

บทที่ 3

วิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริกและคูลอมเมตริก Electrogravimetric and Coulometric Methods

การวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าที่อาศัยปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิส หรือใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมี ชนิดอิเล็กโทรไลติกเซลล์ คือ วิธีวิเคราะห์ที่เรียกว่า นอนโพเทนชิโอเมตริก (non-potentiometric method) การวิเคราะห์โดยวิธีนอนโพเทนชิโอเมตริก แบ่งได้เป็นอีกหลายวิธีตามเทคนิคและวิธีการที่ใช้ในการทดลอง คือ วิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริก คูลอมเมตริก โวลแทมเมตริก และคอนดักโตเมตริก ในบทนี้จะขอกล่าวถึงเทคนิคการวิเคราะห์โดยวิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริก และคูลอมเมตริก เพราะการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีนี้เป็นการศึกษาที่เกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและศักย์ไฟฟ้า ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของไอออนในสารละลายภายในเซลล์ ซึ่งใช้ขั้วที่มีขนาดใหญ่ สำหรับเทคนิค และวิธีการวิเคราะห์แบบโวลแทมเมตริก และคอนดักโตเมตริก เป็นการศึกษาที่แตกต่างไปจาก 2 วิธีนี้ จะกล่าวในบทต่อ ๆ ไป

ปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสที่เกิดขึ้นในเซลล์ไฟฟ้าเคมี สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ที่เรียกว่า อิเล็กโทรกราวิเมตริกและคูลอมเมตริกได้ เพราะปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปตามกฎทางไฟฟ้า 2 ข้อ คือ

1) กฎของโอห์ม (Ohm's Law) กล่าวว่า กระแสจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับแรงเคลื่อนไฟฟ้าหรือศักย์ไฟฟ้า (E) แต่เป็นสัดส่วนผกผันกับความต้านทาน (R) นั่นคือ

$$I = \frac{E}{R} \quad \dots\dots (3.1)$$

ถ้าเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์กระแสจะเพิ่มขึ้นเมื่อความต้านทานคงที่ ในปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิส ต้องเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์มากพอถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัว (decom-

position potential) จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ เราสามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ควรให้แก่เซลล์หรือศักย์ไฟฟ้าสลายตัวตามทฤษฎีได้จากสมการที่ (3.2)

2) กฎของฟาราเดย์ (Faraday's Law) ปริมาณสารที่เกิดอิเล็กโทรไลซิส จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไฟฟ้า กล่าวคือ ปริมาณไฟฟ้าจำนวน 1 ฟาราเดย์ หรือ 96,487 คูลอมป์ สามารถทำให้เกิดอิเล็กโทรไลซิสได้สารจำนวน 1 กรัมสมมูล ตัวอย่างเช่น ถ้าผ่านปริมาณไฟฟ้าจำนวน 96,487 คูลอมป์ สามารถทำให้มีโลหะเงินเกาะที่ขั้วแคโทดได้เท่ากับ $\frac{107.87}{1} = 107.87$ กรัม หรือทองแดงเกาะที่ขั้วแคโทดเท่ากับ $\frac{63.54}{2} = 31.77$ กรัม

จากกฎของโอห์มและฟาราเดย์ทั้งสองข้อนี้ สามารถนำมาใช้เป็นหลักในการควบคุมการเกิดอิเล็กโทรไลซิสได้ ในการทำอิเล็กโทรไลซิสต้องปรับกระแสไฟฟ้าให้มีปริมาณพอเหมาะเพื่อให้ใช้เวลาไม่นานเกินไป การปรับกระแสให้พอเหมาะทำได้โดยปรับศักย์ไฟฟ้าและความต้านทานของเซลล์ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ไม่ควรมากจนเกินค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวมากเกินไป เพราะอาจทำให้ไอออนอื่น ๆ สามารถเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้ด้วย ควรให้ศักย์ไฟฟ้าเพียงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันเฉพาะไอออนที่ต้องการวิเคราะห์เท่านั้น ดังนั้น การทำอิเล็กโทรไลซิสจึงจำเป็นต้องศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า เพื่อให้ได้สภาวะของการทดลองที่เหมาะสมและได้ผลดี

ความสัมพันธ์ระหว่างกระแส - ศักย์ไฟฟ้า (Current-Voltage relationship) เป็นสิ่งจำเป็นที่ต้องพิจารณาการเปลี่ยนแปลงกระแส ศักย์ไฟฟ้า และเวลาขณะทำอิเล็กโทรไลซิส ซึ่งทำให้เกิดสภาวะของการทำอิเล็กโทรไลซิสได้ 3 แบบ คือ

1. ควบคุมศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ให้คงที่
2. ควบคุมกระแสในวงจรให้คงที่
3. ควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดหรือขั้วทำงานให้คงที่

ในการควบคุมสภาวะของการทดลองทั้งสามแบบนี้ มีหลักการร่วมกันคือ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ต้องมากพอที่จะทำให้เซลล์เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้ ตามปกติค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์จะมากกว่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากกัลวานิกส์เซลล์ที่คำนวณตามทฤษฎีจากสมการ

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

ทั้งนี้ เป็นเพราะว่าภายในอิเล็กโทรไลติกเซลล์จะเกิดศักย์ไฟฟ้าลดลง (IR drop) และศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากโพลาไรเซชัน คือ cocentration polarization และ kinetic polarization ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ เพื่อทำให้เกิดอิเล็กโทรไลซิส จึงต้องรวมถึงผลดังกล่าวนี้ ด้วย นั่นคือ

$$E_{\text{appl}} = E_c - E_a - \pi_1 - \pi_2 - IR \quad \dots\dots (3.2)$$

(เซลล์ชนิดนี้ไม่มีศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย)

เมื่อ E_{appl} คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้แก่เซลล์จากแหล่งให้พลังงานภายนอก

$$E_c = \text{ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด}$$

$$E_a = \text{ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแอโนด}$$

$$\pi_1 = \text{concentration polarization}$$

$$\pi_2 = \text{kinetic polarization (overvoltage)}$$

E_c และ E_a สามารถคำนวณได้จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว และความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย โดยใช้สมการของเนิร์นสต์ สำหรับเทอม π_1 และ π_2 คือ ผลรวมของการเกิดโพลาไรเซชันที่ขั้วทั้งสองของเซลล์ นั่นคือ

$$\pi_1 = \pi_{1c} + \pi_{1a} \quad \dots\dots (3.3)$$

$$\pi_2 = \pi_{2c} + \pi_{2a} \quad \dots\dots (3.4)$$

สัญลักษณ์ a และ c เป็นเครื่องหมายแสดงถึงขั้วแอโนดและแคโทดตามลำดับ แทนค่า 3.3 และ 3.4 ลงในสมการ 3.2

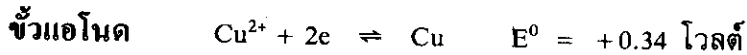
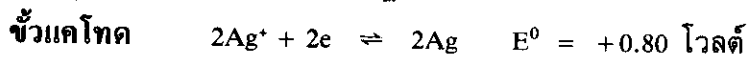
$$E_{\text{appl}} = E_c - E_a - \pi_{1c} - \pi_{2c} - \pi_{1a} - \pi_{2a} - IR \quad \dots\dots (3.5)$$

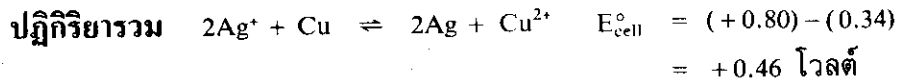
ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า สามารถสร้างเป็นคอร์พได้โดยพลอตกราฟให้ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ (E_{appl}) เป็นแกน x และกระแสที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ เป็นแกน y ลองพิจารณาเซลล์ 2 ชนิด คือ

1. $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} (1 \text{ M})//\text{Ag}^+ (1 \text{ M})/\text{Ag}$ และ

2. $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} (0.1 \text{ M}), \text{H}^+ (1 \text{ M}), \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2, \text{Pt}$

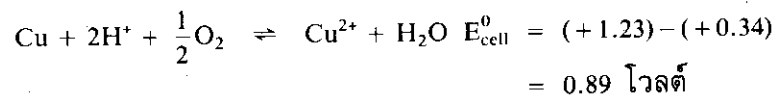
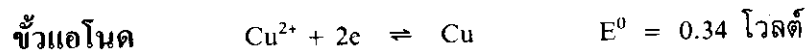
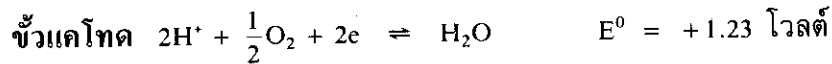
พิจารณาเซลล์ชนิดที่ 1 มีครึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ขั้วดังนี้



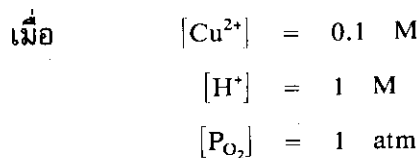


แสดงว่าเซลล์ชนิดที่ 1 นี้ เป็นเซลล์ชนิดกัลวานิกเซลล์ สามารถให้กระแสและศักย์ไฟฟ้าได้เอง แต่ถ้าต้องการให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในทิศทางตรงกันข้ามต้องให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกแก่เซลล์ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอก ยังไม่ถึงค่า +0.46 โวลต์ พบว่ากระแสที่เกิดจากปฏิกิริยา $2\text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$ ยังคงมีค่ามากกว่ากระแสที่เกิดจากปฏิกิริยา $2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{Cu}$ ดังนั้น ทิศทางของปฏิกิริยาจึงยังคงไม่เปลี่ยนแปลง แต่จะมีผลทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้น้อยลง ซึ่งจะทำให้กระแสลดลง (เป็นลบน้อยลง)¹ เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกจนกระทั่งถึงค่า 0.46 โวลต์ พบว่ากระแสที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาทั้งสองทิศทางมีค่าเท่ากัน ทำให้หักล้างกันได้พอดี ทำให้ไม่มีกระแสเกิดขึ้น (กระแส = 0) ดังแสดงในรูปที่ 3.1 เคอร์ฟ A เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์เพิ่มขึ้นอีก พบว่าจะมีกระแสเนื่องจากปฏิกิริยา $2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{Cu}$ เกิดขึ้น เรียกว่าเกิดอิเล็กโทรไลซิส กระแสจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ (เป็นบวกมากขึ้น) เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้า จนกว่าขั้วเงินจะละลายหมด

เมื่อพิจารณาเซลล์ชนิดที่สอง $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} (0.1 \text{ M}) + \text{H}^+ (1 \text{ M}) + \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2, \text{Pt}$ ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว คือ



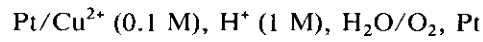
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{P}_{\text{O}_2}]^{1/2}[\text{H}^+]^2} \quad \dots\dots (3.6)$$



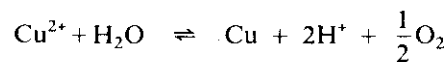
¹ กระแสที่เกิดขึ้นเองจากเซลล์ชนิดกัลวานิกเซลล์จะมีเครื่องหมายหรือทิศทางเป็น - สำหรับกระแสที่ให้แก่เซลล์ของอิเล็กโทรไลติกเซลล์มีเครื่องหมายเป็น + ซึ่งตรงกันข้ามกับเครื่องหมายของศักย์ไฟฟ้า

$$\begin{aligned} \therefore E_{\text{cell}} &= 0.89 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(0.1)}{(1)^2 (1)^2} \\ &= 0.92 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

