

บทที่ 1
บทนำ เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า
(Introduction to Electroanalytical Chemistry)

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นโดยมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากสปีชีส์หนึ่งไปยังอีกสปีชีส์หนึ่ง ซึ่งเรียกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ หรือ ออกซิเดชัน-รีดักชัน นั้นคือ พื้นฐานของเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณได้โดยวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี (electrochemical cell) ค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้นั้น มีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ได้แก่ กระแส (current) ศักย์ไฟฟ้า (Voltage) และความต้านทาน (resistance) เมื่อมีวิธีการสร้างเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่สามารถวัดค่าทางไฟฟ้าต่าง ๆ นี้ได้ ก็สามารถวิเคราะห์หาปริมาณได้ มีวิธีการสร้างเซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับวัดค่าทางไฟฟ้าได้หลายแบบ จึงทำให้เกิดเทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้หลายวิธี และมีชื่อเรียกวิธีการวิเคราะห์นั้น ๆ ตามเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ดังต่อไปนี้

วิธีโพเทนชิโอเมตริก (Potentiometric method) วิธีนี้คือ วิธีการวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วชี้บอกที่ไวต่อสปีชีส์ที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ ลักษณะของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้สำหรับวิธีการวิเคราะห์นี้คือ กัลวานิกเซลล์ การใช้วิธีโพเทนชิโอเมตริกควบคู่กับเทคนิคของการไตเตรต เพื่อศึกษาหาจุดยุติของปฏิกิริยาจากการวัดค่าศักย์ไฟฟ้า ทำให้เกิดเทคนิคของการวิเคราะห์ที่เรียกว่า โพเทนชิโอเมตริกไตเตรชัน (Potentiometric titration)

วิธีอิเล็กโทรไลติก (Electrolytic method) เมื่อประกอบเซลล์ไฟฟ้าเคมีให้เป็นชนิดอิเล็กโทรไลติกเซลล์ จะมีผลทำให้ไอออนของโลหะที่สนใจถูกอิเล็กโทรไลซิส เกิดเป็นโลหะเกาะที่ขั้วแคโทด น้ำหนักของขั้วแคโทดที่เพิ่มขึ้น คือน้ำหนักของโลหะที่สนใจ การชั่งน้ำหนักของขั้วก่อนทำอิเล็กโทรไลซิสและหลังทำอิเล็กโทรไลซิสทำให้น้ำหนักของโลหะที่สนใจ

ได้ เรียกวิธีนี้ว่า วิธีอิเล็กโตรกราวิเมตริก (Electrogravimetric method) ถ้าการวิเคราะห์ ทำโดยวัดปริมาณไฟฟ้าที่ใช้ไปในการทำให้เกิดอิเล็กโตรไลซิสจนสมบูรณ์ เมื่อทราบปริมาณ ไฟฟ้าก็สามารถคำนวณหาปริมาณของสารที่ถูกอิเล็กโตรไลซิสได้ตามกฎของฟาราเดย์ คือ “ปริมาณไฟฟ้าหนึ่งฟาราเดย์ (96487 คูลอมบ์) สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโตรไลซิส ได้ 1 กรัมสมมูล” วิธีวิเคราะห์นี้ เรียกว่า วิธีคูลอมบ์ (Coulometric method)

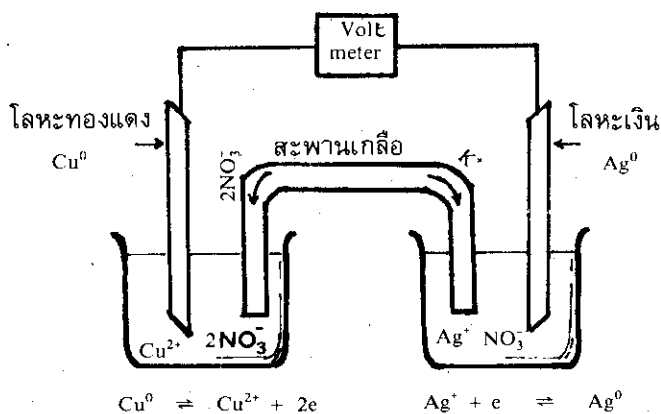
วิธีวัดค่าการนำไฟฟ้า (Conductometric method) เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่มีค่าความต้านทานสูง จะนำไฟฟ้าได้เร็ว แต่ถ้ามีความต้านทานต่ำจะนำไฟฟ้าดี ค่าความต้านทานของ เซลล์ไฟฟ้าเคมีขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย นั่นคือ ค่าการนำไฟฟ้าก็ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในสารละลายด้วย ค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้จากสารละลายมิได้ เป็นค่าเจาะจงเฉพาะไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งในสารละลาย ไอออนทุกชนิดที่อยู่ในสารละลาย สามารถนำไฟฟ้าได้ ดังนั้น การวัดค่าการนำไฟฟ้าโดยตรง จึงใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ ไม่ได้ ต้องใช้ควบคู่กับเทคนิคของการวิเคราะห์หาจุดยุติของปฏิกิริยา จึงจะทำให้ สามารถวิเคราะห์หาปริมาณได้ เทคนิคของการวิเคราะห์นี้เรียกว่า คอนดักโตเมตริกดิเทรชัน (Conductometric titration)

วิธีโวลแทมเมตริก (Voltammetric method) อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแส กับศักย์ไฟฟ้า (current-voltage) ที่เกิดอิเล็กโตรไลซิสขึ้นที่ขั้วทำงานขนาดเล็กและสารละลาย หนึ่งปราศจากการคน พบว่า เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมแก่อิเล็กโตรไลติกเซลล์ จะเกิด กระแสที่มีความสัมพันธ์กับปริมาณของสาร โดยหลักการของโวลแทมเมตรี ถ้าใช้ขั้วทำงานที่มีขนาดเล็กมาก ๆ (micro-electrode) และเกิดการโพลาไรซ์ได้ง่าย เช่น ขั้วปรอทหยด ทำให้สามารถวัดกระแสเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ วิธีการวิเคราะห์แบบนี้มีชื่อเรียกว่า โพลารोगราฟี (Polarography) ถ้าควบคุมให้เซลล์มีกระแสคงที่แล้ววัดศักย์ไฟฟ้าของขั้ว ทำงานเทียบกับเวลา คือ วิธีการวิเคราะห์ที่เรียกว่า โครโนโพเทนชิโอเมตรี (Chronopotentiometry) นอกจากนี้การควบคุมสัญญาณศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์เพื่อวัดกระแสที่เกิดขึ้น โดยหลักการของโวลแทมเมตรีนี้ สามารถทำได้หลายแบบ ทำให้เกิดวิธีวิเคราะห์ขึ้นอีก หลายวิธี เช่น พัลส์โพลารोगราฟี ลิเนียร์สวิตช์โพลารोगราฟี ไชคลิกโวลแทมเมตรี และ วิธีสตรีปปิง เป็นต้น

เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell) ถ้ามีสารละลายอยู่ 2 ชนิด ชนิดหนึ่งเป็นสารละลายประกอบด้วยตัวออกซิไดซ์ เช่น Ag^+ (สารละลาย AgNO_3) อีกชนิดหนึ่งเป็นตัวรีดิวซ์อยู่ในรูปของโลหะ เช่น ทองแดง (Cu^0) เมื่อนำสารทั้งสองมาผสมกันจะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ทำให้ได้โลหะเงิน (Ag^0) และทองแดงไอออน (Cu^{2+}) ดังสมการ



การเกิดปฏิกิริยานี้ขึ้น เราไม่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลง ไม่สามารถมองเห็นว่า มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้น และไม่สามารถนำเอาผลของการเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนมาใช้ให้เป็นประโยชน์ได้ แต่ถ้าเรานำสารทั้งสองชนิดมาประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี ดังแสดงในรูปที่ 1.1 จะปรากฏว่ามีการไหลของอิเล็กตรอนในวงจรไฟฟ้า เมื่อเกิดการไหลของอิเล็กตรอนก็คือ มีการไหลของกระแสเกิดขึ้นนั่นเอง เราจึงสามารถนำเซลล์ไฟฟ้าเคมีมาศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติของสารต่าง ๆ และวิเคราะห์หาปริมาณได้ ทำให้เกิดแขนงวิชาเคมีวิเคราะห์เพิ่มขึ้น เรียกว่า “เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า” (electroanalytical chemistry)



