้นที่ 2 เกิดการเปลี่ยนสีจากไม่มีสีมาเป็นสีม่วงแก่สามารถเกิดย้อนกลับได้ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ใช้เป็นตัวชี้บอกจุดยุติ อินดิเคเตอร์ชนิดนี้ละลายน้ำยาก การเตรียมต้องใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นและผลที่ได้จากการเกิดออกซิเดชันสามารถตกตะกอนกับทั้งสแตนไอออน ทำให้การวิเคราะห์ใช้กับสารละลายที่มีทั้งสแตนไม่ได้ นอกจากนี้ปฏิกิริยาจะเกิดได้ช้ามาก เมื่อมี  $\text{Hg}^{2+}$  ดังนั้นอินดิเคเตอร์นี้จึงถูกนำมาใช้ไม่มากเท่ากับอนุพันธ์ของมัน

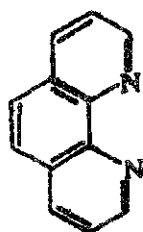
ii) อนุพันธ์ของไดฟีนีลามีน ที่ใช้กันมากในการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ คือ



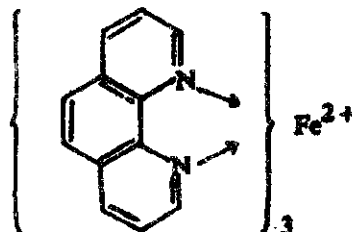
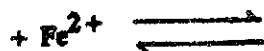
Diphenylamine sulfonic acid

อินดิเคเตอร์นี้เมื่ออยู่ในรูปของเกลือแบเรียมหรือโซเดียม สามารถเตรียมโดยละลายด้วยน้ำได้

2) อินดิเคเตอร์กลุ่มเฟอร์โรอิน คือสารประกอบเชิงซ้อนของเฟอร์รัสกับ 1, 10 ฟิแนนโทรอลีน

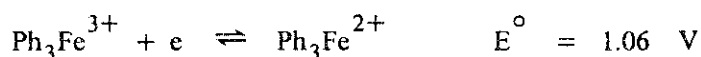


1, 10 phenanthroline



Ferrous 1, 10 phenanthroline

ไนโตรเจนอะตอมที่อยู่ใน 1, 10 ฟิแนนโทรอลีน มีคู่อิเล็กตรอนอิสระอยู่ ซึ่งสามารถเกิดพันธะกับเฟอร์รัสไอออนได้โดยใช้ 1, 10 ฟิแนนโทรอลีน 3 ตัว และให้สีแดงเข้ม เฟอร์รัสไอออนสามารถถูกออกซิไดส์เป็นเฟอร์ริกในขณะที่อยู่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ 1, 10 ฟิแนนโทรอลีน



light blue

dark red

การเตรียมอินดิเคเตอร์ทำได้โดยผสมเฟอร์รัสซัลเฟตกับ 1, 10 ฟิแนนโทรอลีน ที่มีจำนวนกรัมสมมูลเท่ากัน สารประกอบเชิงซ้อนของเฟอร์รัสเรียกเฟอร์โรอิน (ferroin) และสารประกอบเชิงซ้อนของเฟอร์ริก เรียกว่า เฟอร์ริอิน (ferriin) ดังที่กล่าวมาแล้ว การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์จะเกิดขึ้นที่ + 1.11 โวลต์ ซึ่งสูงกว่าค่า  $E^\circ$  (1.06 V) เพราะว่ามีสีของเฟอร์โรอินจะมีความเข้มข้นมากกว่าสีของเฟอร์ริอิน ทำให้ช่วงการเปลี่ยนแปลงสีที่รายงานไม่ใช่ค่า  $E^\circ$

#### กิจกรรมที่ 10.9

จากตารางที่ 10.2 ให้นักศึกษาค้นคว้าว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ชนิดใดที่สามารถใช้กับอินดิเคเตอร์แต่ละตัวในตารางนี้ได้บ้าง

### 9.5 การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดในการไทเทรต (Titration error)

เราสามารถคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตจากการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ตาม ทฤษฎีได้เช่นเดียวกับการไทเทรต กรด-เบส และการไทเทรตแบบตกตะกอน โดยพิจารณาหาค่า เศษส่วนของการถูกไทเทรตของสารตัวอย่าง (X) ซึ่งในการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์สามารถหาได้ จากสมการของเนินสท์ ตัวอย่างเช่น การไทเทรต  $Fe^{2+}$  ด้วย  $Ce^{4+}$  ในสารละลายกรดซัลฟิวริก เข้มข้น 1 M โดยใช้ 1, 10 พีแวนโทรีน เหล็ก (II) เป็นอินดิเคเตอร์ สามารถคำนวณหาความ ผิดพลาดของการไทเทรตได้ดังนี้

จากตัวอย่างที่ 10.38 คำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรต  $Fe^{2+}$  ด้วย  $Ce^{4+}$  ได้เท่ากับ 1.06 V ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้านี้จะมีค่าเท่ากับ

$$E_{system} = E_{In} = E_{Ce^{4+}} = E_{Fe^{3+}} \quad (\text{จากสมการที่ 10.74})$$