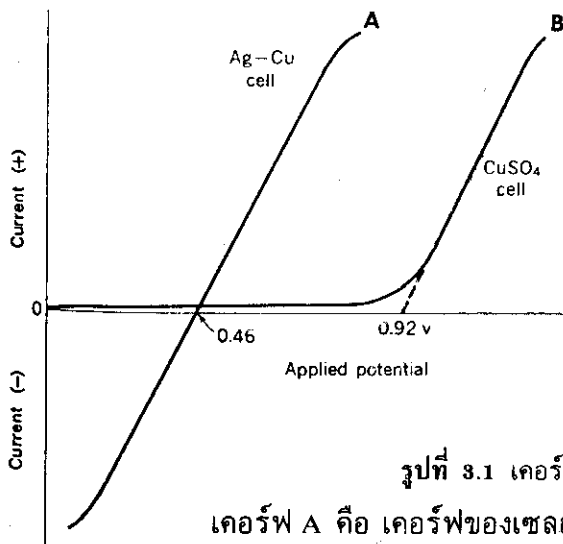
แสดงว่า เซลล์ชนิดนี้เป็นกัลวานิกเซลล์ กระแสสามารถเกิดขึ้นเองได้เนื่องจากโลหะทองแดงที่ใช้เป็นขั้วแอโนด เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและถูกกัดกร่อนไปเรื่อย ๆ แต่ถ้าเปลี่ยนเซลล์มาใช้เป็นขั้วแพลตินัมทั้งสองขั้วคือ



พบว่า ภายในเซลล์ไม่มีกระแสเกิดขึ้น เพราะไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของทองแดงที่ขั้วแอโนด แต่ถ้าต้องการให้เกิดกระแสขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาในทิศทางตรงกันข้ามเป็น



ต้องเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์มากกว่า 0.92 โวลต์ จึงจะมีกระแสเกิดขึ้น ณ ศักย์ไฟฟ้าที่เริ่มทำให้เซลล์มีกระแสเกิดขึ้น (0.92 โวลต์) นี้เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าสลายตัว (decomposition potential) ลักษณะเคอร์ฟไม่มีกระแสเกิดขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้ายังไม่ถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัว เนื่องจากปฏิกิริยาที่ขั้วผันกลับไม่ได้นั่นเอง ดังแสดงในรูปที่ 3.1 เคอร์ฟ B



รูปที่ 3.1 เคอร์ฟของกระแส-ศักย์ไฟฟ้า

เคอร์ฟ A คือ เคอร์ฟของเซลล์ $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} (1\text{M})//\text{Ag}^+ (1\text{M})/\text{Ag}$

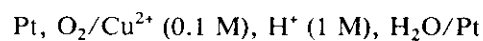
เคอร์ฟ B คือ เคอร์ฟของเซลล์ $\text{Pt}/\text{Cu}^{2+} (0.1 \text{ M}), \text{H}^+ (1 \text{ M}), \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2, \text{Pt}$

การทำอิเล็กโทรไลซิสโดยควบคุมศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ให้คงที่

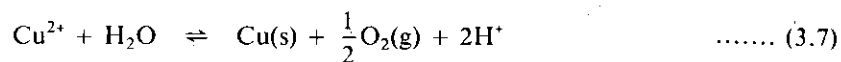
(Electrolysis of a cell at fixed applied potential)

วิธีการควบคุมศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ให้คงที่ขณะทำอิเล็กโทรไลซิสเป็นวิธีที่ง่ายและสะดวก สำหรับการวิเคราะห์โดยวิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริก ส่วนวิธีคูลอมเมตริก ไม่สามารถใช้เทคนิคนี้ แต่อย่างไรก็ตามในการทำอิเล็กโทรไลซิสแบบนี้ ก็ยังมีข้อแม้บางประการเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงกระแสและศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วทำงานเมื่อเวลาเปลี่ยนไป ซึ่งต้องศึกษาให้เข้าใจ

พิจารณาการสร้างกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส-ศักย์ไฟฟ้า ในการทำอิเล็กโทรไลซิสเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์คงที่ จากตัวอย่างเซลล์ที่ใช้แพลตินัมเป็นขั้วทั้งสองขั้ว ซึ่งแต่ละขั้วมีพื้นที่ผิว 150 ตารางเซนติเมตรจุ่มอยู่ในสารละลาย 0.10 M Cu^{2+} จำนวน 200 ลบ.ซม. และมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน 1.00 M



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ามากพอและคงที่ คือ



ทองแดงไอออนจะถูกรีดิวซ์เป็นโลหะทองแดงเกาะที่ขั้วแคโทด ส่วนที่ขั้วแอโนด จะมีก๊าซออกซิเจนเกิดขึ้นภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศ เราสามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จำเป็นต้องใช้ตามทฤษฎีเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างต้นนี้ได้ ตามสมการของเนินส์ท์

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Po}_2]^{1/2} [\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} \\ &= -0.89 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{(0.10)} \\ &= -0.89 - 0.03 \\ &= -0.92 \end{aligned}$$

ศักย์ไฟฟ้าที่คำนวณได้มีค่าเป็นลบ (-0.92 โวลต์) แสดงว่า ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกแก่เซลล์เท่ากับ 0.92 โวลต์ จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสนี้ได้ ซึ่งเป็นค่าตามทฤษฎี แต่ในทางปฏิบัติพบว่าศักย์ไฟฟ้าจำนวน -0.92 โวลต์ ยังไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้ จะต้องให้ศักย์ไฟฟ้ามากกว่าค่าที่คำนวณได้ตามทฤษฎี

ทั้งนี้ เพราะภายในเซลล์มีความต้านทาน ซึ่งทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าลดลงและศักย์ไฟฟ้าเกินตัวสมมติว่าเซลล์ที่นำมาทำการวิเคราะห์นี้มีความต้านทาน 0.50 โอห์ม และกระแสที่ผ่านในเซลล์ตอนเริ่มต้น มีค่าเท่ากับ 1.5 แอมแปร์ แสดงว่า ความหนาแน่นของกระแสมีค่าเท่ากับ 0.010 A/cm^2 (ขนาดของขั้วที่นำมาใช้มีพื้นที่ 150 ตารางเซนติเมตร) จากตารางที่ 1.1 เมื่อใช้ขั้วแพลตินัมที่เรียบ และมีความหนาแน่นของกระแส 0.010 A/cm^2 จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของก๊าซออกซิเจน เท่ากับ 0.85 โวลต์ เนื่องจากการเกิด kinetic polarization หรือศักย์ไฟฟ้าเกินตัวจะเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด ซึ่งมีก๊าซออกซิเจนเกิดขึ้นเป็นส่วนใหญ่ ส่วนที่ขั้วแคโทดไม่มีศักย์ไฟฟ้าเกินตัวเกิดขึ้น เพราะว่าปฏิกิริยาที่ขั้วสามารถเกิดผกผันกลับได้ ดังนั้น จากสมการที่ 3.4 จะได้

$$\pi_2 = \pi_{2a} = 0.85$$

สำหรับการเกิดโพลาริเซชัน เนื่องจากความเข้มข้นจะเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดเป็นส่วนใหญ่ที่ขั้วแอโนดเกิดขึ้นน้อยมากจนตัดทิ้งได้ ทั้งนี้ เป็นเพราะว่าสารที่จะเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดมีความเข้มข้นสูง ดังนั้น จากสมการที่ 3.3 จะได้

$$\pi_1 = \pi_{1c}$$

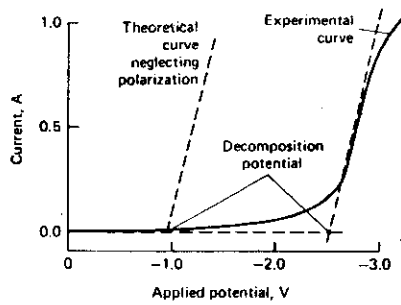
แทนค่า π_1 และ π_2 ลงในสมการ 3.2

$$E_{\text{appl}} = E_c - E_a - \pi_{1c} - \pi_{2a} - IR \quad \dots\dots (3.8)$$

เมื่อความเข้มข้นของทองแดงไอออน ซึ่งเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดมีค่าสูง พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากโพลาริเซชัน เนื่องจากความเข้มข้นจะมีน้อยมากเข้าใกล้ศูนย์ นั่นคือ

$$\begin{aligned} E_{\text{appl}} &= 0.34 - 1.23 + 0.00 - 0.85 - 1.50 \times 0.50 \\ &= -2.49 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

จะเห็นได้ว่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวที่คำนวณได้ตามทฤษฎี มีค่าเพียง -0.92 โวลต์ แต่ในทางปฏิบัติจริง ๆ ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์สูงถึง -2.49 โวลต์ เมื่อเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างกระแส-ศักย์ไฟฟ้า ตามทฤษฎีและตามการทดลองจะได้ลักษณะกราฟดังแสดงในรูปที่ 3.2

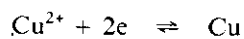


รูปที่ 3.2 เคอร์ฟ กระแส-ศักย์ไฟฟ้า ของการทำอิเล็กโทรไลซิสสารละลาย Cu^{2+} เข้มข้น 0.10 M เมื่อมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ 1.00 M

จากรูปที่ 3.2 เคอร์ฟเส้นประคือ เคอร์ฟที่เกิดขึ้นจากการคำนวณทางทฤษฎี ส่วนเส้นทึบคือ เคอร์ฟที่ได้จากการทดลอง ตามทฤษฎีเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์ยังไม่ถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวจะไม่มีกระแสเกิดขึ้น (กระแส = 0) แต่จากเคอร์ฟเส้นทึบจะปรากฏกระแสเกิดขึ้นเล็กน้อย ก่อนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัว ทั้งนี้เป็นเพราะว่า

ก. ในสารละลายมีสิ่งเจือปน ที่สามารถถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าทองแดงไอออนปนอยู่ เช่น ออกซิเจน และไอออนของเหล็ก (III) เมื่อไอออนของมลทินถูกรีดิวซ์ที่ขั้ว จะทำให้เกิดการแพร่ของไอออนไปที่ขั้ว แล้วเกิดกระแสขึ้นได้

ข. เกิดการรีดิวซ์ของทองแดงไอออนเอง จากการทดลองพบว่า Cu^{2+} จำนวนเล็กน้อยในสารละลาย สามารถถูกรีดิวซ์ได้ที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัว ทั้งนี้เพราะค่าศักย์ไฟฟ้าของทองแดงที่ได้ตามทฤษฎีได้จากการคำนวณ ตามสมการของเนินส์ท์ คือ



$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

ในการแทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการจะใช้ค่า $[\text{Cu}] = 1$ แต่ตามความเป็นจริงแล้ว $[\text{Cu}]$ ไม่เท่ากับ 1 $[\text{Cu}]$ จะมีค่าเท่ากับ 1 เมื่อโลหะทองแดงไปเกาะที่ขั้วแพลตินัมอย่างทั่วถึงแล้ว แต่ในตอนเริ่มต้นยังไม่มีโลหะทองแดงไปเกาะที่ขั้วแพลตินัมได้ทั่วถึง ดังนั้น $[\text{Cu}]$ จึงมีค่าน้อยกว่า 1 ทำให้ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการรีดิวซ์ ทองแดงในตอนเริ่มต้นน้อยกว่าที่ควรจะเป็น

ตามค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการคำนวณ ดังนั้น Cu^{2+} จึงถูกรีดิวซ์ได้บ้างก่อนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัว

การทำอิเล็กโทรไลซิสโดยควบคุมศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ให้คงที่ พบว่าทำให้ภายในเซลล์เกิดการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญ 2 อย่าง คือ

1. การเปลี่ยนแปลงกระแสเมื่อเวลาเปลี่ยนไป จากการคำนวณในตอนต้น พบว่าเมื่อต้องการทำอิเล็กโทรไลซิสสารละลายของทองแดงไอออนเข้มข้น 0.10 M ต้องให้ศักย์ไฟฟ้า -2.52 โวลต์ แก่เซลล์คงที่ ซึ่งภายใต้เงื่อนไขนี้ เมื่อเวลาผ่านไป ความเข้มข้นของ Cu^{2+} จะลดลง มีผลทำให้การเกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเกิดโพลาริเซชันมากขึ้น จะมีผลทำให้กระแสลดลง การลดลงของกระแสเมื่อเทียบกับเวลา มีความสัมพันธ์กันในรูปของสมการ exponential คือ

$$i_t = i_0 e^{-kt} \quad \dots\dots (3.9)$$

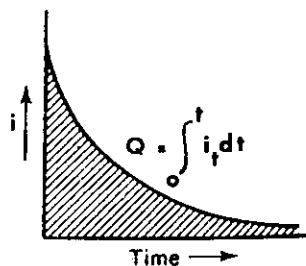
(รายละเอียดที่มาของสมการ (3.9) เหมือนกับสมการที่ (3.14))

เมื่อ i_t คือ กระแสเมื่อเวลาผ่านไป t ,

t คือ เวลาเป็นวินาที

i_0 คือ กระแสในตอนเริ่มต้นทำอิเล็กโทรไลซิส

กระแสจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเวลาผ่านไป 2-3 นาที และหลังจากนั้น จะลดลงอย่างช้า ๆ ดังลักษณะของเคอร์ฟที่แสดงในรูปที่ 3.3 สำหรับเซลล์ทองแดงที่ยกตัวอย่างมา พบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 30 นาที กระแสเริ่มต้นซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.5 A จะลดลงเหลือเพียง 0.08 A เท่านั้น โดยการคำนวณอย่างคร่าว ๆ พบว่าทองแดงจะเกาะที่ขั้วได้ประมาณ 96%



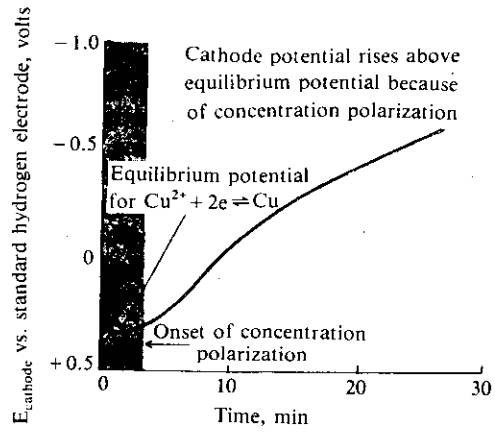
รูปที่ 3.3 การเปลี่ยนแปลงกระแสเมื่อเทียบกับเวลา

2. การเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทด การเปลี่ยนแปลงที่สำคัญที่สุดที่เกิดขึ้นภายในอิเล็กโทรไลติกเซลล์ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์คงที่ คือ การเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด เพราะอาจมีผลทำให้ผลที่ปะปนอยู่ในสารละลายเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้ด้วย ถ้าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวของไอออนนั้น ให้พิจารณาตัวอย่างเซลล์ทองแดงชนิดเดิมซึ่งให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์คงที่เท่ากับ -2.52 โวลต์ ซึ่งคำนวณจากสมการที่ 3.8 คือ

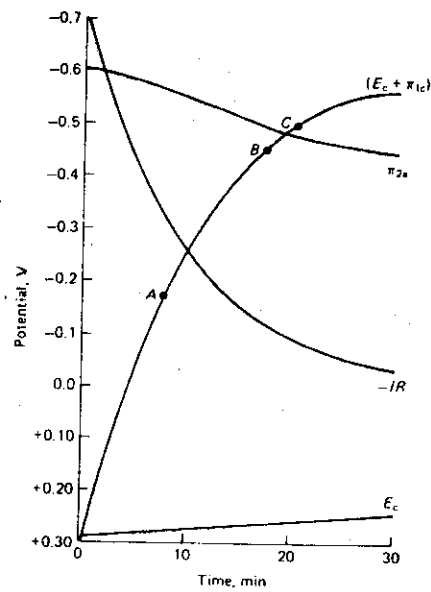
$$E_{\text{appl}} = E_c - E_a - \pi_{1c} - \pi_{2a} - IR$$

ตามทฤษฎีเมื่อทองแดงไอออนถูกอิเล็กโทรไลซิส จนกระทั่งความเข้มข้นเหลือเพียง $10^{-6} M$ ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด (E_c) จะลดลงเหลือ $+0.16$ โวลต์ จากเริ่มต้น 0.31 โวลต์ แต่ในทางปฏิบัติค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดจะลดลงมากกว่านี้ ถึง -0.5 โวลต์ ทั้งนี้ เพราะเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้นซึ่งทำให้ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทด มีค่าเท่ากับ $E_c + \pi_{1c}$ การเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วเมื่อเวลาผ่านไป ดังแสดงในรูปที่ 3.4 สำหรับค่าศักย์ไฟฟ้า E_a เปลี่ยนไปไม่มาก เพราะเป็นขั้วที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ ซึ่งในสารละลายจะมีน้ำอยู่เป็นจำนวนมาก ดังนั้น เมื่อน้ำบางส่วนถูกออกซิไดซ์ไปก็ยังคงมีน้ำอยู่อีกเป็นจำนวนมาก E_a จึงมีค่าคงที่ตลอดเวลาที่อิเล็กโทรไลซิส ศักย์ไฟฟ้าที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงในการทดลองอีกก็คือ ศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (π_{2a}) และศักย์ไฟฟ้าลดลง (IR drop) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าทั้งสองชนิดนี้จะมีทิศทางตรงกันข้ามกับการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด กล่าวคือ ศักย์ไฟฟ้าของ $E_c + \pi_{1c}$ เปลี่ยนแปลงในทางที่เป็นค่าลบมากขึ้น แต่ค่า π_{2a} และ IR เปลี่ยนแปลงในทางที่เป็นลบน้อยลง ดังแสดงในรูปที่ 3.5 ไม่ว่าจะการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าบางตัวจะเพิ่มขึ้นหรือลดลง อย่างไรก็ตาม ผลสุดท้าย E_{appl} ที่ให้แก่เซลล์ ต้องมีค่าคงที่

¹ E_c ของอิเล็กโทรไลติกเซลล์ ตามปกติหมายถึงศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้แก่ขั้วแคโทด ซึ่งมีความหมายเป็น $-$ อยู่ในตัว ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้แก่ขั้วแคโทด ทั้งหมดต้องรวมถึงศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้น π_{1c} ด้วย คือ $-E_c - \pi_{1c} = -(E_c + \pi_{1c})$ เวลาเขียนศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดของอิเล็กโทรไลติกเซลล์ไม่ต้องแสดงเครื่องหมาย จึงเขียนได้ว่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดมีค่าเท่ากับ $E_c + \pi_{1c}$



รูปที่ 3.4 การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด ($E_c + \pi_{1c}$) ขณะทำการอิเล็กโทรไลซิสสารละลายทองแดงไอออนเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์คงที่



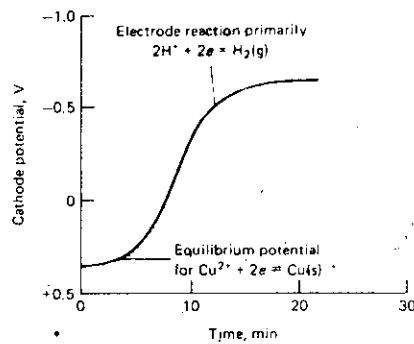
รูปที่ 3.5 การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าขณะทำอิเล็กโทรไลซิสสารละลาย Cu^{2+} เมื่อเทียบกับเวลา จุด A และ B คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ Pb^{2+} และ Cd^{2+} สามารถเกิดอิเล็กโทรไลซิสเกาะที่ขั้วแคโทดได้ด้วยได้ จุด C คือ ศักย์ไฟฟ้าที่สามารถทำให้ H^+ ในสารละลายถูกรีดิวซ์เป็นก๊าซ H_2 เกาะที่ขั้วแคโทด

เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากเมื่อเวลาในการทำอิเล็กโทรไลซิสผ่านไป ดังนั้น อาจทำให้อิออนอื่นที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัว อยู่ในระหว่างการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด สามารถเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสร่วมด้วยได้ ดังที่กล่าวมาแล้วว่า ในทางปฏิบัติศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดจะเพิ่มขึ้น (เป็นลบมากขึ้น) ถึง -0.5 โวลต์ ซึ่งศักย์ไฟฟ้าขนาดนี้ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของไฮโดรเจนได้ เป็นเหตุให้มีก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด ดังนั้น จึงพบเสมอ ๆ ว่า เมื่อทำอิเล็กโทรไลซิส ใกล้เคียงสมบูรณ์มักจะมีก๊าซไฮโดรเจน เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด ซึ่งเป็นสิ่งที่เราไม่ต้องการเพราะเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ทองแดงไปเกาะที่ขั้วได้ไม่สม่ำเสมอ ในการทำอิเล็กโทรไลซิสให้โลหะมาเกาะที่ขั้วจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องป้องกันไม่ให้เกิดการเกาะตัวร่วมของโลหะอื่น ๆ ที่เจือปนมาและไม่ให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด ซึ่งทำได้โดยให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์ให้น้อยลงเพื่อไม่ให้ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดเพิ่มขึ้นมากนัก แต่มีข้อเสียคือ ต้องใช้เวลาในการทำอิเล็กโทรไลซิสนานมาก จึงจะทำให้การเกาะตัวของโลหะที่ขั้วเกิดขึ้นสมบูรณ์ วิธีการวิเคราะห์ที่ดีที่สุดของวิธีนี้คือ แยกเอาไอออนต่าง ๆ ในสารละลายที่ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ออกจากสารละลายก่อน และไอออนตัวที่ต้องการวิเคราะห์ควรเป็นไอออนที่ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าไฮโดรเจน ไอออนที่เกิดปฏิกิริยา $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = +1.23$ โวลต์ได้ คือไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ ควรมีศักย์ไฟฟารีดักชันน้อยกว่า 1.23 โวลต์

การทำอิเล็กโทรไลซิสโดยควบคุมกระแสในวงจรให้คงที่

(Constant - Current for Electrolysis)

การทำอิเล็กโทรไลซิสโดยควบคุมกระแสในวงจรให้คงที่ สามารถทำได้โดยปรับระดับของศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ตลอดเวลาที่ทำอิเล็กโทรไลซิสเป็นที่ทราบดีแล้วว่า เมื่อเวลาผ่านไปกระแสจะลดลงเพราะความเข้มข้นลดลง เมื่อศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์คงที่ ดังนั้น ถ้าต้องการทำให้กระแสคงที่ไม่ว่าความเข้มข้นของสารละลายจะลดลง อย่างไรก็ตามสามารถทำได้โดยเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ การเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์มีผลทำให้เพิ่มศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วแคโทดด้วยนั่นเอง การเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.6.