รูปที่ 1.1 เซลล์ไฟฟ้าเคมี

เมื่อต่อเซลล์ไฟฟ้าเคมีครบวงจร ดังแสดงในรูปที่ 1.1 จะเกิดมีกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรขึ้น ซึ่งสังเกตได้จากโวลต์มิเตอร์ การไหลของกระแสเกิดขึ้นเนื่องจากโลหะทองแดงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันให้อิเล็กตรอนผ่านเส้นลวดไปยังขั้วของโลหะเงินที่จุ่มอยู่ในสารละลายของเงินไอออน เงินไอออนจะรับอิเล็กตรอนเกิดปฏิกิริยารีดักชันให้โลหะเงินเกาะที่ขั้ว การเกิดปฏิกิริยาขึ้นที่ขั้วทั้งสองทำให้ไอออนในสารละลายของขั้วมีประจุไม่สมดุล ดังนั้นจึงเกิดการเคลื่อนที่ของไอออนของอิเล็กโทรไลต์ในสะพานเกลือเพื่อทำให้ประจุสมดุล นั่นคือ ในส่วนของสารละลายทองแดงไอออนจะมีในเตรตไอออนเคลื่อนที่มา และในส่วนของสารละลายเงินไอออน จะมีโพแทสเซียมไอออนเคลื่อนที่มาเพื่อทำให้ประจุสมดุล ถ้าต่อเซลล์ไฟฟ้าครบวงจรแล้วพบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาและให้กระแสเกิดขึ้นเอง จะเรียกเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดนี้ว่า กัลวานิกเซลล์ (galvanic cell) แต่ถ้าต้องให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกจึงจะทำให้มีกระแสเกิดขึ้นภายในเซลล์ได้ จะเรียกเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดนี้ว่า อิเล็กโทรไลติกเซลล์ (Electrolytic cell) เมื่อพิจารณาเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั่ว ๆ ไป จะเห็นได้ชัดว่า เกิดขึ้นจากส่วนประกอบที่สำคัญ 2 ส่วน ที่เรียกว่า ครึ่งเซลล์ (half cell) ครึ่งเซลล์หนึ่งทำหน้าที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน หรือรับอิเล็กตรอน เรียกว่า แคโทด อีกครึ่งเซลล์หนึ่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือให้อิเล็กตรอน เรียกว่า แอโนด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แคโทดหรือแอโนดเรียกว่า ครึ่งปฏิกิริยา (half reaction)

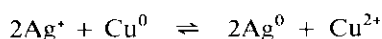
ปฏิกิริยาที่แคโทด



ปฏิกิริยาที่แอโนด



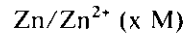
เมื่อรวมปฏิกิริยาที่ 1.2 กับ 1.3 จะได้ปฏิกิริยาที่ 1.1 คือ



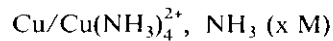
ในแต่ละครึ่งเซลล์ประกอบด้วยแท่งโลหะที่ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าเรียกว่าขั้ว (electrode) จุ่มอยู่ในสารละลายที่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันได้ เรียกว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ดังนั้น ในครึ่งเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน จึงเรียกว่า ขั้วแคโทด และครึ่งเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เรียกว่า ขั้วแอโนด ความหมายของขั้วแคโทดหรือขั้วแอโนดมิได้หมายความเฉพาะแท่งโลหะที่จุ่มอยู่ในสารละลายไอออนของโลหะ

ที่สนใจเท่านั้น ยังมีความหมายได้อีกหลายแบบและแต่ละแบบสามารถเขียนสัญลักษณ์ที่แสดง ความหมายของครึ่งเซลล์ได้ดังต่อไปนี้

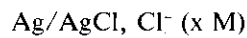
1. Metal – metal ion ตัวอย่างเช่น แท่งสังกะสีจุ่มในสารละลายของสังกะสีไอออน สามารถเขียนสัญลักษณ์ได้เป็น



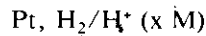
2. Metal – complex ion ขั้วชนิดนี้ต้องเติมสารที่ทำให้เกิดคอมเพลกซ์ (complexing agent) ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้มากเกินพอ เช่น แท่งทองแดงจุ่มในสารละลายทองแดงที่มีแอมโมเนียมากเกินพอ การเขียนสัญลักษณ์สามารถเขียนเป็น



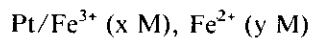
3. Metal – saturated solution of one of its salts ขั้วชนิดนี้ประกอบด้วยแท่งโลหะที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่อิ่มตัวด้วยเกลือของโลหะที่ละลายน้ำยาก ตัวอย่างเช่น ขั้วเงินจุ่มอยู่ในสารละลายที่อิ่มตัวด้วยเงินคลอไรด์ สามารถเขียนสัญลักษณ์ได้เป็น



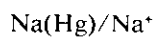
4. Gas – ion ขั้วชนิดนี้ในสารละลายต้องอิ่มตัวด้วยก๊าซและมีความดันตามที่กำหนด โดยที่ก๊าซนั้นอยู่ ณ บริเวณขั้วเฉื่อย ได้แก่ ขั้วไฮโดรเจน เขียนสัญลักษณ์ได้เป็น



5. Ion – ion ถ้าอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้งตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดซ์ต่างอยู่ในลักษณะที่เป็นไอออน สามารถใช้ขั้วของโลหะเฉื่อย เช่น แพลตินัม เป็นตัวนำไฟฟ้าได้ เช่น

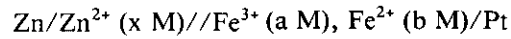


6. Amalgam – ion โลหะที่มีความไว (reactive-metal) ที่สามารถทำปฏิกิริยากับตัวทำละลาย เช่น น้ำ ได้ เมื่อนำมาทำเป็นขั้วควรทำให้อยู่ในรูปของอะมัลกัม เพื่อลดความไวของโลหะที่มีต่อตัวทำละลายลง เช่น



เมื่อนำครึ่งเซลล์ 2 อันมารวมกันจะเกิดเป็นเซลล์ขึ้น โดยที่ครึ่งเซลล์ที่เขียนไว้ทางซ้ายมือหมายถึง ขั้วแอโนด และครึ่งเซลล์ที่เขียนไว้ทางขวามือหมายถึง ขั้วแคโทด เมื่อต้องการทำให้เซลล์ไฟฟ้าเคมีนี้ต่อครบวงจรสามารถทำได้ 2 วิธี คือ

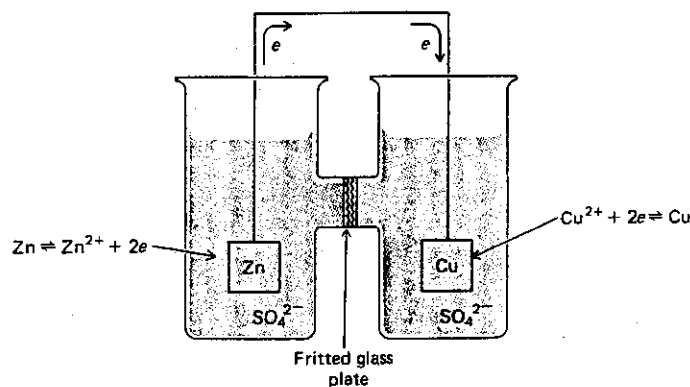
1. **ต่อโดยใช้สะพานเชื่อม** เมื่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของขั้วทั้งสองเป็นชนิดที่ต่างกัน บรรจุในภาชนะที่แยกกัน สามารถทำให้สารละลายทั้งสองเชื่อมกันครบวงจรได้โดยใช้สะพานเชื่อม การต่อเซลล์แบบนี้ทำให้เลือกอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมกับขั้วนั้น ๆ ได้ แต่มีข้อเสียคือ ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าขึ้นที่รอยต่อของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้งสอง เซลล์ที่สร้างในลักษณะนี้เรียกว่า Cell with liquid junction ตัวอย่าง เช่น



เครื่องหมาย // เป็นสัญลักษณ์แทนสะพานเชื่อมระหว่างครึ่งเซลล์ทั้งสอง สะพานเชื่อมระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของครึ่งเซลล์ทั้งสองสามารถทำเป็นรูปแบบต่าง ๆ กันได้หลายแบบ ดังนี้คือ

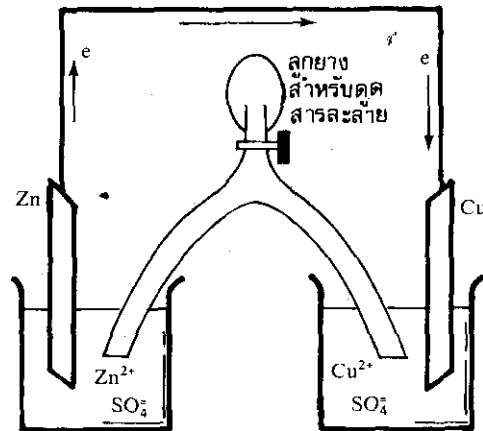
ก. สะพานเกลือ (Salt bridge) เตรียมโดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์อีกตัวหนึ่ง ที่นำไฟฟ้าได้ดี เช่น KCl, KNO₃ บรรจุในหลอดแก้วรูปตัวยู (U) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ควรมีไอออนที่เคลื่อนที่เร็ว สารละลายจะอยู่ในหลอดแก้วรูปตัวยู โดยไม่ไหลออกมาได้ด้วยการใช้แผ่นแก้วพรุนปิดปลายหลอดแก้วไว้ หรือใช้วุ้น (agar) ที่อิมมัลชันด้วยอิเล็กโทรไลต์บรรจุในหลอดแก้ว การใช้สะพานเกลือเป็นตัวเชื่อมจะทำให้สามารถลดค่าศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายได้มาก การวิเคราะห์บางอย่างสามารถตัดค่าศักย์ไฟฟ้านี้ทิ้งได้ จึงนิยมใช้กันมากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 1.1