แต่ในการไทเทรตถึงจุดยุติเมื่อมีค่าศักย์ไฟฟ้า  $E_{In} = +1.11$  โวลต์

นั่นคือ ที่จุดยุติจะมี

$$E_{In} = E_{Fe^{3+}} = 1.11 \text{ โวลต์}$$

จากสมการของเนินสท์

$$E_{Fe^{3+}} = E_{Fe^{3+}}^{\circ} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad \dots\dots\dots(10.101)$$

ถ้าให้ Y คือ เศษส่วนโมลของ  $Fe^{2+}$  ที่เหลือจากการไทเทรต

1-Y คือ เศษส่วนโมลของ  $Fe^{3+}$  ที่เกิดจากการไทเทรต

$$\therefore \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{Y}{(1-Y)} \quad \dots\dots\dots(10.102)$$

แทนค่าในสมการ (10.102) ลงในสมการ (10.101) เมื่อมี  $E_{Fe^{3+}}^{\circ} = 0.68$  V ในสารละลายกรด

1 M  $H_2SO_4$

$$1.11 = 0.68 - \frac{0.059}{1} \log \frac{Y}{1-Y}$$

$$\log \frac{1-Y}{Y} = \frac{1.11 - 0.680}{0.059} = 7.29$$

$$\frac{1-Y}{Y} = 1.95 \times 10^7$$

$$1 - Y = 1.95 \times 10^7 Y$$

$$Y = \frac{1}{1.95 \times 10^7} = 5.13 \times 10^{-8}$$

ในเมื่อ X คือเศษส่วนของการถูกไทเทรตของสารตัวอย่าง  $\text{Fe}^{2+}$

$$X = \frac{\text{จำนวนโมลของไทเทรนต์ที่เติม}}{\text{จำนวนโมลของสารตัวอย่าง}}$$

จำนวนโมลของไทเทรนต์  $\text{Ce}^{4+}$  ที่เติมจะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของ  $[\text{Fe}^{3+}]$  ที่เกิดขึ้นคูณกับปริมาตรของสารละลายทั้งหมด ณ จุดที่ไทเทรต และจำนวนโมลของสารตัวอย่างเท่ากับจำนวนโมลของ  $[\text{Fe}^{3+}]$  ที่เกิดขึ้นรวมกับจำนวนโมลของ  $[\text{Fe}^{2+}]$  ที่เหลืออยู่คูณกับปริมาตรของสารละลายทั้งหมด ณ จุดที่ไทเทรต

นั่นคือพิจารณาได้ว่า

$$\begin{aligned} X &= \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]} \\ \frac{1}{X} &= \frac{[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ &= \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} + 1 \end{aligned} \dots\dots\dots(10.103)$$

แทนค่าสมการที่ (10.102) ลงในสมการที่ (10.103)

$$\begin{aligned} \frac{1}{X} &= \left( \frac{Y}{1 - Y} \right) + 1 \\ &= \frac{1}{1 - Y} \\ X &= 1 - Y \end{aligned}$$

นั่นคือ  $X = 1 - 5.13 \times 10^{-8}$

ในเมื่อ % titration error =  $(X - 1) \times 100$

$$\begin{aligned} \% \text{ titration error} &= [(1 - 5.13 \times 10^{-8}) - 1] \times 100 \\ &= - 5.13 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

สรุปได้ว่าความผิดพลาดของการไทเทรต  $\text{Fe}^{2+}$  ด้วย  $\text{Ce}^{4+}$  โดยใช้ 1, 10 พีแนนโทรีน เหล็ก (II) เป็นอินดิเคเตอร์ จะมีเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดเกิดขึ้นน้อยมากเพียง  $-5.13 \times 10^{-6} \%$  เท่านั้น ถ้า การไทเทรตสามารถสังเกตจุดยุติได้ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ  $+1.06$  โวลต์ พบว่าจะไม่มีความผิดพลาดของการไทเทรตเกิดขึ้นเลย (% titration error = 0)

#### กิจกรรมที่ 10.10

ถ้าใช้ 1, 10 พีแนนโทรีน เหล็ก (II) เป็นอินดิเคเตอร์ สำหรับการไทเทรต 50 ลบ.ซม. ของ  $0.01 \text{ M Fe}^{3+}$  ด้วย  $0.02 \text{ M Sn}^{2+}$  จะมี % titration error เกิดขึ้นเท่าไร





## แบบทดสอบหลังเรียน บทที่ 10

ให้นักศึกษาตอบคำถามต่อไปนี้โดยละเอียด

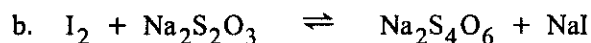
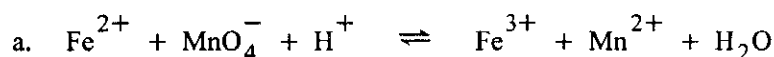
- จงบอกความหมายของคำต่อไปนี้

Oxidation                      Oxidizing agent

Reduction                      Reducing agent

Cathode                      Anode

- จงดุลสมการรีดอกซ์ต่อไปนี้



- ท่านเข้าใจเซลล์ไฟฟ้าเคมีอย่างไร จงอธิบาย
- Galvanic cell และ Electrolytic cell ต่างกันอย่างไร
- ศักย์ขั้วไฟฟ้า (Electrode potential) คืออะไร
- ศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน (Standard electrode potential) คืออะไร
- การคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ควรใช้สมการใด