รูปที่ 3.6 การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดในการทำอิเล็กโทรไลซิสโดยควบคุมกระแสในวงจรให้คงที่ 1.5 A (ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด คือ $E_c + \pi_{1c}$)

จากสมการที่ 3.8 จะเห็นได้ชัดว่า เมื่อต้องการควบคุมให้กระแสในวงจรคงที่มีผลทำให้ IR คงที่ สำหรับค่า E_a และ π_{2a} มีค่าเกือบคงที่ เพราะปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดซึ่งมีน้ำเป็นตัวถูกออกซิไดซ์นั้น ในสารละลายมีน้ำเป็นจำนวนมาก ดังนั้น เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่า E_{app} เพื่อทำให้กระแสคงที่ จึงมีผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าที่แคโทด ($E_c + \pi_{1c}$) เปลี่ยนแปลงด้วย เมื่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดเปลี่ยนแปลงไป (ในทางเป็นค่าลบมากขึ้น) จะเป็นเหตุทำให้มีก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด (เกิด hydrogen overvoltage) เช่นเดียวกับการควบคุมศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ให้คงที่ ดังนั้น การทำอิเล็กโทรไลซิสโดยวิธีควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกเซลล์คงที่ และโดยวิธีควบคุมกระแสในวงจรให้คงที่ จึงมีข้อเสียเกิดขึ้นได้เหมือนกัน สำหรับการทำอิเล็กโทรไลซิสโดยควบคุมกระแสในวงจรให้คงที่ สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ โดยวิธีคูลอมบ์เมตริก เพราะทำให้การวิเคราะห์คำนวณผลได้ง่าย เมื่อทราบขนาดของกระแสและเวลาที่ใช้ก็สามารถคำนวณหาปริมาณไฟฟ้าที่ใช้ในการทำอิเล็กโทรไลซิสได้

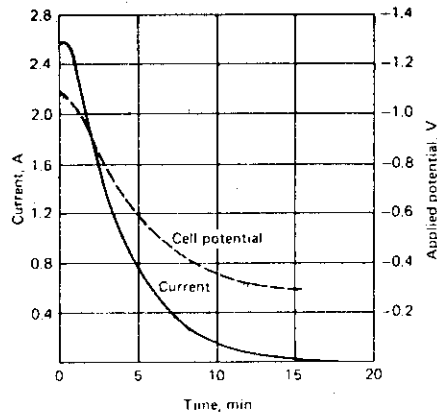
การทำอิเล็กโทรไลซิสโดยควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดให้คงที่ (Constant Cathode Potential Electrolysis)

ตามสมการของเนินส์ท์จะเห็นได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของไอออนที่เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสที่ขั้วแคโทดลดลง 10 เท่า พบว่าต้องเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่ขั้ว (ในทางเป็นลบมากขึ้น) เพียง $0.0591/n$ โวลต์เท่านั้น ดังนั้น การทำอิเล็กโทรไลซิสโดยควบคุมศักย์ไฟฟ้า

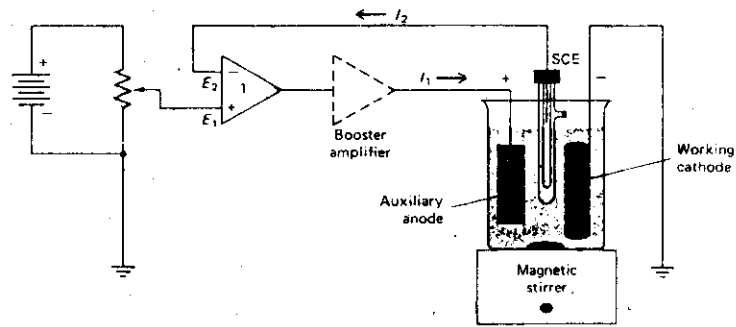
ของขั้วแคโทดให้คงที่จะทำให้การวิเคราะห์นั้น เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสเฉพาะไอออนตัวที่สนใจเท่านั้นได้ (high selectivity) ซึ่งสามารถใช้เป็นเทคนิคของการแยก (separation) ไอออนที่สนใจ ตัวอย่างเช่น ทำการอิเล็กโทรไลซิสสารละลายทองแดงไอออนเข้มข้น 0.02 M จนกระทั่งเหลือความเข้มข้นเพียง 10^{-6} M พบว่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดเริ่มต้นมีค่าเป็น +0.29 โวลต์ และสุดท้ายมีค่าเป็น +0.16 โวลต์ ถ้าไอออนที่ปนอยู่ในสารละลายมีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันเป็นลบมากกว่าทองแดงไอออน (ศักย์ไฟฟ้าน้อยกว่า +0.16 โวลต์) ไอออนนั้นจะไม่รบกวนปฏิกิริยาการอิเล็กโทรไลซิสของทองแดง ถ้าไอออนที่ปนอยู่มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันอยู่ในช่วง +0.29 ถึง +0.16 โวลต์ สามารถรบกวนการอิเล็กโทรไลซิสของทองแดงได้ และถ้าไอออนที่ปนอยู่มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันเป็นลบน้อยกว่า (มีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า +0.29 โวลต์) ทองแดงไอออนต้องใช้เทคนิคการอิเล็กโทรไลซิสไอออนของโลหะชนิดนี้ออกไปก่อนในการวิเคราะห์สารผสม 2 ตัว ถ้าต้องการให้ความเข้มข้นของไอออนตัวที่สนใจเหลือเพียง 10^{-6} M เพื่อให้การแยกนั้นสมบูรณ์ที่สุด พบว่าถ้าไอออนทั้งสองตัวนั้นเป็นชนิดประจุบวกสอง (divalent) ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของไอออนทั้งสองควรต่างกันอย่างน้อย 0.15 โวลต์ แต่ถ้าเป็นชนิดประจุบวกหนึ่งและบวก 3 ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของไอออนทั้งสองควรต่างกัน 0.3 และ 0.1 โวลต์ ตามลำดับ โดยเริ่มที่ความเข้มข้นของไอออนทั้งสองมีค่าเท่ากัน

เทคนิคการควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดให้คงที่ ขณะทำอิเล็กโทรไลซิสเป็นเรื่องที่ยุ่งยากกว่าสองวิธีแรกทีกล่าวมา ทั้งนี้ เพราะเมื่อเวลาผ่านไป กระแสและศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีการเปลี่ยนแปลงในทางลดลง ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ซึ่งทำให้เกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นและศักย์ไฟฟ้าลดลง ตามปกติการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดจะเกี่ยวข้องโดยตรงกับศักย์ไฟฟ้าลดลง (IR drop) ดังนั้น ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงกระแสมาก ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดก็มีการเปลี่ยนแปลงมากทำให้ควบคุมลำบาก การทำให้กระแสมีการเปลี่ยนแปลงน้อย ๆ สามารถทำได้โดยให้กระแสในตอนเริ่มต้นมีค่าน้อย ๆ ซึ่งมีผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดเปลี่ยนแปลงได้น้อย ควบคุมให้คงที่ได้ง่าย แต่การให้กระแสเริ่มต้นมีค่าน้อยจะทำให้ใช้เวลาในการทำอิเล็กโทรไลซิสนาน ซึ่งเป็นข้อเสีย การแก้ปัญหาทำได้โดยในตอนเริ่มต้นควรให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์ให้สูงพอที่กระตุ้นให้มีกระแสมากพอที่จะทำให้เกิดอิเล็กโทรไลซิสได้ดี เมื่อเวลาผ่านไปความเข้มข้นของไอออนลดลง (ซึ่งจะมีผลทำให้เกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นและศักย์ไฟฟ้าลดลง) ก็ให้ปรับปรับศักย์ไฟฟ้า

ที่ให้แกเซลล์ต่ำลงทันที โดยควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดให้คงที่ ซึ่งทำได้โดยใช้วงจรไฟฟ้าของโพเทนชิโอมิเตอร์ หรืออิเล็กทรอนิกส์โวลต์มิเตอร์ ช่วยปรับให้ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดคงที่ โดยวัดเทียบกับขั้วอ้างอิงอีกขั้วหนึ่งซึ่งใช้เป็นขั้วที่สาม ดังแสดงในรูปที่ 3.8 วงจรไฟฟ้านี้สามารถปรับศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดให้คงที่ได้ตลอดเวลาโดยอัตโนมัติ จึงมีชื่อเรียกว่า โพเทนชิโอสแตท (potentiostat)



รูปที่ 3.7 การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกเซลล์ (E_{app}) และกระแสในวงจรขณะทำอิเล็กโทรไลซิส โดยควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดให้คงที่



รูปที่ 3.8 วงจรไฟฟ้าของเครื่องมือที่ใช้ในการทำอิเล็กโทรไลซิสโดยควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดให้คงที่

เมื่อควบคุมให้ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดคงที่ ณ ศักย์ไฟฟ้าที่สามารถทำให้เกิดอิเล็กโทรไลซิสได้ พบว่าความเข้มข้นของสารละลายจะลดลงเมื่อเวลาผ่านไปมากขึ้น เนื่องจากกระแสที่เกิดขึ้นจะสัมพันธ์กับปริมาณความเข้มข้นของไอออนที่เกิดปฏิกิริยา ดังนั้น กระแสจะลดลงเมื่อเวลาผ่านไปมากขึ้น และกระแสที่เกิดขึ้นจะสัมพันธ์กับศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ (E_{applied}) ทำให้ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.7

อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นจะลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ดังนี้

$$-\frac{dC}{dt} = KC \quad \text{..... (3.10)}$$

เมื่อ t คือ เวลาเป็นวินาที

และ C คือ ความเข้มข้นมีหน่วยเป็นโมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

อัตราการเปลี่ยนแปลงกระแสจะลดลง เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น

$$-\frac{di}{dt} = Ki \quad \text{..... (3.11)}$$

โดยการอินทิเกรตสมการ (3.10) ระหว่างช่วงความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0) ถึงความเข้มข้นที่เวลา t ใด ๆ (C_t)

$$\begin{aligned} -\int_{C_0}^{C_t} \frac{dC}{C} &= K \int_0^t dt \\ \therefore \ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) &= Kt \quad \text{..... (3.12)} \end{aligned}$$

$$C_t = C_0 e^{-Kt}$$

หรือ $C_t = C_0 \times 10^{-kt} \quad \text{..... (3.13)}$

และอินทิเกรตสมการ 3.11 ระหว่างช่วงกระแสเริ่มต้น (i_0) ถึงกระแสที่เวลา t ใด ๆ (i_t)

$$\begin{aligned} -\int_{i_0}^{i_t} \frac{di}{i} &= K \int_0^t dt \\ \therefore \ln\left(\frac{i_0}{i_t}\right) &= Kt \quad \text{..... (3.14)} \end{aligned}$$

$$i_t = i_0 e^{-Kt}$$

หรือ $i_t = i_0 \times 10^{-kt}$

ใส่ล็อกจะได้

$$\log i_t = -kt + \log i_0 \quad \dots\dots (3.15)$$

k คือ ค่าคงที่ตัวใหม่ที่มีค่าเท่ากับ K คูณด้วย 0.434 ในการเปลี่ยน i_n มาเป็น \log

K คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของการแพร่ของไอออน (rate of diffusion, D) ความหนาของชั้นที่เกิดการแพร่ (diffusion layer thickness, δ) พื้นที่ผิวของขั้ว และปริมาตรของสารละลาย ดังนี้

$$K = \frac{DA}{V\delta}$$

$$k = 0.434 \frac{DA}{V\delta} \quad \dots\dots (3.16)$$

D = อัตราเร็วของการแพร่ (rate of diffusion) ของไอออนในสารละลาย มีหน่วยเป็นตารางเซนติเมตรต่อวินาที