ข. ใช้แผ่นแก้วที่เป็นรูพรุนกั้นกลางระหว่างสารละลายทั้งสองเพื่อป้องกันไม่ให้สารละลายผสมกัน แต่แผ่นแก้วนั้นยอมให้อิออนเคลื่อนที่ผ่านได้ ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 เซลล์ชนิดมีรอยต่อของสารละลายโดยใช้แผ่นแก้วพรุนเป็นตัวกั้นกลางระหว่างอิเล็กโทรไลต์ทั้งสอง

ค. สะพานของสารละลาย (liquid bridge) โดยการใช้หลอดแก้วรูปตัววาย (Y) ให้ปลายสองข้างจุ่มอยู่ในสารละลายทั้งสองที่แยกออกจากกัน แล้วใช้รูกลางหลอดสารละลายทางปลายอีกข้างหนึ่งให้สารละลายทั้งสองมาพบกัน ดังแสดงในรูปที่ 1.3 สะพานของสารละลายแบบนี้ ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายได้มาก จึงไม่นิยมใช้ในการวิเคราะห์



รูปที่ 1.3 เซลล์ชนิดใช้สะพานของสารละลาย

ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ชนิดนี้ต้องนำศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายมาคิดด้วย ดังนั้น การคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์คำนวณได้จากสมการ

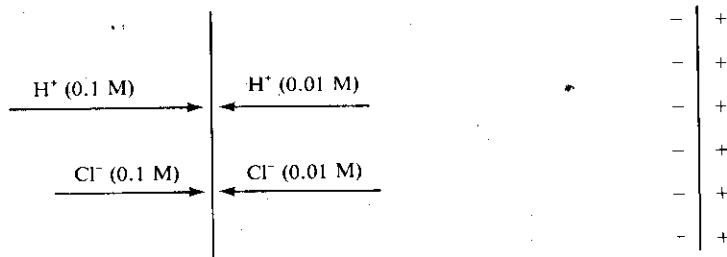
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} + E_j \quad \dots\dots (1.4)$$

E_j คือ ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย (liquid junction potential) ซึ่งจะมีค่าน้อยมาก จนสามารถตัดทิ้งได้เมื่อใช้สะพานเกลือที่อิ่มตัวด้วยอิเล็กโทรไลต์

การเกิดศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายเกิดขึ้นได้ เนื่องจากไอออนแต่ละตัวเคลื่อนที่ผ่านรอยต่อของสารละลายได้ด้วยความเร็วที่ต่างกัน ตัวอย่างเช่น พิจารณาการเกิดศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย 2 ชนิด ที่ประกอบด้วยอิเล็กโทรไลต์ชนิดเดียวกัน แต่ความเข้มข้นต่างกันของกรดเกลือ



ทั้ง H^+ และ Cl^- สามารถเคลื่อนที่ผ่านรอยต่อของสารละลายได้ทั้งสองทิศทาง แต่ความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนจากความเข้มข้นสูงไปยังความเข้มข้นต่ำจะมีมากกว่า ซึ่งค่าความแตกต่างนี้จะสัมพันธ์กับความแตกต่างของความเข้มข้น โดยธรรมชาติของไอออน H^+ สามารถเคลื่อนที่ได้เร็วกว่า Cl^- 5 เท่า ดังนั้น ไอออนบวกส่วนใหญ่จะอยู่ทางขวามือและไอออนลบอยู่ทางซ้ายมือ ดังแสดงในรูปที่ 1.4 การที่รอยต่อของสารละลายเกิดการแยกของประจุขึ้น จึงเป็นเหตุทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าขึ้นที่รอยต่อค่าศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อนี้ จะมีค่าเท่าใดนั้นขึ้นอยู่กับชนิดและความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ทั้งสอง

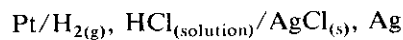


รอยต่อของสารละลาย

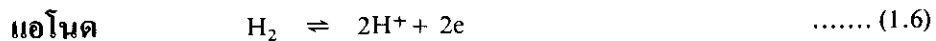
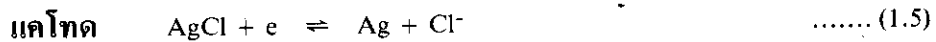
รอยต่อของสารละลาย
เกิดศักย์ไฟฟ้า +40 mV.

รูปที่ 1.4 การเคลื่อนที่ของไอออนบวกและลบผ่านรอยต่อของสารละลาย ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าขึ้นที่รอยต่อ

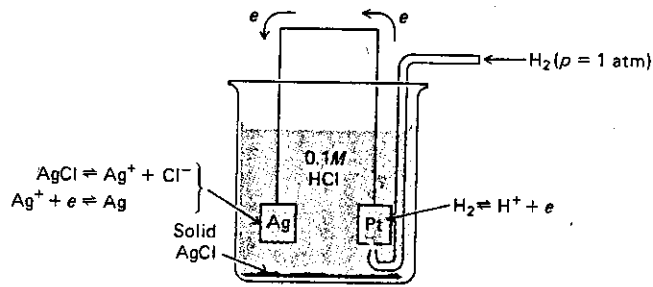
2. ต่อเซลล์โดยการไหลของไอออนไม่ต้องข้ามรอยต่อของสารละลาย เมื่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของขั้วทั้งสองของเซลล์สามารถใช้ชนิดเดียวกันได้ การต่อเซลล์ก็ไม่จำเป็นต้องมีสะพานเชื่อม เซลล์ชนิดนี้เรียกว่า Cell without liquid junction ตัวอย่างเช่น



เซลล์นี้ประกอบขึ้นโดยใช้ขั้วเงิน-เงินคลอไรด์เป็นแคโทด และขั้วไฮโดรเจนเป็นแอโนดจุ่มอยู่ในสารละลายอันเดียวกัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วคือ



เซลล์ชนิดนี้ไม่มีศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นที่รอยต่อของสารละลายเข้ามาเกี่ยวข้อง การประกอบเป็นเซลล์มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 เซลล์ที่ปราศจากรอยต่อของสารละลาย (Cell without liquid junction)

การคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ชนิดนี้ คำนวณได้จากสมการ

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \quad \dots\dots (1.7)$$

ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สามารถวัดได้อย่างถูกต้องและแม่นยำ เพราะไม่มีศักย์ไฟฟ้าอื่นเข้ามาเกี่ยวข้อง เซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดนี้มีอายุ 2-3 ชนิดเท่านั้น เพราะในทางปฏิบัติมีโอกาสเป็นไปได้ยากที่จะหาอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทั้งสองขั้ว เซลล์ที่นิยมใช้กันมากกว่าคือ เซลล์แบบที่ 1 ซึ่งมีรอยต่อของสารละลาย

เมื่อต่อเซลล์ไฟฟ้าเคมีครบวงจรแล้วมีกระแสไฟฟ้าไหลเกิดขึ้น จะเกิดปรากฏการณ์ขึ้น 2 อย่าง คือ ศักย์ไฟฟ้าของโอห์มหรือศักย์ไฟฟ้าลดลง (Ohmic Potential หรือ IR drop) และผลของการเกิดโพลาริเซชัน (Polarization effect) ปรากฏการณ์ 2 ชนิดนี้จะมีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

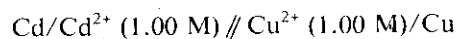
ศักย์ไฟฟ้าของโอห์มหรือศักย์ไฟฟ้าลดลง (Ohmic Potential or IR drop).

กระแสจะไหลผ่านในวงจรไฟฟ้าของเซลล์ได้เมื่อมีแรงเคลื่อนไฟฟ้า หรือความต่างศักย์ (driving force or potential) เกิดขึ้น ทำให้ไอออนสามารถเคลื่อนที่ไปยังขั้วได้ แรงนี้เป็นไปตามกฎของโอห์ม คือ มีค่าเท่ากับกระแสคูณกับความต้านทาน (IR) ซึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าของโอห์ม หรือศักย์ไฟฟ้าลดลง ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดกัลวานิก พบว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะลดลงเมื่อมีศักย์ไฟฟ้าของโอห์มเกิดขึ้น นั่นคือ

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} + E_j - IR \quad \dots\dots (1.8)$$

แต่ถ้าเป็นเซลล์ชนิดอิเล็กโทรไลติก ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะเป็นลบมากขึ้น คือ ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์มากกว่าปกติ จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้

ตัวอย่างที่ 1.1 ก) จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่มีกระแส 0.100 แอมแปร์ ไหลใน กัลวานิกเซลล์ชนิด



เมื่อเซลล์มีความต้านทาน 4.00 โอห์ม

วิธีทำ เนื่องจากเซลล์ประกอบด้วยครึ่งเซลล์ที่เป็นมาตรฐาน คือ มีความเข้มข้นของไอออน เท่ากับ 1.00 M และคิดว่า E_j ที่เกิดขึ้นมีค่าน้อยมาก นั่นคือ