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{anode}}$$

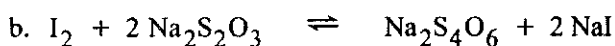
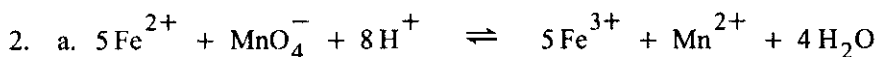
$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cathode}} + E_{\text{anode}}$$

- การเขียนสัญลักษณ์แทนความหมายของเซลล์ไฟฟ้าเคมีเขียนอย่างไร
- สมการของเนิร์นสต์คือสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอะไร มีสูตรอย่างไร
- จงคำนวณหาค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าของทองแดงที่จุ่มอยู่ในสารละลายของทองแดงที่เข้มข้น 0.080 M
- สิ่งที่ผลกระทบต่อค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าได้แก่อะไรบ้าง
- ค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์อย่างไร
- เคอร์ฟของการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์สร้างได้อย่างไร
- ศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรตที่เกิดขึ้นในอัตราส่วน 1 : 1 มีค่าเท่ากับเท่าไร
- อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์ แบ่งเป็นกี่ชนิด ได้แก่อะไรบ้าง

16. จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่เกิดจากการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 N  $\text{Fe}^{2+}$  ในสารละลาย 1 F  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ด้วย 0.0100 N  $\text{Ce}^{4+}$  ณ จุดที่เติม  $\text{Ce}^{4+}$  ไปเท่ากับ 20.0 ลบ.ซม.

### เฉลยแบบทดสอบ

1. คำตอบได้ในหน้า 747



3. ความหมายในหน้า 755

4. Galvanic cell หมายถึงเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่เมื่อต่อครบวงจรแล้วสามารถเกิดปฏิกิริยาให้กระแสไฟฟ้าขึ้นได้ มีค่า  $E_{\text{cell}}$  เป็น +

Electrolytic cell หมายถึงเซลล์ไฟฟ้าที่เมื่อต่อครบวงจรแล้ว ต้องให้พลังงานจากภายนอกแก่เซลล์ จึงจะเกิดปฏิกิริยาตามต้องการได้ มีค่า  $E_{\text{cell}}$  เป็น -

5. คำตอบในหน้า 758

6. คำตอบในหน้า 760

7. สมการใดก็ได้แต่ต้องทราบว่าสมการนั้น ๆ จะใช้เมื่อไร

$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$  ใช้เมื่อครึ่งปฏิกิริยาของเซลล์ทั้ง 2 ปฏิกิริยาเขียนอยู่ในรูปของรีดักชัน

$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} + E_{\text{anode}}$  ใช้เมื่อครึ่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ของเซลล์เขียนอยู่ในรูปของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริง คือ

ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด เขียนในรูปรีดักชัน

ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด เขียนในรูปออกซิเดชัน

8. ขั้วแอโนด | สารละลายของขั้วแอโนด || สารละลายของขั้วแคโทด | ขั้วแคโทด

9. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความเข้มข้นของสารละลายที่ขั้ว

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

10. 0.305 V

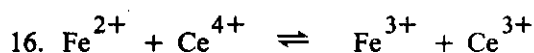
11. คำตอบอยู่ในหน้า 783 – 788

$$12. \log K_{eq} = \frac{n E_{cell}^{\circ}}{0.059} \quad (\text{ดูรายละเอียดในหน้า 789})$$

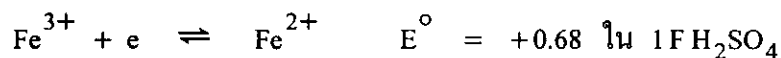
13. โดยการพลอตกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายเป็นแกน y กับปริมาณของไทเทรนต์ที่เติมเป็นแกน x

$$14. E = \frac{E_A^{\circ} + E_B^{\circ}}{2} \quad (\text{ดูรายละเอียดในหน้า 800})$$

15. ดูรายละเอียดของคำตอบในหน้า 813 – 816



เมื่อเติม  $\text{Ce}^{4+} = 20.0$  ลบ.ซม. แสดงว่าการไทเทรตยังไม่ถึงจุดสมมูล ให้คำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายได้จากครึ่งปฏิกิริยา



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

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{50.0 \times 0.100 - 20.0 \times 0.100}{70}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{20.0 \times 0.100}{70}$$

$$\begin{aligned} \therefore E &= +0.68 - 0.059 \log \frac{3.0/70}{2.0/70} \\ &= 0.67 \text{ V} \end{aligned}$$