δ = ความหนาของชั้นที่เกิดการแพร่ (diffusion layer thickness) มีหน่วยเป็นเซนติเมตร

A = พื้นที่ผิวของขั้ว มีหน่วยเป็นตารางเซนติเมตร

V = ปริมาตรของสารละลายเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

ค่า k เป็นค่าที่หาได้ยากในการคำนวณ สามารถหาได้จากการทดลองโดยพลอตกราฟระหว่าง $\log i$ กับเวลา จะได้กราฟเส้นตรงที่มีจุดตัดเมื่อเวลา = 0 คือค่า $\log i_0$ และความชัน (slope) คือค่า $-k$ ตามสมการที่ 3.15

กระแสจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเวลาผ่านไปช่วงหนึ่ง และจะลดลงอย่างช้า ๆ โดยไม่ให้ค่าเป็นศูนย์ ตามรูปที่ 3.3 ทำให้บอกได้ยากว่า การแยกเกิดขึ้นได้สมบูรณ์แล้วหรือไม่ โดยปกติเราจะใช้หลักที่ว่า เมื่อกระแสลดลงเหลือเพียง 0.1% ของค่ากระแสที่ใช้ในตอนเริ่มต้น จะถือว่าการเกาะของไอออนที่ขั้วหรือการแยกเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์แล้ว เหตุที่กระแสในวงจรไม่สามารถลดลงเป็นศูนย์ เมื่อการแยกเกิดขึ้นสมบูรณ์แล้ว เป็นเพราะว่ามีกระแสเกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนและไอออนที่เป็นมลทินในสารละลายด้วย

ระหว่างการอิเล็กโทรไลซิสกระแสจะลดลงจากค่า i_0 จนถึง 0.1% จากเริ่มต้นเมื่อปฏิกิริยาที่ขั้วเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ พบว่า ถ้าเวลาที่ใช้ไปประมาณสิบเท่าของเวลาที่ทำให้

กระแสลดลงไปครึ่งหนึ่ง จะทำให้ปฏิกิริยาที่ช้าเกิดขึ้นได้ถึง 99.9% เวลาที่ใช้ทำให้กระแสลดลงเหลือครึ่งหนึ่งจากเริ่มต้น $t_{\frac{1}{2}}$ นั่นคือ $i = \frac{1}{2} i_0$ เมื่อเวลาที่ใช้คือ $t_{\frac{1}{2}}$

จากสมการที่ 3.15 จะได้

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} i_0 &= i_0 \times 10^{-kt_{\frac{1}{2}}} \\ \log \frac{1}{2} &= -kt_{\frac{1}{2}} \\ t_{\frac{1}{2}} &= \frac{0.3010}{k} \end{aligned} \quad \dots\dots (3.17)$$

จากสมการที่ 3.17 แสดงว่า $t_{\frac{1}{2}}$ จะมีค่ามากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับค่า k ซึ่งค่า k จะมีค่าอย่างไรขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของขั้ว (A) และความหนาของชั้นที่เกิดการแพร่ (δ) ตามสมการที่ 3.16 ค่า $t_{\frac{1}{2}}$ จะมีค่าน้อย เมื่อพื้นที่ผิวของขั้วมีค่ามาก ซึ่งสามารถทำให้ขั้วมีพื้นที่มากโดยทำเป็นทรงกระบอก มีลักษณะเป็นตะแกรง และควรมีค่า δ น้อย ซึ่งสามารถทำให้ค่า δ ลดลง โดยการคนสารละลายขณะทำอิเล็กโทรไลซิส เราสามารถคำนวณหาค่ากระแส (i) ที่ต้องใช้ในการทำอิเล็กโทรไลซิสที่เวลาต่าง ๆ ได้จากสมการที่ 3.20 ซึ่งคำนวณได้ดังนี้

ปริมาณความเข้มข้นจะขึ้นอยู่กับกระแสและเวลา คือ

$$C = \frac{it}{nFV} \quad (\text{ดูที่มาของสมการนี้ได้จากสมการที่ 3.29})$$

C คือ ความเข้มข้นเป็นโมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

อัตราการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นจะลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{i}{nFV} \quad \dots\dots (3.18)$$

สมการที่ 3.10 มีค่าเท่ากับสมการที่ (3.18)

$$\therefore KC = \frac{i}{nFV} \quad (K = \frac{DA}{V\delta}) \quad \dots\dots (3.19)$$

$$\therefore i = \frac{nFADC}{\delta}$$

เมื่อสนใจกระแสที่เวลา t จะได้

$$i_t = \frac{nFADC_t}{\delta} \quad \dots\dots (3.20)$$

เราสามารถใช่วิธีการคำนวณทางคณิตศาสตร์ แสดงให้เห็นว่า เมื่อใช้เวลาไปทั้งหมดประมาณ $10t_{\frac{1}{2}}$ จะทำให้การอิเล็กโทรไลซิสเกิดขึ้นได้ถึง 99.9% ดังนี้
จากสมการที่ 3.20

$$i_t = \frac{nFAD C_t}{\delta}$$

$\frac{nFAD}{\delta}$ คือ ค่าคงที่สำหรับสารละลายชนิดหนึ่ง ๆ สมมติให้เท่ากับ Q

$$\therefore i_t = QC_t \quad \dots\dots (3.21)$$

ที่เวลาเริ่มต้น

$$i_0 = QC_0$$

$$\therefore Q = \frac{i_0}{C_0} \quad \dots\dots (3.22)$$

เมื่อทำการอิเล็กโทรไลซิสไปได้ 99.9% แสดงว่า จะมีความเข้มข้นเหลืออยู่ในสารละลายเท่ากับ $\frac{0.1}{100}C_0$

$$\therefore i_{99.9} = Q\left(\frac{0.1}{100}C_0\right) \quad \dots\dots (3.23)$$

แทนค่า 3.22 ลงใน 3.23

$$i_{99.9} = \frac{i_0}{C_0} \times \left(\frac{0.1}{100}C_0\right)$$

$$\therefore i_{99.9} = \frac{0.1}{100}i_0 \quad \dots\dots (3.24)$$

จากสมการที่ 3.17 จะได้

$$k = \frac{0.3010}{t_{\frac{1}{2}}}$$

จากสมการที่ 3.15 คือ

$$i_t = i_0 10^{-kt}$$

ตามสมการที่ 3.24 แสดงว่า เมื่อใช้เวลาไปจนกระทั่งการอิเล็กโทรไลซิสเกิดขึ้น 99.9% ($t_{99.9}$) จะมีกระแสเท่ากับ $\frac{0.1}{100}i_0$

$$\therefore \frac{0.1}{100} i_0 = i_0 10^{-\frac{0.3010}{2} t}$$

$$\log 10^{-3} = -\frac{0.3010}{2} t$$

$$-3t_{\frac{1}{2}} = -0.3010 t$$

$$\therefore t = \frac{3}{0.3010} \cdot t_{\frac{1}{2}}$$

$$= 10t_{\frac{1}{2}}$$

นั่นคือ ถ้าต้องการให้การอิเล็กโทรไลซิสเกิดขึ้น 99.9% ควรใช้เวลาประมาณ 10 เท่าของ $t_{\frac{1}{2}}$ เวลาที่นานมากกว่านี้จะทำให้มีการอิเล็กโทรไลซิสเพิ่มขึ้นอีกเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

ตัวอย่างที่ 3.1 ทองแดงมีศักย์ไฟฟ้ารีดักชันเท่ากับ +0.34 โวลต์ และเงินมีค่าเท่ากับ +0.80 โวลต์ ในการทำอิเล็กโทรไลซิส ถ้ากำหนดให้

$$\delta = 2 \times 10^{-3} \text{ เซนติเมตร, } D = 7 \times 10^{-5} \text{ ตารางเซนติเมตร/วินาที}$$

$$V = 200 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร และ } A = 15 \text{ ตารางเซนติเมตร}$$

จงคำนวณหา

ก. จะต้องใช้เวลาในการทำอิเล็กโทรไลซิสนานเท่าไร

ข. กระแสที่ใช้ในการทำอิเล็กโทรไลซิสเริ่มต้นเพื่อแยกไอออนทั้งสองที่มีความเข้มข้น 0.05 M ออกจากกัน

ค. ต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าเท่าใดในการแยกไอออนทั้งสองที่เข้มข้น 0.05 M ออกจากกัน

วิธีทำ

ก. จากสมการที่ (3.16)

$$\begin{aligned} k &= 0.434 \frac{DA}{V\delta} \\ &= \frac{0.434 \times 7 \times 10^{-5} \times 15}{200 \times 2 \times 10^{-3}} \\ &= 1.14 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

จากสมการที่ 3.15

$$i_t = i_0 10^{-kt}$$

การอิเล็กโทรไลซิสจะเกิดขึ้นสมบูรณ์เมื่อกระแสเหลือ 0.1% ของที่มีในตอน
เริ่มต้น

$$\therefore \frac{0.1}{100} i_0 = i_0 10^{-1.14 \times 10^{-3} t}$$

$$\log \frac{0.1}{100} = -1.14 \times 10^{-3} t$$

$$t = \frac{3}{1.14 \times 10^{-3}} = 2.63 \times 10^3 \text{ วินาที}$$

$$\therefore \text{เวลาที่ต้องใช้ในการทดลอง} = 2630 \times \frac{1}{60} = 43.8 \text{ นาที}$$

ข. จากสมการที่ 3.20

$$i_0 = \frac{n F A D C_0}{\delta}$$

ไอออนที่สามารถเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้ก่อน คือเงิน

$$i_0 = \frac{1 \times 96,500 \text{ คุลมอมป์} \times 15 \text{ ตร.ซม.} \times 7 \times 10^{-5} \frac{\text{ตร.ซม.}}{\text{วินาที}} \times \frac{0.05 \text{ ไมล}}{1000 \text{ ลบ.ซม.}}}{2 \times 10^{-3} \text{ ซม.}}$$

$$= 2.5 \text{ แอมแปร์}$$

แสดงว่า กระแสเริ่มต้นที่ควรใช้สำหรับการอิเล็กโทรไลซิสเงินคือ 2.5 แอมแปร์ และกระแสเมื่อทำการอิเล็กโทรไลซิสสมบูรณ์จะเหลือเป็น 0.1% ของกระแสที่ใช้ในตอนเริ่มต้น นั่นคือ กระแสเมื่อทำอิเล็กโทรไลซิสสมบูรณ์จะมีค่าเท่ากับ 2.5 มิลลิแอมแปร์

ค. ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดที่ใช้ในการอิเล็กโทรไลซิสเงิน คือ

$$E_{Ag} = 0.80 - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{5 \times 10^{-2}}$$

$$= 0.72 \text{ โวลต์}$$

เมื่อการอิเล็กโทรไลซิสสมบูรณ์ ความเข้มข้นควรเหลือเพียง $5 \times 10^{-5} \text{ M}$

$$\therefore E_{Ag} = 0.80 - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{5 \times 10^{-5}}$$

$$= 0.55 \text{ โวลต์}$$

ค่าความเข้มข้นที่ใช้ในการคำนวณ 5×10^{-5} นั้น ไม่ถูกต้องนัก เพราะเป็นความเข้มข้นในสารละลายไม่ใช่ที่บริเวณรอบ ๆ ขั้ว โดยปกติความเข้มข้นรอบ ๆ ขั้ว กับในสารละลายจะแตกต่างกัน 100 เท่า นั่นคือ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดที่จะทำให้เกิดอิเล็กโทรไลซิสเงินได้สมบูรณ์ คือ

$$E_{Ag} = 0.80 - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{5 \times 10^{-7}} = 0.43 \text{ โวลต์}$$