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Cd}}^0 - IR \\ &= +0.337 - (-0.403) - (0.100 \times 4.00) \\ &= 0.740 - 0.400 \\ &= 0.340 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

ข) จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่ต้องการทำให้มีกระแส 0.100 แอมแปร์ ไหลผ่าน เซลล์ของข้อ ก. ในทิศทางตรงกันข้าม (คือ ให้เซลล์ประกอบเป็นอิเล็กโทรไลติกเซลล์)

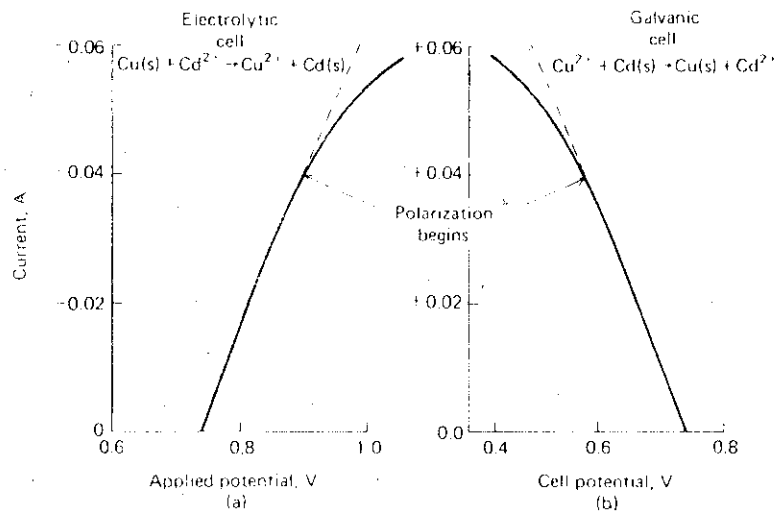
$$\begin{aligned} \text{วิธีทำ} \quad E_{\text{cell}} &= E_{\text{Cd}}^0 - E_{\text{Cu}}^0 - IR \\ &= -0.403 - (+0.337) - (0.100 \times 4.00) \\ &= (-0.740) - 0.400 \\ &= -1.140 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

แสดงว่า เมื่อต้องการให้มีกระแสไหลในทิศทางตรงกันข้าม เซลล์จะต้องประกอบ ให้มีขั้ว Cd เป็นขั้วแคโทดและให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอก 1.140 โวลต์ จึงจะทำให้มีกระแส เกิดขึ้น 0.100 แอมแปร์

ผลของการเกิดโพลาไรเซชัน (Polarization effect)

โพลาไรเซชัน คือ ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมีแล้วมีผลทำให้ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เปลี่ยนไปมีค่าไม่เท่ากับค่าที่คำนวณได้ตามทฤษฎี การเกิดโพลาไรเซชัน สามารถเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ โพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (concentration polarization) และโพลาไรเซชันเนื่องจากศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (Kinetic polarization or overvoltage) ในช่วงที่ กระแสภายในเซลล์ยังมีค่าน้อย ๆ ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้ายังคงเป็น

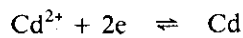
เส้นตรง แต่เมื่อกระแสมีค่ามากขึ้นจะมีผลทำให้เกิดปรากฏการณ์ของโพล่าไรเซชันขึ้น ทำให้ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไม่สัมพันธ์กับกระแสแบบเป็นเส้นตรง ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 1.6 ตรงส่วนบนของเคอร์ฟ ศักย์ไฟฟ้าจะเบนออกจากเส้นตรงเมื่อมีกระแสมากขึ้น ถ้าเป็นเซลล์ชนิดอิเล็กโทรไลติกเซลล์ที่มีการเกิดโพล่าไรเซชัน เคอร์ฟจะเบนออกจากแกนของกระแส คือ ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์มากกว่าที่คำนวณได้ตามทฤษฎี แต่ถ้าเป็นเซลล์ชนิดกัลวานิกเซลล์ที่มีการเกิดโพล่าไรเซชัน เคอร์ฟจะเบนเข้าหาแกนของกระแส คือ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะมีค่าน้อยกว่าที่คำนวณได้ตามทฤษฎี



รูปที่ 1.6 เคอร์ฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส-ศักย์ไฟฟ้า เมื่อเกิดโพล่าไรเซชัน

ในสภาวะของการเกิดโพล่าไรเซชันที่มีค่ามากจนทำให้กระแสไม่มีความสัมพันธ์กับศักย์ไฟฟ้าเลย สภาวะแบบนี้เรียกว่า มีการเกิดโพล่าไรเซชันขึ้นอย่างสมบูรณ์ แฟคเตอร์ที่มีผลต่อการเกิดโพล่าไรเซชัน คือ ขนาด รูปร่าง ส่วนประกอบของขั้ว ส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิ อัตราเร็วของการคนสารละลาย ขนาดของกระแส และสถานะทางกายภาพของสปีชีส์ต่าง ๆ ในสารละลาย อิทธิพลของแฟคเตอร์เหล่านี้ยากที่จะเข้าใจในการวิเคราะห์ทางปริมาณ แต่อย่างไรก็ตาม ถ้ามีการควบคุมสภาวะต่าง ๆ ให้คงที่ในการทดลอง การวิเคราะห์ทางปริมาณก็สามารถทำได้เมื่อวิเคราะห์เทียบกับสารมาตรฐาน

1. การเกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (concentration polarization) เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ขั้วอย่างรวดเร็วและผันกลับได้ ความเข้มข้นของสปีชีส์ที่เกิดปฏิกิริยาที่ขั้วจะสัมพันธ์กับศักย์ไฟฟ้าตามสมการของเนิร์นสต์ (Nernst equation) ตัวอย่างเช่น มีขั้วแคดเมียมจุ่มอยู่ในสารละลายของ Cd^{2+} ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



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

ค่าศักย์ไฟฟ้า (E) ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Cd^{2+} ในสารละลาย ถ้าศักย์ไฟฟ้าของขั้วทำให้แคดเมียมไอออนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน พบว่าแคดเมียมไอออนจะกลายเป็นโลหะแคดเมียมเกาะที่ขั้ว ถ้าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วมีค่าเท่ากับอัตราเร็วของการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหาขั้ว จะทำให้ไม่เกิดความแตกต่างระหว่างความเข้มข้น นั่นคือไม่เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า โพลาริเซชัน แต่ตามความเป็นจริงแล้วปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วเกิดขึ้นรวดเร็วมมาก เร็วกว่าการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหาขั้ว จึงทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของ Cd^{2+} ที่ผิวของขั้วและในสารละลาย ไอออนในสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงกว่าจะเคลื่อนที่สู่ผิวของขั้วซึ่งมีความเข้มข้นต่ำกว่า แต่อัตราการเคลื่อนที่นั้นช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วจึงเป็นเหตุให้ศักย์ไฟฟ้าของขั้วเกิดการเปลี่ยนแปลงจากค่าทางทฤษฎี คือ จะน้อยลงถ้าเป็นกัลวานิกเซลล์ และมากขึ้นถ้าเป็นอิเล็กโทรไลติกเซลล์ ดังแสดงในรูปที่ 1.6 ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า เกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (concentration polarization) วิธีลดการเกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นสามารถทำได้โดยทำให้อัตราการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายเข้าสู่ผิวของขั้วเพิ่มขึ้น หรือลดความแตกต่างของความเข้มข้นที่ผิวของขั้วและในสารละลาย ซึ่งอาจทำได้โดยการคนสารละลาย ถ้าพิจารณาการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหาขั้ว พบว่าสามารถเกิดขึ้นได้ 3 แบบ คือ

ก. เกิดจากการแพร่กระจาย (diffusion) เมื่อไรก็ตาม เมื่อเกิดความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของไอออนแต่ละแห่งในสารละลาย จะเกิดการแพร่กระจายของไอออนจากความเข้มข้นสูงไปสู่ความเข้มข้นต่ำ อัตราเร็วของการแพร่กระจายขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นทั้งสองแห่ง

$$\text{อัตราเร็วของการแพร่กระจาย} = k(|M^{n+}|_S - |M^{n+}|_E) \quad \dots\dots (1.9)$$

$|M^{n+}|_S$ คือ ความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย

$|M^{n+}|_E$ คือ ความเข้มข้นของไอออนที่ขั้ว

k คือ ค่าคงที่

การแพร่กระจายจะทำให้เกิดกระแสขึ้นเรียกว่า กระแสจากการแพร่ (diffusion current)