## แบบฝึกหัด

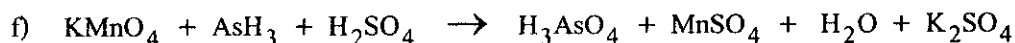
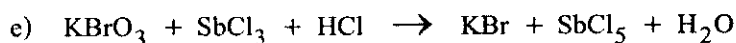
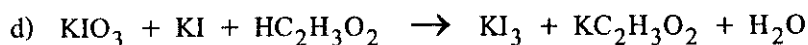
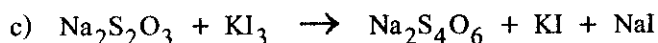
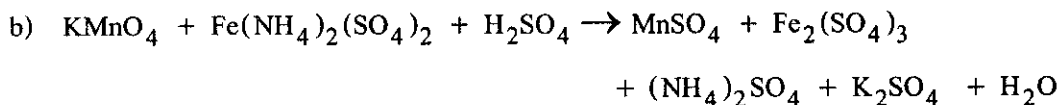
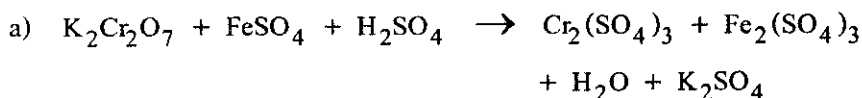
1. จงเขียนสมการต่อไปนี้ให้สมบูรณ์และทำให้สมดุล

- a)  $\text{IO}_3^- + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$  (ในสารละลายกรด)
- b)  $\text{SeCl}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Se} + \text{HCl}$
- c)  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$
- d)  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{MnO}_4^-$  (ในสารละลายเบส)
- e)  $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{S}$
- f)  $\text{SbH}_3 + \text{Cl}_2\text{O} \rightarrow \text{M}_4\text{Sb}_2\text{O}_7 + \text{HCl}$
- g)  $\text{FeS} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO}_2 + \text{S}$  (ในสารละลายกรด)
- h)  $\text{Al} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{AlO}_2^- + \text{NH}_3$
- i)  $\text{FeAsS} + \text{ClO} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$  (ในสารละลายกรด)
- j)  $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Co}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{Mn}^{2+}$   
(ในสารละลายกรด)

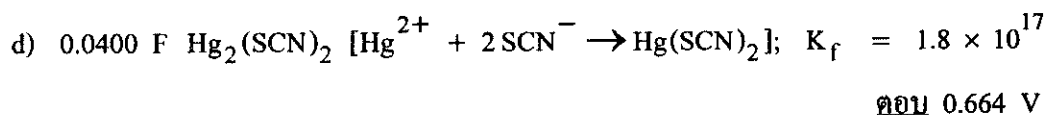
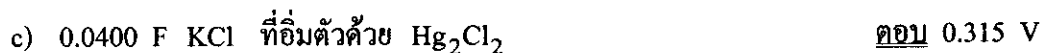
2. จงทำสมการต่อไปนี้ให้สมดุล และแสดงให้เห็นว่าสารต่าง ๆ ที่อยู่ด้านขวามีค่าน้ำหนักสมมูลเท่าไร

ปฏิกิริยา	สาร
a) $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{KMnO}_4, \text{MnSO}_4, \text{Mn}$
b) $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{KMnO}_4, \text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2, \text{Mn}$
c) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2, \text{O}, \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{PbO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}, \text{PbO}_2, \text{PbSO}_4, \text{PbS}, \text{PbO}$
e) $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{AsO}_4, \text{As}_2\text{O}_5, \text{As}_2\text{O}_3, \text{As}$
f) $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{S}, \text{SO}_3, \text{SO}_2$

3. จงทำสมการรีดอกซ์ต่อไปนี้ให้สมดุล



4. จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วปรอท (mercury electrode) ที่อยู่ในสารละลาย



5. จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของ  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}$  ของครึ่งเซลล์ที่มี pH ของสารละลายดังนี้

pH	$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$	$[2\text{Cr}^{3+}]$
a) - 1	$10^{-7}$	0.05
b) 1	0.05	0.01
c) 3	$10^{-5}$	$10^{-5}$
d) 6	$10^{-1}$	$10^{-1}$
e) 0	$10^{-8}$	0.25

ตอบ (b) 1.22

6. จากโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 5 แต่เปลี่ยนเป็นคู่ของ
- $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{H}_3\text{AsO}_3$
  - $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$
  - $\text{IO}_3^- / \text{I}^-$
  - $2\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2$
7. จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วเพลทินัมที่จุ่มอยู่ในสารละลาย
- 0.075 F  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  และ 0.060 F  $\text{FeSO}_4$  ตอบ 0.777 V
  - 0.244 F  $\text{V}^{3+}$ , 0.414 F  $\text{VO}^{2+}$  และ  $1.00 \times 10^{-5}$  F NaOH ตอบ -0.689 V
  - 0.111 F KI และ 0.200 F  $\text{KI}_3$  ตอบ 0.600 V
  - 0.117 F  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  และ 0.333 F  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ตอบ 0.39 V
  - 0.0731 F  $\text{SbONO}_3$ , 0.0100 F  $\text{HNO}_3$ , และ  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  ที่อิ่มตัว ตอบ 0.437 V
8. จงแสดงให้เห็นว่าครึ่งเซลล์ไฟฟ้า (half cell) ต่อไปนี้ควรจะใช้เป็นแอโนดหรือแคโทด เมื่อคู่กับขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (SHE) เพื่อให้เป็นกัลวานิกเซลล์ และจงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์นั้น
- $\text{Pb} / \text{Pb}^{2+} (0.200 \times 10^{-3} \text{ M})$  ตอบ แอโนด, + 0.235 V
  - $\text{Pt} / \text{Sn}^{4+} (0.200 \text{ M}), \text{Sn}^{2+} (0.100 \text{ M})$  ตอบ แคโทด, 0.119 V
  - $\text{Pt} / \text{Sn}^{4+} (1.0 \times 10^{-6} \text{ M}), \text{Sn}^{2+} (0.50 \text{ M})$  ตอบ แอโนด, + 0.014 V
  - $\text{Pt} / \text{Ti}^{3+} (0.300 \text{ M}), \text{TiO}_2 (0.100 \text{ M}), \text{H}^+ (0.200 \text{ M})$  ตอบ แอโนด, + 0.01 V
  - $\text{Ag} / \text{AgBr} (\text{sat'd}), \text{KBr} (1.00 \times 10^{-4} \text{ F})$  ตอบ แคโทด, 0.331 V
  - $\text{Ag} / \text{AgNO}_3 (0.0100 \text{ F}), \text{KBr} (0.400 \text{ F})$  ตอบ แคโทด, 0.119 V
9. จากค่า emf ของเซลล์ต่อไปนี้ จงคำนวณหาค่า x และ y
- $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (x \text{ M}) // \text{Cu}^{2+} (0.10 \text{ M}) / \text{Cu} = 1.150 \text{ V}$  ค่าหาค่า x ตอบ  $1.17 \times 10^{-7}$
  - $\text{Cd} / \text{Cd}^{2+} (x \text{ M}) // \text{Cu}^{2+} (y \text{ M}) / \text{Cu} = 0.799 \text{ V}$  ค่าหาค่า  $\frac{x}{y}$  ตอบ  $5.75 \times 10^{-9}$
  - $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} (x \text{ M}) // \text{Ag}^{2+} (0.10 \text{ M}) / \text{Ag} = 0.441 \text{ V}$  ค่าหาค่า x