และเมื่อต้องการให้ทองแดงเริ่มเกิดอิเล็กโทรไลซิส ควรลดศักย์ไฟฟ้าของขั้วให้เหลือเท่ากับ

$$\begin{aligned} E_{Cu} &= 0.34 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{5 \times 10^{-2}} \\ &= 0.30 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

แสดงว่า การแยกโลหะเงินออกจากทองแดงโดยควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดสามารถทำได้

จากตัวอย่างที่ 3.1 แสดงให้เห็นว่า สามารถใช้การคำนวณทำนายว่าโลหะ 2 ตัวที่ผสมกันสามารถทำการแยกออกจากกันได้สมบูรณ์หรือไม่ โดยการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวของไอออนนั้น ๆ ในตอนแรกคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดของไอออนที่ถูกแยกออกมาก่อนเมื่อมีความเข้มข้นลดลงเหลือเพียง 0.1% หรือมีความเข้มข้นเหลือเพียง $10^{-6} - 10^{-7} M$ จากนั้น คำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดที่ทำให้ไอออนตัวที่สองสามารถเริ่มเกิดอิเล็กโทรไลซิสได้ ถ้าค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดนี้มีค่าต่างกันมาก แสดงว่าสามารถแยกไอออนทั้งสองออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์

เนื่องจากไอออนที่ต้องการแยกอยู่ในสารละลายเดียวกัน ดังนั้น สภาวะของการทดลองจึงเหมือนกันทุกประการ ผลที่เกิดจากอิทธิพลต่าง ๆ ในระบบจึงเป็นค่าเดียวกันไม่ต้องนำมาคำนึงถึงในการคำนวณ เราสนใจเพียงความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าที่จะนำมาพิจารณาว่าสามารถแยกไอออนทั้งสองตัวออกจากกันได้หรือไม่ จึงใช้สมการของเนิร์นสต์ คำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าตัวที่ใช้ที่ขั้วแคโทดเพียงอย่างเดียวมาตัดสินการแยก

ตัวอย่างที่ 3.2 ในการทำอิเล็กโทรไลซิสสารละลายทองแดงที่ประกอบด้วยทองแดงหนัก 0.200 กรัม ใน 200 ลบ.ซม. และมี 0.5 M ทาร์เทรตเพื่อปรับ pH ให้เท่ากับ 4.5 ผสมอยู่ด้วย

จงคำนวณหาเวลาที่ต้องใช้ในการทำอิเล็กโทรไลซิส จนกระทั่งความเข้มข้นของทองแดงลดลงเหลือ 1% จากตอนเริ่มต้น โดยที่เริ่มต้นใช้กระแส 2.6 A และเมื่อเวลาผ่านไป 2 นาที กระแสลดลงเหลือ 1.3 A เวลาผ่านไป 4 นาที กระแสลดลงเหลือ 0.65 A เวลาผ่านไป 6 นาที กระแสลดลงเหลือ 0.33 A

วิธีทำ หาคความเข้มข้นของสารละลายทองแดง

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0.200}{63.5} \times \frac{1000}{200}$$

$$= 0.016 \text{ M}$$

จากโจทย์ แสดงว่า

$$t_1 = 2 \text{ นาที}$$

$$= 2 \times 60 = 120 \text{ วินาที}$$

จากสมการที่ 3.17

$$k = \frac{0.3010}{\frac{t_1}{2}} = \frac{0.3010}{120}$$

$$= 2.5 \times 10^{-3}$$

เมื่อต้องการให้ความเข้มข้นของทองแดงเหลือ 1% คือ เหลือเท่ากับ 0.00016 M ($= 1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$) กระแสที่ใช้ก็ควรเหลือเท่ากับ 0.026 A

จากสูตร

$$i_t = i_0 10^{-kt}$$

$$0.026 = 2.6 \times 10^{-2.5 \times 10^{-3} \times t}$$

$$\log 0.01 = -2.5 \times 10^{-3} t$$

$$t = \frac{2}{2.5 \times 10^{-3}} \text{ วินาที}$$

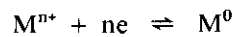
$$= 8 \times 10^2 \text{ วินาที}$$

$$= 800 \text{ วินาที}$$

ต้องใช้เวลาในการทดลอง = 13.3 นาที

การวิเคราะห์โดยวิธีอิเล็กโตรกราวิเมตริก

โดยอาศัยหลักการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโตรไลซิสภายในอิเล็กโตรไลติกเซลล์ ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันไอออนของโลหะที่ขั้วแคโทด



โลหะที่เกิดขึ้นสามารถเกาะที่ขั้วแคโทด ถ้าให้กระแสและเวลาในการอิเล็กโตรไลซิสมากพอจนทำให้โลหะมาเกาะที่ขั้วแคโทดได้หมด น้ำหนักของโลหะที่เกาะที่ขั้วก็คือปริมาณของโลหะที่มีอยู่ในสารละลายนั่นเอง การวิเคราะห์ทำได้โดยใช้โลหะเนื้อเป็นขั้วแคโทด เช่น ขั้วแพลตินัม ขั้วที่ใช้ต้องมีขนาดใหญ่เพื่อทำให้มีพื้นที่ผิวมาก ๆ เพื่อให้โลหะสามารถเกาะได้หมดและแน่นสม่ำเสมอ เมื่อชั่งน้ำหนักของขั้วแคโทดก่อนทำอิเล็กโตรไลซิส และหลังทำอิเล็กโตรไลซิสจะทำให้หาน้ำหนักของโลหะที่เกาะที่ขั้วได้ จะเห็นได้ว่า วิธีการวิเคราะห์นี้เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโตรไลซิสและการชั่งน้ำหนัก จึงมีชื่อเรียกว่า **วิธีอิเล็กโตรกราวิเมตริก** (Electrogravimetric method) นอกจากนี้ การวิเคราะห์ยังสามารถใช้กับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดแล้วให้สารที่สามารถเกาะที่ขั้วแอโนดได้ด้วย ตัวอย่างเช่น การหาปริมาณตะกั่วเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้ตะกั่วเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นตะกั่วออกไซด์ (PbO_2) เกาะที่ขั้วแพลตินัมที่ใช้เป็นแอโนด จะทำให้สามารถชั่งน้ำหนักของ PbO_2 ได้เช่นกัน หรือการหาปริมาณคลอไรด์ ถ้าให้ศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้เงินเป็นขั้วแอโนด จะทำให้เกิดตะกอนเงินคลอไรด์เกาะที่ขั้วเงินได้ วิธีอิเล็กโตรกราวิเมตริกนอกจากใช้เป็นวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณแล้วยังสามารถใช้เป็นเทคนิคของการแยกวิธีหนึ่งด้วย ซึ่งเรียกว่า Electroseparation ทั้งนี้เพราะไอออนต่าง ๆ สามารถเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโตรไลซิสได้ที่ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ กัน หรืออาจใช้เทคนิคของการควบคุม pH และการเติมคอมเพลกซิงเอเจนต์ ช่วยทำให้เกิดการแยกของไอออนต่าง ๆ ได้

คุณสมบัติทางกายภาพของโลหะที่เกาะที่ขั้ว การวิเคราะห์โดยวิธีกราวิเมตริก จะให้ผลดีต่อเมื่อโลหะที่เกาะที่ขั้วต้องมีคุณสมบัติที่ให้ผลได้ดังต่อไปนี้ คือ

- เกาะติดขั้วได้แน่น (strongly adherent)
- เกาะได้หนาแน่น (dense)
- เกาะได้เรียบสม่ำเสมอและเป็นเงา (smooth)

การเกาะของโลหะที่ให้ผลดังกล่าว จะทำให้ไม่เกิดการสูญเสียเมื่อทำการล้างและ

ทำให้แห้ง โลหะที่เกาะอย่างหลวม ๆ มีลักษณะเป็นโพรงเหมือนฟองน้ำ (spongy) และเป็นฝอย ๆ (flaky) จะไม่บริสุทธิ์ มีโอกาสสูญเสียหรือหลุดไปขณะล้างและทำให้แห้ง การเกาะตัวของโลหะที่ขั้วจะมีลักษณะอย่างไรขึ้นอยู่กับตัวแปร 2 ชนิด คือ ตัวแปรทางกายภาพ (Physical variable) และตัวแปรทางเคมี (Chemical variable) ในการทดลองจำเป็นต้องควบคุมตัวแปรทั้งสองชนิดนี้เพื่อให้ได้โลหะที่มีคุณสมบัติที่ดี

ตัวแปรทางกายภาพที่มีอิทธิพลต่อการเกาะของโลหะที่ขั้ว

(Physical variables that influence the properties of a deposit)

ตัวแปรประเภทนี้ ได้แก่

ก. การเกิดก๊าซ (Gas evolution) ถ้ามีก๊าซเกิดขึ้นที่ขั้วระหว่างทำอิเล็กโทรไลซิส จะทำให้โลหะเกาะได้ไม่แน่น มีลักษณะเป็นโพรงคล้ายฟองน้ำ โดยปกติก๊าซที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดคือ ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) การป้องกันการเกิดก๊าซไฮโดรเจน ทำได้โดยควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด ไม่ให้มีค่าเป็นลบมาก หรือโดยการเติมสารที่ป้องกันการเกิดก๊าซไฮโดรเจนซึ่งเรียกว่า แคโทดดีโพลารีเซออร์ (cathode depolarizer)

ข. ความหนาแน่นของกระแส (Current density) ในการเกาะของโลหะที่ขั้วพบว่า ถ้าอัตราเร็วของการเกาะมีค่ามากจะทำให้ขนาดของโลหะที่เกาะเป็นผงเล็ก ๆ เกาะไม่แน่น และเปราะ ซึ่งเป็นหลักการเดียวกันกับการตกตะกอน ถ้าอัตราเร็วของการเกิดตะกอนมีค่ามาก จะทำให้ตะกอนที่ได้มีขนาดเล็กและไม่บริสุทธิ์ อัตราเร็วของการเกาะจะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของกระแส ดังนั้น ความหนาแน่นของกระแสควรมีค่าสูงพอประมาณ เพื่อให้โลหะเกาะที่ขั้วได้แน่นและเรียบ ถ้าความหนาแน่นของกระแสมีค่าสูงเกินไป จะทำให้เกิดก๊าซที่ขั้วได้ แต่ถ้าน้อยเกินไป จะทำให้ใช้เวลาในการวิเคราะห์นานเกินไป หรือบางทีไม่เกิดการเกาะของโลหะที่ขั้วเลย ปกติควรใช้ความหนาแน่นของกระแสประมาณ 0.01-0.1 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

ค. การคน (stirring) การคนทำให้ลดการเกิดโพลาไรเซชัน เนื่องจากความเข้มข้นได้ ซึ่งเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการในการอิเล็กโทรไลซิส ดังนั้น ต้องมีการคนสารละลายทุกครั้งที่ทำกรวิเคราะห์

ง. อุณหภูมิ (Temperature) เมื่ออุณหภูมิสูงทำให้ไอออนในสารละลายเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทดได้เร็วขึ้นเป็นการลดการเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้น และทำให้ศักย์ไฟฟ้าเกินตัวน้อยลงด้วย เมื่ออุณหภูมิสูงสารละลายจะมีความหนืดน้อยลง อุณหภูมิที่เหมาะสมสามารถหาได้จากการทดลอง