ข. แรงดึงดูดและผลักรันระหว่างประจุ (Electrostatic force or repulsion) แรงดึงดูดระหว่างประจุมักทำให้ไอออนเคลื่อนที่เข้าหาขั้วได้ เช่น ในกรณีของสารละลายแคดเมียมซัลเฟตเมื่อ Cd^{2+} ถูกรีดิวซ์กลายเป็นโลหะแคดเมียมเกาะที่ขั้วจะทำให้บริเวณรอบ ๆ ขั้วมีประจุลบมากกว่าประจุบวก ประจุลบของซัลเฟตจึงสามารถดึงประจุบวก (Cd^{2+}) เข้าหาขั้วได้ ในทางตรงกันข้ามถ้าขั้วแคดเมียมเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะทำให้ที่ขั้วมีประจุบวกของ Cd^{2+} มากขึ้น จึงเกิดการผลักรันระหว่างประจุ ทำให้ Cd^{2+} ไม่สามารถเคลื่อนที่เข้าหาขั้วได้ แรงดึงดูดกันและผลักรันระหว่างไอออนที่สนใจในสารละลายที่บริเวณผิวของขั้วจะมีค่าน้อยเข้าใกล้ศูนย์เมื่อมีอิเล็กโทรไลต์อยู่ในสารละลายมาก ๆ คือ ความเข้มข้นของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์มีอยู่ในสารละลายน้อยมาก เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีอยู่ในสารละลายทั้งหมด

ค. การคนสารละลาย (mechanical force or convection force) การคนสารละลายเป็นวิธีหนึ่งที่ทำให้ไอออนเคลื่อนที่เข้าหาขั้วได้เร็วขึ้น ดังนั้น การคนสารละลายจึงเป็นวิธีหนึ่งที่ช่วยลดการเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้น

สิ่งที่มีอิทธิพลต่อการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหาขั้วทั้ง 3 แบบนี้คือ อุณหภูมิ ความหนาแน่นของสารละลาย และความแรงของไอออน (ionic strength)

การเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้นมีความสำคัญมากทางการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคของอิเล็กโทรกราวิเมตรีต้องพยายามทำให้การเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้นเกิดขึ้นน้อยที่สุด ในขณะที่การวิเคราะห์ทางโพลาโรกราฟีเป็นวิธีที่เกี่ยวข้องกับการเกิดโพลาไรเซชันที่ขั้ว เพราะเป็นการวัดกระแสที่เกิดจากการแพร่กระจาย จากการทดลองพบว่า โพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้นจะเกิดได้มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับ

- ความเข้มข้นของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ ถ้าความเข้มข้นของไอออนที่สนใจมีค่าน้อยจะทำให้ผลที่เกิดจากโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นมีค่าน้อยด้วย

- ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ทั้งหมดในสารละลาย ถ้ามีค่ามากจะช่วยป้องกันการเกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น เพราะอิเล็กโทรไลต์ช่วยทำให้ไม่เกิดการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหาขั้วเนื่องจากแรงดึงดูดของประจุ

- การคนสารละลาย จะช่วยลดการเกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นได้ เพราะทำให้ไอออนที่ผิวของขั้วและในสารละลายไม่แตกต่างกัน

- ขนาดของขั้ว ซึ่งขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิว ถ้าขั้วมีพื้นที่ผิวมาก การเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหาขั้วมีค่ามากทำให้ลดการเกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นได้

2. การเกิดโพลาริเซชันเนื่องจากศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (Kinetic polarization or overvoltage) ในบางครั้งศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ชนิดอิเล็กโทรไลติกเซลล์มีค่ามากกว่าค่าที่ควรให้ตามทฤษฎีเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ หรือศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากกัลวานิกเซลล์น้อยกว่าค่าที่ควรได้ตามทฤษฎี ค่าศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันระหว่างค่าที่ได้ตามทฤษฎี และค่าที่ได้ตามความเป็นจริงนี้ เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าเกินตัว การเกิดศักย์ไฟฟ้าเกินตัวนี้เป็นผลเนื่องมาจากอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วทั้งสองของเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดอิเล็กโทรไลติก-เซลล์เกิดขึ้นอย่างช้า ๆ ทำให้ต้องเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้มากกว่าปกติ เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ดังนั้น กระแสที่เกิดขึ้นภายในเซลล์จึงถูกควบคุมด้วยขบวนการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้ว ซึ่งแตกต่างจากการเกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นที่กระแสจะถูกควบคุมโดยอัตราเร็วของการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหาขั้ว ศักย์ไฟฟ้าเกินตัวที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมีจะมีค่าน้อยอย่างไรขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของเซลล์และสิ่งต่าง ๆ ต่อไปนี้คือ

- ศักย์ไฟฟ้าเกินตัวจะเพิ่มขึ้นเมื่อความหนาแน่นของกระแสเพิ่มขึ้น (ความหนาแน่นของกระแสคือ กระแสต่อพื้นที่ผิวของขั้วมีหน่วยเป็น แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

- ศักย์ไฟฟ้าเกินตัวจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

- ศักย์ไฟฟ้าเกินตัวจะแปรผันตามส่วนประกอบทางเคมีของขั้ว

- การเกิดศักย์ไฟฟ้าเกินตัวจะมีผลทำให้เกิดก๊าซที่ขั้วเสมอ เช่น เกิดก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด และเกิดก๊าซออกซิเจนที่ขั้วแอโนด

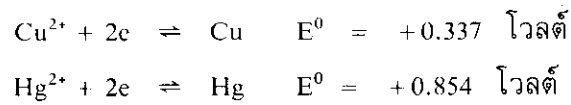
- ขนาดของศักย์ไฟฟ้าเกินตัวขึ้นอยู่กับตัวแปรที่ไม่สามารถควบคุมได้หลายชนิด จึงไม่สามารถบ่งขนาดของศักย์ไฟฟ้าเกินตัวได้แน่นอน ทราบได้แต่เพียงค่าประมาณจาก ข้อมูลที่ได้มีการทดลองตามเอกสารอ้างอิงต่าง ๆ

ในการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่มีศักย์ไฟฟ้าเกินตัวเกิดขึ้น ต้องนำค่า ศักย์ไฟฟ้าเกินตัวนี้ไปลบออกจากค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ตามทฤษฎีด้วย นั่นคือ

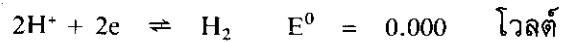
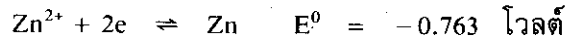
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} - IR - E_{\text{overvoltage}} \quad \dots\dots (1.10)$$

การเกิดศักย์ไฟฟ้าเกินตัวแล้วให้ก๊าซไฮโดรเจนหรือออกซิเจนขึ้นที่ขั้วเป็นสิ่งที่น่า สนใจมากที่สุด เพราะการเกิดก๊าซไฮโดรเจนมีผลทำให้การเกาะตัวของโลหะที่ขั้วแคโทด ไม่แน่นอน ค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของขั้วต่าง ๆ จะแตกต่างกันแล้วแต่ละชนิดของขั้ว ขั้วแพลตินัม ที่ถูกแพลตตินั่มแล้ว (Platinized platinum electrode) จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวน้อยกว่า แพลตินัมที่เรียบ เพราะแพลตินัมที่แพลตตินั่มแล้วจะมีพื้นที่ผิวมากกว่า ทำให้ความหนาแน่น ของกระแสมีค่าน้อยกว่า เพราะว่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวจะมีค่าน้อยลงเมื่อความหนาแน่นของ กระแสลดลง ตารางที่ 1.1 คือ ตารางแสดงค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวในการทำให้เกิดก๊าซ ไฮโดรเจน และออกซิเจนโดยใช้ขั้วชนิดต่าง ๆ

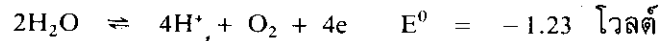
ในการทำอิเล็กโทรไลซิสเพื่อให้โลหะเกาะที่ขั้วแคโทด ถ้ามีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัว ในการเกิดก๊าซไฮโดรเจนสูงกว่าปฏิกิริยารีดักชันของไอออนที่สนใจ แสดงว่าการวิเคราะห์ นั้นสามารถทำได้ดีโดยไม่มีก๊าซไฮโดรเจนรบกวน เช่น ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Cu^{2+} และ Hg^{2+} จะไม่มีก๊าซไฮโดรเจนรบกวน เพราะปฏิกิริยารีดักชันของไอออน ทั้งสองสามารถเกิดได้ก่อนที่ศักย์ไฟฟ้าจะถึงค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของไฮโดรเจน



นั่นคือ Cu^{2+} และ Hg^{2+} มีศักย์ไฟฟ้าเกินตัวในการเกิดก๊าซไฮโดรเจนสูง (high overvoltage) แต่ถ้าทำการวิเคราะห์สังกะสีโดยทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันไอออนของสังกะสี แล้วเกิดเป็นโลหะสังกะสีเกาะที่ขั้ว พบว่าจะมีก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้นรบกวนการวิเคราะห์ ทั้งนี้ เพราะว่า ปฏิกิริยารีดักชันของสังกะสีสามารถเกิดได้เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ามากกว่าศักย์ ไฟฟ้าเกินตัวของก๊าซไฮโดรเจนนั่นเอง



สำหรับการเกิดศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของออกซิเจนจะเกิดที่ขั้วแอโนด เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารที่สนใจมีค่าสูงกว่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของการเกิดก๊าซออกซิเจนที่สามารถเกิดขึ้นได้



ตารางที่ 1.1 ศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยใช้ขั้วชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 25°C

Electrode Composition	Overvoltage, V (Current Density 0.001 A/cm ²)		Overvoltage, V (Current Density 0.01 A/cm ²)		Overvoltage, V (Current Density 1 A/cm ²)	
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
	Smooth Pt	0.024	0.721	0.068	0.85	0.676
Platinized Pt	0.015	0.348	0.030	0.521	0.048	0.76
Au	0.241	0.673	0.391	0.963	0.798	1.63
Cu	0.479	0.422	0.584	0.580	1.269	0.793
Ni	0.563	0.353	0.747	0.519	1.241	0.853
Hg	0.9 ^b		1.1 ^c		1.1 ^d	
Zn	0.716		0.746		1.229	
Sn	0.856		1.077		1.231	
Pb	0.52		1.090		1.262	
Bi	0.78		1.05		1.23	

^aNational Academy of Sciences, International Critical Tables of Numerical Data, vol. 6, pp. 339-340. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1929. With permission.