- d)  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} (0.10 \text{ M})//\text{Ag}^+ (y \text{ M})/\text{Ag} = 0.356 \text{ V}$  คำนวณค่า  $y$
- e)  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} (1 \text{ M})//\text{Cu}^{2+} (y \text{ M})/\text{Cu} = 1.020 \text{ V}$  คำนวณค่า  $y$
- f)  $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+} (x \text{ M}), \text{Fe}^{2+} (y \text{ M})//\text{Ti}^{3+} (0.10 \text{ M}), \text{Ti}^+ (0.010 \text{ M})/\text{Pt} = 0.64 \text{ V}$   
 คำนวณค่า  $x/y$

10. จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้

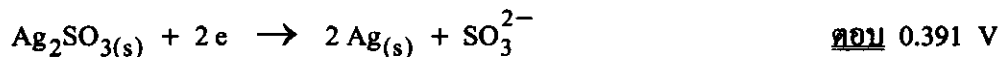
- a)  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+} (1 \text{ M})//\text{Cd}^{2+} (0.001 \text{ M})/\text{Cd}$
- b)  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+} (0.002 \text{ M})//\text{Cd}^{2+} (0.2 \text{ M})/\text{Cd}$
- c)  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} (0.2 \text{ M})//\text{Cr}^{3+} (10^{-4} \text{ M})/\text{Cr}$
- d)  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} (0.001 \text{ M})//\text{Cr}^{3+} (0.1 \text{ M})/\text{Cr}$
- e)  $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{HCl} (0.01 \text{ M})/\text{H}_2 (1 \text{ atm}), \text{Pt}$
- f)  $\text{Pt}/\text{Fe}^{2+} (0.1 \text{ M}), \text{Fe}^{3+} (10^{-5} \text{ M})//\text{Cr}^{3+} (10^{-5} \text{ M}), \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (0.1 \text{ M}), \text{H}^+ (1 \text{ M})/\text{Pt}$   
 $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{HCl} (1.0 \text{ M})//\text{KCl} (0.1 \text{ M}), \text{Hg}_2\text{Cl}_2//\text{Hg}$
- g)  $\text{Pt}, \text{H}_2 (0.64 \text{ atm})/\text{HCl} (0.01 \text{ M})/\text{Cl}_2 (1 \text{ atm}), \text{Pt}$

11. จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (cell potential) ต่อไปนี้ และบอกด้วยว่าเซลล์นั้นเป็นกัลวานิก หรือ อิเล็กโทรไลติกเซลล์

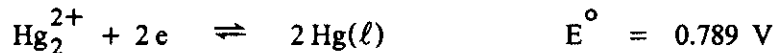
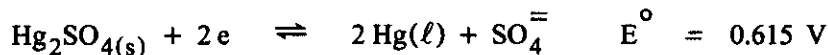
- a)  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4 (\text{sat'd}), \text{SO}_4^{2-} (0.200 \text{ M})//\text{Sn}^{2+} (0.150 \text{ M}), \text{Sn}^{4+} (0.250 \text{ M})/\text{Pt}$   
ตอบ 0.496 V
- b)  $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+} (0.0100 \text{ M}), \text{Fe}^{2+} (0.00100 \text{ M})//\text{Ag}^+ (0.035 \text{ M})/\text{Ag}$  ตอบ -0.117 V
- c)  $\text{Cu}/\text{CuI} (\text{sat'd}), \text{KI} (0.010 \text{ F})//\text{KI} (0.200 \text{ F}), \text{CuI} (\text{sat'd})/\text{Cu}$  ตอบ -0.077 V
- d)  $\text{Pt}/\text{UO}_2^{2+} (0.100 \text{ M}), \text{U}^{4+} (0.0100 \text{ M}), \text{H}^+ (1.00 \times 10^{-6} \text{ M})//$   
 $\text{AgCl} (\text{sat'd}), \text{KCl} (1.00 \times 10^{-4} \text{ M})/\text{Ag}$  ตอบ 0.804 V
- e)  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{sat'd}), \text{Cl}^- (0.0500 \text{ M})//\text{V}^{2+} (0.200 \text{ M}), \text{V}^{3+} (0.300 \text{ M})/\text{Pt}$   
ตอบ -0.589 V
- f)  $\text{Pt}/\text{VO}^{2+} (0.250 \text{ M}), \text{V}^{3+} (0.100 \text{ M}), \text{H}^+ (1.00 \times 10^{-3} \text{ M})//\text{Ti}^{3+} (0.100 \text{ M}),$   
 $\text{Ti}^+ (0.0500 \text{ M})/\text{Pt}$  ตอบ 1.23 V



12. ผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ ) ของ  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  เท่ากับ  $1.5 \times 10^{-14}$  จงคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา



13. จงคำนวณหาผลคูณของการละลายของ  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่ให้มา

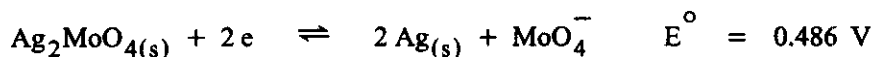


ตอบ  $1.3 \times 10^{-6}$

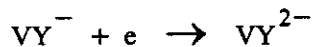
14. ค่าผลคูณของการละลายของ  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  คือ  $1.7 \times 10^{-13}$  จงคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา



15. จงคำนวณหาค่าผลคูณของการละลายของ  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานดังนี้

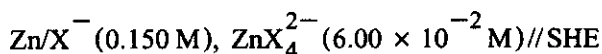


16. จงคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา



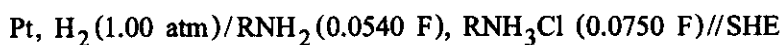
ถ้าค่า  $K_f$  ของ  $\text{V}^{2+}$  กับ EDTA เท่ากับ  $5.0 \times 10^{12}$  และ  $K_f$  ของ  $\text{V}^{3+}$  กับ EDTA เท่ากับ  $7.9 \times 10^{25}$

17. ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้ มีค่าเท่ากับ 1.072 V



จงคำนวณหาค่าคงที่ของการเกิด  $\text{ZnX}_4^{2-}$  ( $K_f$ )

18. ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้ มีค่าเท่ากับ 0.481 V จงคำนวณหาค่า  $K_b$  ของ  $\text{RNH}_2$



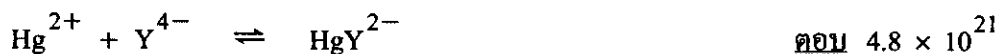
เมื่อ  $\text{RNH}_2\text{Cl}$  คือเกลือของกรดอ่อนอะมีน

19. ผสมปริมาตรที่เท่ากับของ 0.100 M  $\text{UO}_2^+$  กับ 0.100 M  $\text{V}^{2+}$  ในสารละลาย 0.10 M จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วพลเทินัมที่จุ่มอยู่ในสารละลายนี้ที่สมดุล

20. สารละลายถูกเตรียมโดยการผสมกันของ 30 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $\text{Hg}^{2+}$  กับ 70 ลบ.ซม. ของ 0.10 F EDTA pH ของสารละลายมีค่าเท่ากับ 4.00 ในสารละลายนี้จุ่มขั้วปรอทและ SCE เพื่อประกอบเป็นเซลล์ดังนี้



ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์วัดได้เท่ากับ 0.17 V จงคำนวณหาค่า  $K_f$  ของปฏิกิริยา



21. HCl ที่มากเกินไปถูกเติมลงในสารละลายเงินไนเตรด จนในที่สุดมีความเข้มข้นของคลอไรด์เท่ากับ 0.010 M ความเข้มข้นของเงินไอออนหาโดยการจุ่มขั้วเงินลงในสารละลาย แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าเทียบกับ SCE ปรากฏว่าได้ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เท่ากับ 0.05 V โดยได้ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วเงินเป็นบวก จงคำนวณหาค่า  $K_{sp}$  ของ AgCl

22. ให้ค่า  $K_{sp}$  ของ CuBr เท่ากับ  $6 \times 10^{-9}$  จงคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา



23. จงคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา

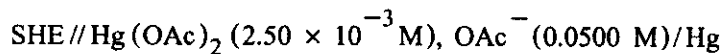


เมื่อ  $\text{Y}^{4-}$  คือแอนไอออนของ EDTA

ค่า  $K_f$  ของ  $\text{ZnY}^{2-}$  มีค่าเท่ากับ  $3.2 \times 10^{16}$  ตอบ  $-0.64 \text{ V}$

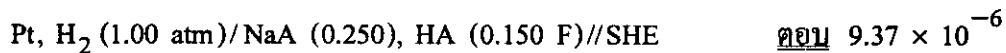
24. ขั้วเงินจุ่มอยู่ในสารละลาย  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  ที่เข้มข้น  $1.00 \times 10^{-2}$  และอิมิตัวด้วย  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  เมื่อประกอบเป็นเซลล์กับขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน ปรากฏว่าวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้เท่ากับ 0.45 V จงคำนวณหาค่า  $K_{sp}$  ของ  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  ตอบ  $1.5 \times 10^{-14}$

25. ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้มีค่าเท่ากับ 0.605 V



เมื่อ  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นกลางของ  $\text{Hg}^{2+}$  จงคำนวณหาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ตอบ  $2.76 \times 10^8$

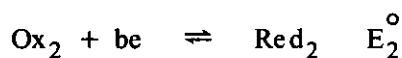
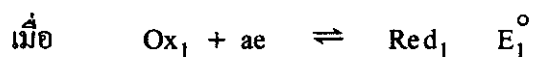
26. ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้มีค่าเท่ากับ 0.310 V จงคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัว ( $K_a$ ) ของกรด HA



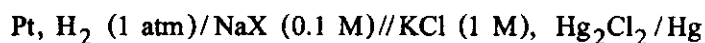
27. จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) ของปฏิกิริยาจากโจทย์ข้อ 3

28. จงพิสูจน์ว่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรต  $\text{Red}_1$  กับ  $\text{Ox}_2$  คือ

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



29. เซลล์ต่อไปนี้มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.82 V โดยค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว SCE มีค่าเป็นบวก

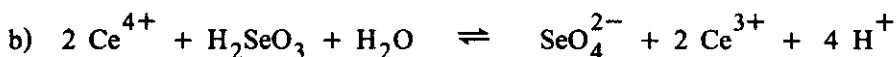
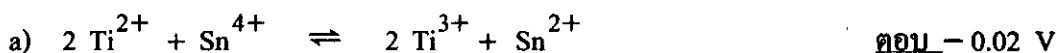


NaX คือเกลือของกรดอ่อน HA จงคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด  $\text{HX}(K_a)$

$$\text{ตอบ } 1 \times 10^{-5}$$

30. ในเซลล์ชนิดเดียวกับข้อ 29 ถ้าภายในเซลล์มีความเข้มข้นของ HX เท่ากับ 0.10 M และ NaX เท่ากับ 0.050 M จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

31. จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่จุดสมมูล สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้



(in 1 F  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

$$\text{ตอบ } 1.17 \text{ V}$$

32. จากครึ่งปฏิกิริยา



ค่าคงที่ของสมดุลของ  $\text{Ox}_1$  กับ  $\text{Red}_2$  เท่ากับ  $10^{52}$  จงหาค่า n ในครึ่งปฏิกิริยาแรก

$$\text{ตอบ } n = 3$$

33. จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าของระบบที่มีแท่งโลหะทองแดงจุ่มอยู่ในสารละลาย  $0.1 \text{ M Cu}^{2+}$  และเติม  $0.3$  โมลของ  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  ต่อสารละลาย  $1$  ลิตร. หลังเติม EDTA แล้วสารละลายมี pH เท่ากับ  $5.00$  และจงแสดงให้เห็นว่าศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงตามค่า pH อย่างไร

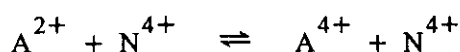
34. ปฏิกริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นในการไทเทรต คือ



- a) จงคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกริยานี้ (equilibrium constant) เมื่อมีสภาวะของการไทเทรตเป็นดังนี้คือ  $50$  ลิตร. ของ  $0.10 \text{ M A}^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วย  $0.20 \text{ M M}^{3+}$  เมื่อเติม  $49.95$  ลิตร. ของไทเทรนต์ปฏิกริยาสามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อเติมไทเทรนต์เพิ่มอีก  $2-3$  หยด ( $0.10$  ลิตร. ซม.) ค่า pA จะเปลี่ยนไป  $2$  หน่วย
- b) จงคำนวณหาความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกริยาที่ทำให้เกิดปฏิกริยาข้างบนนี้จากค่าคงที่ของสมดุล ( $K_f$ ) ที่หาได้จากข้อ a

ตอบ a)  $1 \times 10^{11}$ , b)  $+0.33 \text{ V}$

35. ในใจห้ลักษณะเดียวกับข้อ (34) จงคำนวณปฏิกริยา



เมื่อใช้  $0.10 \text{ M A}^{2+}$  กับ  $0.10 \text{ M N}^{2+}$

36. a) จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกริยาในการไทเทรต



เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของ  $\text{B}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{B}^{2+}$  มีค่าเท่ากับ  $+1.07$  โวลต์ ท่านคิดว่าการไทเทรตนี้เป็นไปได้หรือไม่ (คือสามารถทำการไทเทรตสารสองตัวนี้ได้หรือไม่)

- b) จงคำนวณหาปริมาณของ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่เหลืออยู่ที่จุดยุติเมื่อ  $5.0$  มิลลิโมลของ  $\text{Fe}^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วย  $0.10 \text{ M B}^{3+}$  โดยเติมให้มากเกินพอเพียง  $1$  หยด ( $0.05$  ลิตร. ซม.) และสารละลายสุดท้ายมีปริมาตร  $100$  ลิตร. ซม.

ตอบ a)  $1 \times 10^5$ , b)  $0.8$

37. 8.00 มิลลิโมลของ  $\text{Fe}^{2+}$  นำมาละลายเป็นสารละลาย 100 ลบ.ซม. แล้วถูกไทเทรตด้วย  $0.10 \text{ M B}^{4+}$  เมื่อ  $\text{B}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{B}^{2+}$   $E^0 = +1.28 \text{ V}$  จงคำนวณหา ศักย์ไฟฟ้า เมื่อเติมไทเทรนต์ไป

- 10.0 ลบ.ซม.
- ที่จุดสมมูล
- 60.0 ลบ.ซม.
- จงคำนวณหาอัตราส่วนของ  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ที่จุดสมมูล
- จงคำนวณหา %  $\text{Fe}^{2+}$  ที่ไม่ถูกออกซิไดส์ที่จุดสมมูล

38. 3.00 มิลลิโมลของ  $\text{Fe}^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วย  $0.025 \text{ M Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ปริมาตรสุดท้ายเป็น 100 ลบ.ซม. และความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ  $1 \text{ M}$  จงคำนวณหาจำนวนมิลลิกรัมของ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่เหลืออยู่เมื่อไทเทรตเกินจุดสมมูลไป 0.1 ลบ.ซม.

ตอบ  $1 \times 10^{-7}$

39. จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของการไทเทรตสารละลายเมื่อเติมไทเทรนต์  $\text{KMnO}_4$  เข้มข้น  $0.100 \text{ N}$  ลงใน  $25.00$  ลบ.ซม. ของ  $0.100 \text{ N SnSO}_4$  ในกรดซัลฟิวริกดังต่อไปนี้ สมมติว่า ปริมาตรแต่ละครั้งเป็น  $100.0$  ลบ.ซม. และความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ  $1.0 \text{ M}$

- |                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| a) 5.00 ลบ.ซม.  | f) 25.10 ลบ.ซม. |
| b) 12.50 ลบ.ซม. | g) 30.00 ลบ.ซม. |
| c) 20.00 ลบ.ซม. | h) 40.00 ลบ.ซม. |
| d) 24.95 ลบ.ซม. | i) 50.00 ลบ.ซม. |
| e) 25.00 ลบ.ซม. |                 |

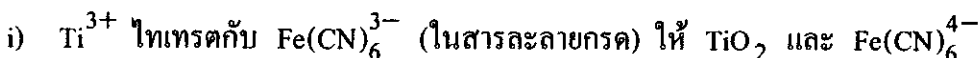
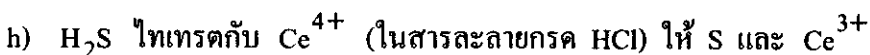
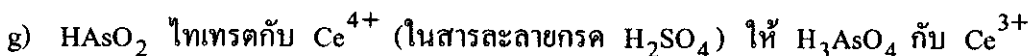
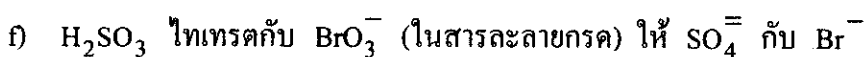
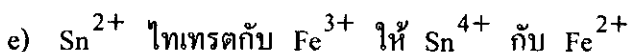
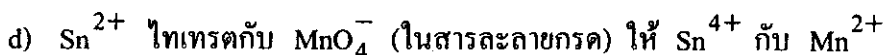
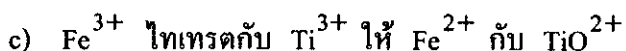
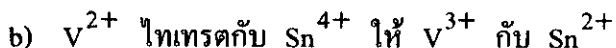
ตอบ b) 0.15, g) 1.50

40. ในโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ (39) แต่เปลี่ยนคู่ของสารละลายเป็น  $0.200 \text{ N FeSO}_4$  ถูกไทเทรตด้วย  $0.200 \text{ N K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

41. จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไทเทรนต์ที่เหลืออยู่ในสารละลายที่ไม่ทำปฏิกิริยาใน โจทย์ข้อ (39), a), b), c), d), e), f), g), h) และ i)

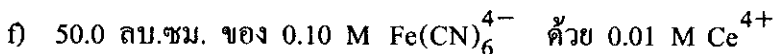
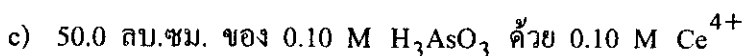
42. โจทย์ต่อไปนี้ สมมติว่า สารละลายที่ถูกไทเทรตมีความเข้มข้นเท่ากับไทเทรนต์ ซึ่งเท่ากับ  $0.100 \text{ N}$  และ  $\text{H}^+$  ที่อยู่ในสารละลายถูกบัฟเฟอร์ให้มีค่า  $= 1$  จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้า

ของสารละลายเมื่อไทเทรตไป 10, 20, 50, 90, 95, 99, 100, 101, 105 และ 110% และ  
สร้างกราฟระหว่างค่า E กับเปอร์เซ็นต์ของการไทเทรต



43. จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต (titration error) ในการไทเทรต  $Fe^{3+}$  ด้วย  
 $Sn^{2+}$  เมื่อใช้ m-bromophenolindophenol ( $E_{in}^{\circ} = 0.25$  V) เป็นอินดิเคเตอร์

44. จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตเมื่อใช้ diphenylamine sulfonic acid เป็นอินดิเค  
เตอร์ของการไทเทรตต่อไปนี้



สมมติว่าในสารละลายตลอดการไทเทรตมีความเข้มข้นของ HCl = 1.0 M