^b0.556 V at 0.00077 A/cm²; 0.929 V at 0.00154 A/cm²

^c1.063 V at 0.00769 A/cm².

^d1.126 V at 1.153 A/cm².

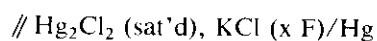
ในการสร้างเซลล์ไฟฟ้าเคมีเพื่อการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องใช้ครึ่งเซลล์ไฟฟ้าอันหนึ่งเป็นครึ่งเซลล์ที่ทราบค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอนแล้ว ซึ่งเรียกว่า ขั้วอ้างอิง (reference electrode) ส่วนอีกครึ่งเซลล์หนึ่งจะประกอบด้วยสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์กับขั้วที่ไวต่อสารละลายนั้น ซึ่งเรียกว่า ขั้วทำงานหรือขั้วชี้บอก (working electrode or indicator electrode) ลักษณะของขั้วอ้างอิงจะมีรูปร่างอย่างไร สามารถผลิตขึ้นได้ตามความ

เหมาะสมในการใช้งาน และจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ ขั้วที่สามารถนำมาใช้เป็นขั้วอ้างอิงมีอยู่ไม่กี่ชนิด และแต่ละชนิดสามารถใช้ในการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าได้ทุกวิธี จึงสามารถนำชนิดของขั้วอ้างอิงมากล่าวไว้รวมกันในบทนำนี้ได้

ขั้วอ้างอิง (Reference electrode)

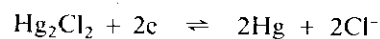
ขั้วอ้างอิงที่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้ามี 3 ชนิด คือ

1. **ขั้วคาโลเมล (Calomel electrode)** ขั้วคาโลเมลที่ประกอบเป็นครึ่งเซลล์ สามารถเขียนสัญลักษณ์ทั่วไปได้ดังนี้ คือ



x คือ ความเข้มข้นของ KCl ในสารละลาย ถ้า x มีค่าเท่ากับ 1 ขั้วชนิดนี้เรียกว่า normal calomel electrode (NCE) ถ้าความเข้มข้นของ KCl มีค่าอิ่มตัวในสารละลาย เรียกขั้วชนิดนี้ว่า ขั้วคาโลเมลอิ่มตัว (Saturated calomel electrode, SCE)

ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นที่ขั้ว คือ



ศักย์ไฟฟ้าของขั้วขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของคลอไรด์ (x F) ในสารละลาย ขั้วคาโลเมลที่ใช้กันมากที่สุดมีอยู่ 3 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 1.2

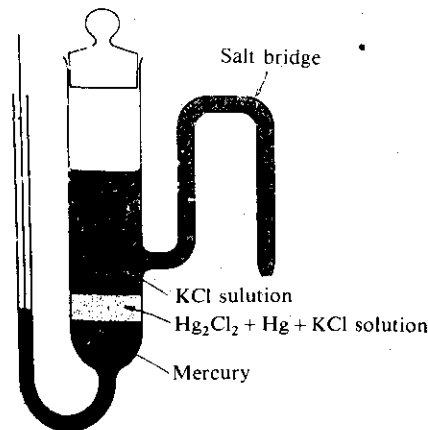
ตารางที่ 1.2 ขั้วคาโลเมลที่ใช้มากที่สุด

Name	Concentration of		Reduction potential (V) vs. standard hydrogen electrode
	Hg ₂ Cl ₂	KCl	
Saturated	Saturated	Saturated	+0.242 - 7.6 × 10 ⁻⁴ (t - 25°C)
Normal	Saturated	1.0 F	+0.280 - 2.4 × 10 ⁻⁴ (t - 25°C)
Decinormal	Saturated	0.1 F	+0.334 - 7 × 10 ⁻⁵ (t - 25°C)

จะสังเกตได้ว่า ขั้วคาโลเมลแต่ละชนิดต้องมี Hg_2Cl_2 อิมัลชัน คักย์ไฟฟ้าของขั้วขึ้น อยู่กับความเข้มข้นของ KCl และอุณหภูมิ คอลัมน์สุดท้ายแสดงการคำนวณศักย์ไฟฟ้าเมื่อ อุณหภูมิไม่ใช่ 25°C ตัวอย่างเช่น ที่อุณหภูมิ 30°C จะคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว normal calomel electrode ได้เท่ากับ

$$+0.280 - 2.4 \times 10^{-4} (30 - 25) = 0.279 \text{ โวลต์}$$

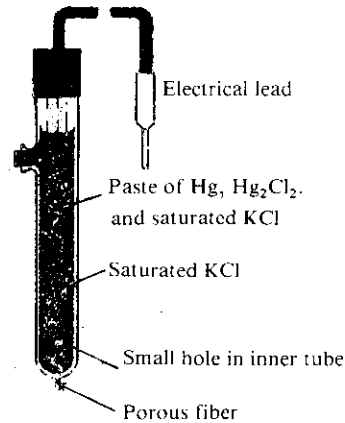
ขั้วคาโลเมลอิมัลชัน (SCE) เป็นขั้วที่นิยมใช้กันมากที่สุดในการวิเคราะห์ เพราะง่าย ต่อการเตรียม ความเข้มข้นของ KCl ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงขณะทำการวิเคราะห์ การ สร้างขั้วคาโลเมลอิมัลชันแบบง่าย ๆ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 1.7 มีสะพานเกลือที่บรรจุด้วยสาร ละลาย KCl อิมัลชันเป็นตัวเชื่อมระหว่างครึ่งเซลล์ของคาโลเมลกับครึ่งเซลล์ของสารตัวอย่าง ที่ปลายหลอดแก้วของสะพานเกลือจะมีแผ่นแก้วพูนกันไม่ให้สารละลายตัวอย่างที่อยู่ข้างนอก กับ KCl ไหลมาผสมกัน หรืออาจจะใช้ 3% ของวุ้นที่มี KCl อิมัลชันบรรจุในหลอดแก้วแล้ว ปล่อยให้แข็งตัวเป็นสะพานเกลือก็ได้



รูปที่ 1.7 การสร้างขั้วคาโลเมลอิมัลชันอย่างง่าย

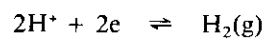
เนื่องจากขั้วคาโลเมลอิมัลชันเป็นที่นิยมใช้สำหรับการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าทุกแบบ ดังนั้น จึงมีผู้ผลิตขั้วคาโลเมลอิมัลชันเพื่อให้สะดวกในการใช้งานขึ้นจำหน่าย ซึ่งสามารถ ซื้อหามาใช้งานได้เลยโดยไม่ต้องเตรียมขึ้นเอง ลักษณะของขั้วคาโลเมลที่ผลิตขึ้นมาจำหน่าย

มีรูปร่างลักษณะดังรูปที่ 1.8 ประกอบด้วยหลอดแก้วยาว 5 ถึง 15 เซนติเมตร มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.5 ถึง 1.0 เซนติเมตร ผสม Hg กับ Hg₂Cl₂ กับ KCl อิ่มตัว ให้เข้ากันบรรจุในหลอดภายใน (inner tube) ที่บรรจุอยู่ในหลอดที่ใหญ่กว่าอีกทีหนึ่ง (outer tube) หลอดใหญ่จะมี KCl ที่อิ่มตัวบรรจุอยู่ และมีรูเล็ก ๆ ปิดด้วย porous fiber เพื่อให้สัมผัสกับสารละลายของอีกครึ่งเซลล์หนึ่งได้ ขั้วชนิดนี้มีความต้านทานสูงมากถึง 2,000-3,000 โอห์ม

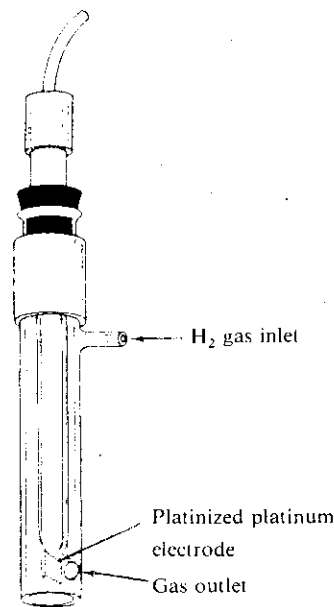


รูปที่ 1.8 ขั้วคาโลเมลอิ่มตัวที่ใช้ในการวิเคราะห์ ผลิตโดยบริษัท Courtesy Beckman Instruments, Inc.

2. ขั้วไฮโดรเจน (Hydrogen electrode) ขั้วไฮโดรเจนประกอบด้วยแผ่นแพลตตินัมที่สะอาดและฉาบไว้ด้วยผงแพลตตินัมอีกทีหนึ่ง (platinized platinum) อยู่ในหลอดแก้วที่บรรจุก๊าซไฮโดรเจนที่สามารถควบคุมความดันได้ ดังแสดงในรูปที่ 1.9 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว คือ



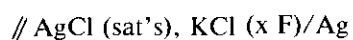
ขั้วไฮโดรเจนที่เป็นมาตรฐานต้องอิ่มตัวด้วยก๊าซไฮโดรเจนตลอดเวลา ภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศ และจุ่มอยู่ในสารละลายกรดเกลือเข้มข้น 1 แอคติวิตี เรียกว่า ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (Standard hydrogen electrode, SHE) มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.00 โวลต์



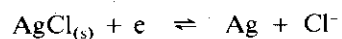
รูปที่ 1.9 ขั้วไฮโดรเจน

ในการวิเคราะห์ไม่ค่อยนิยมใช้ขั้วไฮโดรเจนเป็นขั้วอ้างอิงเท่าใดนัก เพราะยุ่งยากในการควบคุมความดันของก๊าซไฮโดรเจน ความสำคัญของขั้วไฮโดรเจน คือ ใช้สำหรับตรวจสอบความถูกต้องของขั้วอ้างอิง และขั้วชี้บอกที่ใช้ในงานวิเคราะห์

3. ขั้วเงิน - เงินคลอไรด์ (Silver-silver chloride electrode) ส่วนประกอบของขั้ว Ag-AgCl คล้ายคลึงกับขั้วคาโลเมล คือ ประกอบด้วยสารละลายของ KCl ที่มี AgCl อิ่มตัวอยู่ เขียนสัญลักษณ์ทั่วไปของขั้วได้ ดังนี้



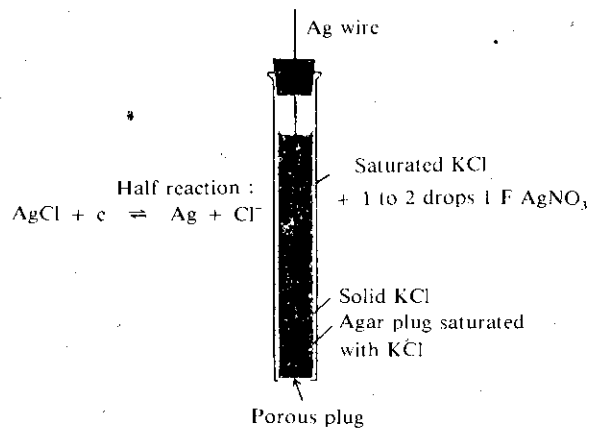
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



โดยปกติขั้วชนิดนี้เตรียมจาก KCl ที่อิ่มตัว ศักย์ไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 25°C มีค่าเท่ากับ +0.197 โวลต์ เมื่อวัดเทียบกับขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน

ขั้วเงิน-เงินคลอไรด์สามารถสร้างได้ง่าย ๆ ตามที่แสดงในรูปที่ 1.10 โดยใช้หลอดแก้วที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 ซม. ในชั้นของวุ้น (agar) อิ่มตัวด้วย KCl วางไว้เหนือ disk

หรือ porous plug เพื่อกันไม่ให้สารละลายในขั้วไหลออกมา ชั้นของวุ้น หรือ agar plug เตรียมได้โดยใช้ agar 5 กรัม ใส่ในน้ำ 100 ลบ.ซม. ต้มจนเดือด เติม KCl 35 กรัม เมื่อสารละลายยังอุ่นอยู่ให้เทลงในหลอดแก้ว แล้วทำให้เย็น วุ้นจะแข็งตัวและมีความต้านทานต่ำ ถัดจากชั้นของ agar plug ให้เติมของแข็ง KCl แล้วตามด้วยสารละลายของ KCl อิ่มตัว และ 1F AgNO₃ 1-2 หยด ใช้ลวดเงินจุ่มในสารละลายเพื่อเป็นขั้วนำไฟฟ้า



รูปที่ 1.10 ขั้วเงิน-เงินคลอไรด์

ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว (Electrode Potential, E)

ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว มีความหมายถึงพลังงานทางไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการทำให้ประจุลบเคลื่อนที่จากขั้วไปยังจุด ๆ หนึ่ง ที่มีระยะทางถึงอินฟินิตี้ หรือหมายถึงพลังงานทางไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการดึงประจุบวกจากจุดอินฟินิตี้ให้เคลื่อนที่เข้าหาขั้ว ซึ่งเป็นไปไม่ได้ในทางปฏิบัติที่จะวัดค่าพลังงานนั้นได้ แต่เราสามารถหาความแตกต่างของพลังงานนั้นระหว่างขั้ว 2 ขั้วได้ โดยนำขั้ว 2 ชนิดประกอบขึ้นเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีแล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ คือ ความต่างศักย์ระหว่างขั้วทั้งสองนั่นเอง ขั้วที่มีศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าจะเป็นขั้วที่มีประจุบวกสูงกว่าหรือรับอิเล็กตรอนได้ดีกว่า สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันและทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด ส่วนขั้วที่มีศักย์ไฟฟ้าน้อยกว่า คือ ขั้วที่มีประจุบวกต่ำหรือขั้วที่สามารถให้อิเล็กตรอนได้ดี ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด

เมื่อเราทราบค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไม่สามารถวัดได้โดยตรง แต่เราสามารถวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ซึ่งประกอบด้วยขั้ว 2 ขั้วได้ ดังนั้น ถ้าเราพิจารณาขั้วหนึ่งของเซลล์ให้เป็นขั้วมาตรฐานอ้างอิง (Standard reference electrode) โดยคิดว่ามีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.00 โวลต์ แสดงว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ก็คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วอีกขั้วหนึ่งนั่นเอง ขั้วมาตรฐานอ้างอิงที่ตกลงยอมรับเป็นกฎเกณฑ์ใช้กันทั่วโลก คือ ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (Standard hydrogen electrode, SHE) ประกอบด้วยโปรตอนเข้มข้น 1. หน่วยแอกติวิตี และความดันก๊าซไฮโดรเจน 1 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 25°C ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E^0) = 0.00 โวลต์ ถ้าขั้วใดมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (ค่า E มีเครื่องหมายเป็นบวก) แสดงว่า ขั้วนั้นสามารถรับอิเล็กตรอนได้ดีกว่าไฮโดรเจนไอออน หรือเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงกว่าไฮโดรเจนไอออน ถ้าขั้วใดมีค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (ค่า E มีเครื่องหมายเป็นลบ) แสดงว่า ขั้วนั้นเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงกว่าไฮโดรเจนไอออน

ศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่ได้จากการวัดค่าที่อุณหภูมิ 25°C และความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 1 หน่วยแอกติวิตี เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว (Standard electrode potential, E^0) ค่า E^0 เป็นค่าคงที่ของขั้วชนิดหนึ่ง ๆ ดังนั้น ในหนังสือเคมีวิเคราะห์ทุกเล่มจึงมีตารางแสดงค่า E^0 ของครึ่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ไว้ในภาคผนวก เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นและอุณหภูมิ ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วจะมีค่าเปลี่ยนไป การเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากความเข้มข้นสามารถคำนวณได้ตามสมการของเนิร์นสต์ ดังนี้คือ

$$\text{A}_{\text{ox}} + n\text{e} \rightleftharpoons \text{A}_{\text{red}}$$

$$E = E^0 - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} \quad \dots\dots (1.11)$$

$$= E^0 - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{f_{\text{red}} \cdot |\text{A}_{\text{red}}|}{f_{\text{ox}} \cdot |\text{A}_{\text{ox}}|}$$

เมื่อ $f_{\text{red}} \approx f_{\text{ox}}$ นั่นคือ

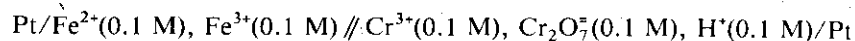
$$E = E^0 - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{|\text{A}_{\text{red}}|}{|\text{A}_{\text{ox}}|} \quad \dots\dots (1.12)$$

ที่อุณหภูมิ 25°C เมื่อ $R = 8.314$ จูล/เคลวิน-โมล

$$F = 96,500 \text{ คุลอมป์}$$

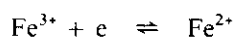
$$\therefore E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{|A_{\text{red}}|}{|A_{\text{ox}}|} \quad \dots\dots (1.13)$$

ตัวอย่างที่ 1.2 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์



วิธีทำ

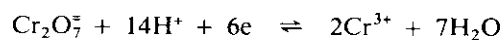
ปฏิกิริยาที่ขั้ว ferric-ferrous



$$E = E^0 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{|\text{Fe}^{2+}|}{|\text{Fe}^{3+}|}$$

$$= +0.77 - 0.0591 \log \frac{0.1}{0.1} = +0.77 \text{ โวลต์}$$

ปฏิกิริยาที่ขั้ว dichromate-chromic



$$E = E^0 - \frac{0.0591}{6} \log \frac{|\text{Cr}^{3+}|^2}{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| |\text{H}^+|^{14}}$$

$$= +1.33 - \frac{0.0591}{6} \log \frac{(0.1)^2}{(0.1)(0.1)^{14}}$$

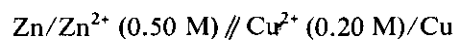
$$= +1.20 \text{ โวลต์}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}$$

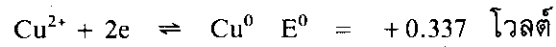
$$= (+1.20) - (+0.77)$$

$$= 0.43 \text{ โวลต์}$$

ตัวอย่างที่ 1.3 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์



กำหนดให้



วิธีทำ

ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว Zn

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}} &= E^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \\ &= -0.763 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{(0.50)} \end{aligned}$$

ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว Cu

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}} &= +0.337 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{(0.20)} \\ E_{\text{cell}} &= E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} \\ &= (0.337 + 0.763) - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(0.50)}{(0.20)} \\ &= 1.100 - \frac{0.0591}{2} \log 2.5 \\ &= 1.088 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

แบบฝึกหัดบทที่ 1

- จงเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ต่อไปนี้ และแยกเขียนเป็นครึ่งปฏิกิริยาของเซลล์ด้วย
 - $\text{Pt}, \text{H}_2/\text{H}^+//\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$
 - $\text{Pt}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} // \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+/\text{Pt}$
 - $\text{Pt}, \text{H}_2/\text{OH}^- // \text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$
 - $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^- // \text{Cl}^-, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$
 - $\text{Pt}, \text{H}_2/\text{H}^+ // \text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}$
 - $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}, \text{H}_2\text{Y}^{2-}, \text{H}^+ // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$
- จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์ในข้อ 1
- ปฏิกิริยาต่อไปนี้คือ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี จงเขียนสัญลักษณ์ที่อธิบายความหมายของเซลล์
 - $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$
 - $\text{Cd} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{Ag}$
 - $6\text{Ti}^{3+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 6\text{TiO}^{2+} + 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$
 - $2\text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{AgCl} + 2\text{Hg}$
 - $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{H}^+$
 - $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ($\log K_f = 13.3$)

ตอบ a) $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^- // \text{Ag}^+/\text{Ag}$
- จากโจทย์ข้อ 3 ถ้าความเข้มข้นของไอออนที่อยู่ในสารละลายทุกตัวมีค่าเท่ากับ 0.1 M และถ้าเป็นกึ่งเซลล์มีความดันเท่ากับ 1 บรรยากาศ จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์แต่ละชนิด

5. จงเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี และคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้

- $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+} (0.1 \text{ M}) // \text{Cd}^{2+} (0.5 \text{ M})/\text{Cd}$
- $\text{Pt}/\text{V}^{3+} (0.1 \text{ M}), \text{VO}^{2+} (0.01 \text{ M}), \text{H}^+ (0.1 \text{ M})/\text{SCE}$
- $\text{Ag}/\text{Ag}^+ (0.01 \text{ M}) // \text{Fe}^{2+} (0.1 \text{ M}), \text{Fe}^{3+} (0.01 \text{ M})/\text{Pt}$
- $\text{SCE} // \text{H}^+ (10^{-7} \text{ M}), \text{Q} (10^{-5} \text{ M}), \text{H}_2\text{Q} (10^{-5} \text{ M})/\text{Pt}$ (Q = quinone)
- $\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{H}^+ (10^{-7} \text{ M}) // \text{H}^+ (10^{-7} \text{ M})/\text{H}_2 (1 \text{ atm}), \text{Pt}$

6. ถ้าขั้วคาโทดและขั้วแอโนดถูกเลือกมาใช้เป็นขั้วมาตรฐานอ้างอิง ให้มี $E_{\text{SCE}} = 0$ โวลต์ จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้เทียบกับขั้วคาโทดแอโนด

- $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$
- $\text{V}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$
- $\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$
- $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$
- $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$
- $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

ตอบ a) -1.005 V , c) -0.09 V

7. จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของครึ่งเซลล์ต่อไปนี้ เทียบกับขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน

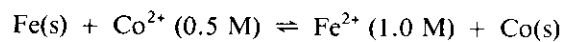
- $\text{Ag}/\text{Ag}^+ (0.0100 \text{ M})$ ตอบ $+0.681$ โวลต์
- $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+} (0.712 \text{ M})$ ตอบ -0.254 โวลต์
- $\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ atm})/\text{HCl} (10^{-5} \text{ F})$ ตอบ -0.295 โวลต์
- $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+} (1.00 \times 10^{-4} \text{ M}), \text{Fe}^{2+} (0.100 \text{ M})$ ตอบ $+0.594$ โวลต์
- $\text{Ag}/\text{AgBr} (\text{sat'd}), \text{Br}^- (3.00 \text{ M})$ ตอบ $+0.067$ โวลต์
- $\text{Cr}/\text{Cr}^{3+} (0.0010 \text{ M})$

- g) Pb/Pb²⁺ (1.00 × 10⁻⁵ M)
 h) Pt, H₂ (1.00 atm)/HCl (4.00 F)
 i) Pt, V³⁺ (0.100 M), V²⁺ (0.0500 M)
 j) Hg/Hg₂Cl₂ (Sat'd), Cl⁻ (0.0300 M)
 k) Pt/V³⁺ (1.00 × 10⁻³ M), VO₂²⁺ (1.00 M), HCl (0.100 F) **ตอบ** +0.420 โวลต์
 l) Pt/MnO₄⁻ (0.300 M), Mn²⁺ (0.100 M), H⁺ (0.200 M) **ตอบ** +1.45 โวลต์
 m) Pt/UO₂²⁺ (0.010 M), U⁴⁺ (0.100 M), H⁺ (0.100 M)
 n) Pt/TiO²⁺ (0.500 M), Ti³⁺ (0.100 M), H⁺ (1.00 × 10⁻³ M)

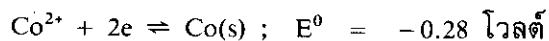
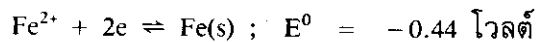
8. เครื่องเซลล์ต่อไปนี้ ควรเป็นแอโนดหรือแคโทด ถ้าต้องการประกอบเป็นกัลวานิกเซลล์ คู่กับเครื่องเซลล์ของขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน

- a) Co/Co²⁺ (1.00 M)
 b) Ag/AgCl (Sat'd), Cl⁻ (1.00 M)
 c) Pb/Pb²⁺ (1.00 × 10⁻⁴ M)
 d) Pt, H₂ (1 atm)/H⁺ (1.00 × 10⁻⁵ M)
 e) Ag/AgI (Sat'd), I⁻ (1.00 M)
 f) Pt/Sn⁴⁺ (10⁻⁵ M), Sn²⁺ (10⁻⁵ M)
 g) Pt/CuI (Sat'd), I⁻ (1.00 × 10⁻¹⁰ M)

9. ปฏิกริยาของเซลล์ที่เกิดขึ้น คือ

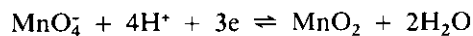


กำหนดให้



จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์ (E_{cell}^0), ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ และอัตราส่วนของความเข้มข้นระหว่าง Co²⁺/Fe²⁺ ที่จะทำให้ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่าเท่ากับ 0 โวลต์พอดี

10. เซลล์ประกอบด้วยขั้วชนิดเดียวกันทั้ง 2 ขั้ว แต่แตกต่างกันที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน คือ



ครึ่งเซลล์ทั้งสองมีความเข้มข้นของ MnO_4^- เท่ากับ 0.01 M แต่ครึ่งเซลล์หนึ่งมี $[\text{H}^+] = 0.01 \text{ M}$ ส่วนอีกครึ่งเซลล์หนึ่งมี $[\text{H}^+] = 0.10 \text{ M}$ จงเขียนปฏิกิริยาของเซลล์ที่สามารถเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous cell) และคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ และค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยา

11. จงคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+} // \text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$ เมื่อครึ่งเซลล์ของเหล็กอยู่ในสภาวะมาตรฐาน แต่ครึ่งเซลล์ของไฮโดรเจน มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ 0.001 M ที่ความดันก๊าซไฮโดรเจน 1 บรรยากาศ
12. กำหนดให้ $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ มีค่า $E^0 = +0.763$ โวลต์ จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้ว Zn เมื่อ $[\text{Zn}^{2+}] = 0.025 \text{ M}$
13. จงคำนวณ E^0 ของเซลล์เมื่อเกิดปฏิกิริยาภายในเซลล์ ดังนี้