ตัวแปรทางเคมีที่มีอิทธิพลต่อการเกาะของโลหะที่ขั้ว

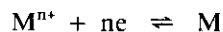
(Chemical variables that influence the properties of a deposit)

การอิเล็กโทรไลซิสจะเกิดขึ้นสมบูรณ์และได้ผลดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับสภาวะแวดล้อมทางเคมีของสารละลายด้วย ผลของสภาวะแวดล้อมทางเคมีที่มีต่อการเกาะของโลหะที่ขั้วมีดังต่อไปนี้ คือ

ก. ผลของ pH (effect of pH) ไอออนที่ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าไฮโดรเจนไอออน เช่น Cu^{2+} , Ag^+ สามารถเกิดอิเล็กโทรไลซิสและเข้าเกาะที่ขั้วได้ในสารละลายที่เป็นกรด โดยที่ไม่มีก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้นรบกวน ส่วนพวกที่ถูกรีดิวซ์ได้ยากกว่าไฮโดรเจนไอออน เช่น Ni^{2+} และ Cd^{2+} ควรทำการวิเคราะห์ในสารละลายที่เป็นกลางหรือเบส เพื่อป้องกันการเกิดก๊าซไฮโดรเจน

วิธีการควบคุม pH ทำให้สามารถแยกไอออน 2 ตัว ออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์ โดยวิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริกแบบธรรมดาไม่ต้องควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด ตัวอย่างเช่น การแยกทองแดงออกจากนิกเกิล ในสารละลายที่เป็นกรด ทองแดงจะเข้าเกาะที่ขั้วโดยที่นิกเกิลไม่สามารถเกาะ เมื่อทองแดงเกาะที่ขั้วสมบูรณ์แล้ว ถ้าต้องการให้นิกเกิลเกิดการเกาะที่ขั้วได้ ต้องทำสารละลายให้เป็นเบสโดยการใช้ออมโมเนีย เมื่อสารละลายมี pH สูง นิกเกิลจะถูกรีดิวซ์ และเกาะที่ขั้วได้

ข. ผลของความเข้มข้น (effect of concentration) จากสมการของเนินส์ท์จะเห็นได้ว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาจะมีค่าเท่าไรนั้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออน



$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[\text{M}^{n+}]}$$

เมื่อ M^{n+} มีค่าน้อย ค่า E จะมีค่าไปในทางลบมากกว่า E^0 ทำให้ต้องเพิ่มศักย์ไฟฟ้าเข้าไปอีก เพื่อยังคงทำให้ปฏิกิริยารีดักชันสามารถเกิดขึ้นได้ และมีการเกาะของโลหะที่ขั้ว

ต่อไปจนกว่าจะสมบูรณ์ แต่ในการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าจะมีผลทำให้ไอออนตัวอื่นที่อยู่ในสารละลายสามารถเกิดปฏิกิริยาและเกาะที่ขั้วได้ด้วย นั่นคือ การแยกอาจทำได้ไม่บริสุทธิ์ ถ้าไอออนที่ต้องการวิเคราะห์มีความเข้มข้นน้อยเกินไปเมื่อเทียบกับไอออนที่เป็นมลทิน

ค. ผลของสารที่ทำให้เกิดคอมเพลกซ์ (effect of complexing agent) ผลของสารที่ทำให้เกิดคอมเพลกซ์ที่มีต่อการเกาะของโลหะที่ขั้วถูกค้นพบโดยการทดลอง จากการทดลองพบว่าโลหะหลายตัวที่เกาะติดแน่นที่ขั้วอย่างสม่ำเสมอ และเรียบเป็นเงานั้นเป็นไอออนที่มาจากสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนนั้นกับสารที่ทำให้เกิดคอมเพลกซ์ ส่วนใหญ่สารที่ทำให้เกิดคอมเพลกซ์ที่ใช้ได้ผลดีคือ ไซยาไนต์ไอออน (CN^-) และแอมโมเนีย (NH_3) เหตุผลที่ทำให้การทดลองดีขึ้น ยังเป็นเรื่องที่เข้าใจกันไม่สมบูรณ์ ในการแยกโลหะจากสารประกอบเชิงซ้อน ให้มาเกาะที่ขั้วต้องให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์สูงกว่าการแยกไอออนนั้นจากสารละลายของเกลือ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ต้องใช้สามารถคำนวณได้จากค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (K_f) ของไอออนนั้น จากการที่ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นเมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนจึงทำให้สามารถใช้ผลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนมาช่วยทำให้การแยกเกิดขึ้นได้สมบูรณ์ ตัวอย่างเช่น การวิเคราะห์หาทองแดงในสารตัวอย่างเหล็กกล้า เราสามารถทำให้ทองแดงเกาะที่ขั้วได้โดยเหล็กไม่รบกวนเลย ซึ่งทำได้โดยเติมฟอสเฟตไอออน (PO_4^{3-}) หรือฟลูออไรด์ไอออน (F^-) ลงไปในสารละลาย ก่อนทำการวิเคราะห์จะทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กกับฟอสเฟตหรือฟลูออไรด์ ที่ไม่รบกวนการเกาะของทองแดงที่ขั้วเลย

ตารางที่ 3.1 ผลของความเข้มข้นของไซยาไนต์ไอออนที่มีต่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดที่ใช้ในการทำอิเล็กโทรไลซิสของโลหะต่าง ๆ ที่มีความเข้มข้น 0.1 F

ไอออน	ค่าศักย์ไฟฟ้าได้จากการคำนวณ		
	เมื่อไม่มี CN^-	0.1 M CN^-	1 M CN^-
Zn^{2+}	-0.79	-1.16	-1.28
Cd^{2+}	-0.43	-0.81	-0.93
Cu^{2+}	+0.31	-0.99	-1.15
Ag^+	+0.74	-0.38	-0.50

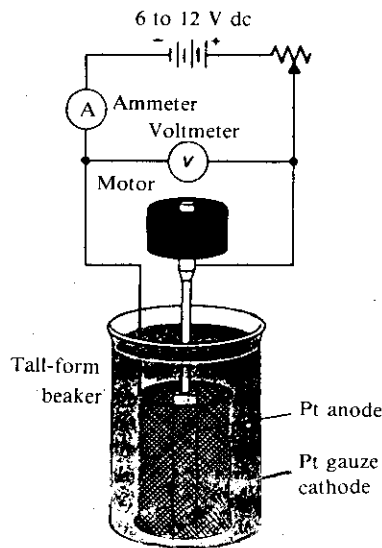
ง. ผลของดีโพลาริเซอร์ (effect of depolarizer) สารดีโพลาริเซอร์ สามารถป้องกันการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้นระหว่างทำอิเล็กโทรไลซิสไอออนที่สนใจได้ ดีโพลาริเซอร์ที่เติมไปเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการที่ขั้วแอโนด เรียกว่า แอโนดดีโพลาริเซอร์ (anode depolarizer) ถ้าป้องกันที่ขั้วแคโทด เรียกว่า แคโทดดีโพลาริเซอร์ (cathode depolarizer) บางทีเรียกสารพวกนี้ว่า โปเทนเชียล-บัฟเฟอร์ (potential buffer) หรืออิเล็กตรอนบัฟเฟอร์ (electron buffer) ตัวอย่างเช่น ในเตรด-ไอออน ใช้เป็นแคโทดดีโพลาริเซอร์ในการวิเคราะห์ทองแดงป้องกันไม่ให้เกิดก๊าซไฮโดรเจน เนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ $E^0 = 0.87$ โวลต์ แทนการเกิดก๊าซไฮโดรเจน เฟอร์ริกไอออนสามารถทำหน้าที่เป็นแคโทดดีโพลาริเซอร์ในการแยก Ag^+ ออกจาก Cu^{2+} เพราะว่าถ้ามีไอออนของ Fe^{3+} และ Fe^{2+} อยู่ในสารละลายด้วย Ag^+ จะเข้าเกาะที่ขั้วได้โดย Cu^{2+} ไม่รบกวน ตัวอย่าง แอโนดดีโพลาริเซอร์ ได้แก่ ไฮดรารซิน และไฮดรอกซิลามีน สารเหล่านี้ใส่ลงในสารละลายเพื่อป้องกันการเกิดก๊าซคลอรีนที่ขั้วแอโนดเมื่อสารละลายมีการดกลือผสมอยู่ด้วย

การวิเคราะห์วิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริกสามารถใช้เทคนิคของการทำอิเล็กโทรไลซิสทั้ง 3 แบบ คือ ควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกเซลล์คงที่ ควบคุมกระแสในวงจรให้คงที่ และควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดให้คงที่ การวิเคราะห์โดยควบคุมศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ให้คงที่และกระแสในวงจรให้คงที่ เป็นวิธีการที่ทำได้ง่ายและสะดวกใช้กันทั่ว ๆ ไปในห้องปฏิบัติการ การวิเคราะห์ทั้งสองแบบนี้ มีข้อเสียเกิดขึ้นได้เหมือน ๆ กัน คือ เป็นวิธีที่ไม่เฉพาะเจาะจงสำหรับโลหะหรือธาตุแต่ละชนิดมากนัก ดังนั้น ถ้ามีโลหะหลายตัวผสมกัน อาจทำให้เกิดการเกาะตัวร่วมที่ขั้วได้ (Codeposition) เพราะมีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดเกิดขึ้นขณะควบคุมให้ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์หรือกระแสในวงจรคงที่ แต่อย่างไรก็ตาม มีวิธีการแก้ไขเพื่อทำให้สามารถแยกธาตุที่สนใจออกจากสารละลายได้ เราสามารถควบคุมสภาวะของการทดลองไม่ให้ไอออนที่เจือปนรบกวนได้ โดยควบคุม pH หรือเติมสารที่ทำให้เกิดคอมเพลกซ์ ถ้าไม่สามารถใช้วิธีการควบคุมสภาวะของการทดลองได้ ต้องใช้วิธีการแยกไอออนที่เจือปน ออกจากสารละลายก่อนทำอิเล็กโทรไลซิส วิธีการควบคุมกระแสในวงจรให้คงที่เป็นวิธีที่นิยมใช้ในห้องปฏิบัติการมากกว่า เพราะว่าทำให้การอิเล็กโทรไลซิสเสร็จสิ้นเร็ว ถ้าใช้การควบคุมศักย์ไฟฟ้า

ที่ให้แกเซลล์คงที่พบว่า การทดลองจะกินเวลานาน แต่การควบคุมกระแสให้คงที่มีข้อเสีย คือ ทำให้ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดเปลี่ยนแปลงไปได้มาก อาจทำให้มีการเกาะตัวร่วมของสิ่งเจือปนได้ดี สำหรับวิธีการควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด ให้คงที่นิยมใช้สำหรับการวิเคราะห์แยกสารละลาย ที่มีโลหะอื่นปนอยู่หลายตัว คือ เหมาะสำหรับเป็นวิธีวิเคราะห์แยกสารด้วยไฟฟ้า (Electrolytic separation)

การประยุกต์เทคนิคของการควบคุมกระแสในวงจรให้คงที่สำหรับการวิเคราะห์วิธีอิเล็กโทรกราวิเมตรี

การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคของการควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกเซลล์คงที่ หรือกระแสในวงจรคงที่ ใช้เป็นเทคนิคทั่ว ๆ ไป สำหรับการวิเคราะห์วิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริก วงจรไฟฟ้าของเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 3.9 มีแอมมิเตอร์และโวลมิเตอร์ สำหรับวัดขนาดกระแสหรือศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกเซลล์ให้คงที่ตามต้องการ โดยปกติการวิเคราะห์นิยมใช้วิธีการควบคุมกระแสในวงจรให้คงที่ดังเหตุผลที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ดังนั้น การประยุกต์วิธีการวิเคราะห์สำหรับวิธีอิเล็กโทรกราวิเมตรีส่วนใหญ่จึงใช้เทคนิคของการควบคุมกระแสในวงจรให้คงที่ เครื่องมือที่ใช้ในการทำอิเล็กโทรไลซิสแบ่งส่วนประกอบได้เป็น 2 ส่วนใหญ่ ๆ คือ เซลล์ (cell) และแหล่งกำเนิดกระแสตรง (direct current power supply)



รูปที่ 3.9 วงจรไฟฟ้าของเครื่องมือในการทำอิเล็กโทรไลซิสให้โลหะเกาะที่ขั้ว

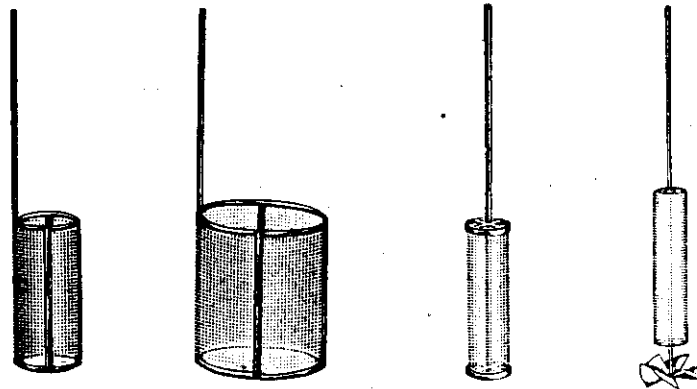
แหล่งกำเนิดกระแสตรง (direct current power supply)

ในการทำอิเล็กโทรไลซิสกระแสที่ให้แก่เซลล์ต้องเป็นกระแสตรง แหล่งกำเนิดกระแสตรงคือแบตเตอรี่ ถ้าใช้กระแสสลับจากไฟบ้าน ต้องผ่านเข้าเครื่องเปลี่ยน (Rectifier) ให้เป็นกระแสตรงแล้วปรับให้โวลเตจลดลงเหลือ 6 ถึง 12 โวลต์ ก่อนผ่านเข้าไปในเซลล์ ต่อจากแหล่งกำเนิดกระแสจะมีรีโอสแตท (Rheostat) เป็นตัวปรับให้ได้ขนาดของกระแส หรือศักย์ไฟฟ้าตามต้องการ มีแอมมิเตอร์และโวลมิเตอร์เป็นตัวอ่านค่า ซึ่งทำให้สามารถควบคุมให้คงที่ได้

เซลล์สำหรับทำอิเล็กโทรไลซิส ส่วนประกอบของเซลล์ที่ใช้ในการทำอิเล็กโทรไลซิส คือ บีกเกอร์ทรงสูงที่ปากไม่มีจอย มีกระจกนาฬิกาที่มีช่องสำหรับใส่ขั้วปิดไว้เพื่อป้องกันการกระเด็นของสารละลายขณะทำอิเล็กโทรไลซิสและป้องกันฝุ่นผงจากภายนอก ขั้ว (electrode) ทำด้วยโลหะแพลตินัม เป็นตะแกรง (Pt-gauze) ที่มีว่นเป็นรูปทรงกระบอก ดังแสดงในรูปที่ 3.10 ตะแกรงแพลตินัมที่มีว่นเป็นรูปทรงกระบอกควรมี 2 ขนาด ขนาดใหญ่ใช้เป็นขั้วแคโทด ขนาดเล็กใช้เป็นขั้วแอโนดหรือขั้วแอโนดอาจใช้เป็นลวดแพลตินัมที่ขดเป็นเกลียวขนาดเล็กก็ได้ (spiral) สารละลายที่ทำอิเล็กโทรไลซิสต้องมีการคนตลอดเวลา เพราะจะทำให้เกิดอิเล็กโทรไลซิสได้อย่างมีประสิทธิภาพ

การคนสารละลายสามารถทำได้โดยใช้เครื่องคนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) หรือทำให้ขั้วแอโนดมีการหมุนตลอดเวลาก็ได้ เมื่อทำอิเล็กโทรไลซิสเสร็จเรียบร้อยแล้วต้องนำขั้วแคโทดออกจากสารละลายอย่างระมัดระวัง นำไปล้างทำความสะอาดและทำให้แห้งด้วยแอลกอฮอล์หรืออะซิโตน แล้วจึงนำไปชั่ง ตัวอย่างธาตุที่สามารถวิเคราะห์โดยวิธีการควบคุมกระแสให้คงที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.2

PLATINUM ELECTRODES



รูปที่ 3.10 ขั้วแพลตินัมที่ใช้ในการวิเคราะห์วิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริก

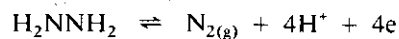
ตารางที่ 3.2 ธาตุที่สามารถวิเคราะห์วิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริกโดยควบคุมกระแสหรือศักย์ไฟฟ้าในวงจรให้คงที่

ไอออน	ขั้วนำหนักในรูปของ	สถานะของการทดลอง
Cd^{2+}	Cd	ทำสารละลายให้เป็นเบสด้วยเกลือไซยาไนด์
Co^{2+}	Co	สารละลายประกอบด้วยแอมโมเนียมซัลเฟต
Cu^{2+}	Cu	สารละลายประกอบด้วย $HNO_3 - H_2SO_4$
Fe^{3+}	Fe	สารละลายประกอบด้วย $(NH_4)_2CO_3$
Pb^{2+}	PbO_2	สารละลายประกอบด้วย HNO_3
Ni^{2+}	Ni	สารละลายประกอบด้วยแอมโมเนียมซัลเฟต
Ag^+	Ag	สารละลายประกอบด้วยไซยาไนด์ไอออน
Sn^{2+}	Sn	สารละลายประกอบด้วย $(NH_4)_2C_2O_4 - H_2C_2O_4$
Zn^{2+}	Zn	สารละลายประกอบด้วยแอมโมเนีย หรือเบสแก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์

การวิเคราะห์วิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริกนิยมใช้ขั้วแพลตินัมในการวิเคราะห์เพราะมีข้อดีหลายประการ คือ

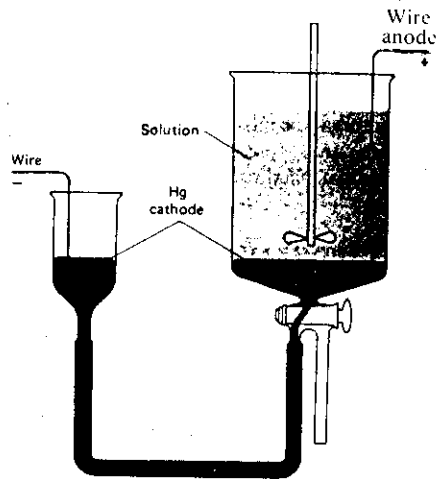
- 1) มีค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงมาก ทำให้มีความเฉื่อยในการเกิดปฏิกิริยา $Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e$ $E^0 = -1.2$ โวลต์
- 2) สารที่เป็นตัวออกซิไดซ์สามารถเกาะที่ขั้วแพลตินัมได้ช้ามาก
- 3) มีความคงตัวสูง แม้จะนำมาเผาเพื่อขจัดสารอินทรีย์บางตัวที่เกาะติดอยู่ก็ไม่ทำให้คุณสมบัติเปลี่ยนแปลง

ไม่ควรใช้ขั้วแพลตินัมเป็นแอโนด ถ้าในสารละลายมีคลอไรด์ปนอยู่มาก เพราะจะทำให้เกิดก๊าซคลอรีนแทนที่ออกซิเจน และขั้วสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นได้เองด้วย ทำให้แพลตินัมสามารถละลายได้บ้าง แต่อย่างไรก็ตามสามารถแก้ไขได้โดยเติมแอโนดตีโพลาริเซอร์ (Anode depolarizer) เช่น ไฮดราซีนลงไปด้วย ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮดราซีน และได้ก๊าซไนโตรเจนขึ้นแทน



เหตุที่ขั้วแพลตินัมที่ใช้ ควรมีรูปร่างเป็นตะแกรงและมันนเป็นกระบอก เพราะจะทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น ทำให้โลหะที่สนใจสามารถเกาะที่ขั้วได้ดีและรวดเร็ว นอกจากนี้ยังช่วยลดการเกิดโพลาริเซชันได้ด้วย โดยปกติควรมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง ประมาณ 2-3 เซนติเมตร สูงประมาณ 6 เซนติเมตร หรือบางทีมีขนาดต่าง ๆ กัน ตามบริษัทผู้ผลิตจำหน่าย

นอกจากขั้วแพลตินัมแล้วยังสามารถใช้ขั้วชนิดอื่นได้อีก เช่น ขั้วทองแดง ขั้วทองเหลือง (brass) หรือโลหะอื่น ๆ และขั้วปรอทซึ่งนิยมใช้กันไม่มากนัก ปรอทที่ใช้เป็นขั้วแคโทด (mercury cathode) มักใช้ในการแยกโลหะที่ถูกรีดิวซ์ได้ง่าย ๆ เช่น ทองแดง นิกเกิล โคบอลต์ เงิน และแคดเมียม เป็นต้น โลหะเหล่านี้สามารถแยกออกจากอะลูมิเนียม ทิตเนียม ฟอสเฟต และโลหะอัลคาไล โลหะที่แยกออกมาเกาะที่ขั้วปรอทสามารถละลายได้ในปรอท เกิดเป็นปรอทอะมัลกัม จะมีก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้นที่ขั้วเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์สูง ๆ เช่นกัน ในการวิเคราะห์ที่ใช้ขั้วปรอทต้องเป็นการวิเคราะห์ที่ไม่ได้คำนึงถึงน้ำหนักของโลหะที่แยกมาเกาะที่ขั้วปรอท จะสนใจเพียงแต่ว่าสารที่ต้องการขจัดได้ถูกขจัดออกจากสารละลายหมดแล้วหรือไม่เท่านั้น คือ โลหะที่แยกออกมาได้จะเป็นโลหะที่ไม่สนใจวิเคราะห์ เพียงแต่ต้องการขจัดออกจากสารละลายเท่านั้น เซลล์ที่ใช้ขั้วปรอทมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.11 และธาตุต่าง ๆ ที่สามารถแยกโดยใช้ขั้วปรอทได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.3



รูปที่ 3.11 เซลล์สำหรับทำอิเล็กโทรไลซิสโดยใช้ขั้วปรอทในการแยกไอออนของโลหะออกจากสารละลาย

ตารางที่ 3.3 ธาตุที่สามารถเกิดอิเล็กโทรไลซิสได้โดยใช้ขั้วปรอท

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

- ธาตุที่อยู่ในกรอบเส้น — คือ ธาตุที่สามารถเกิดอิเล็กโทรไลซิสได้โดยใช้ขั้วปรอทได้อย่างสมบูรณ์
- ธาตุที่อยู่ในกรอบเส้น คือ ธาตุที่สามารถเกิดการอิเล็กโทรไลซิสได้ แต่ไม่สมบูรณ์โดยใช้ขั้วปรอท (ขั้วชนิดอื่นสามารถทำได้)
- ธาตุที่อยู่ในกรอบเส้นที่บ ~ เป็นธาตุที่ไม่สามารถทำอิเล็กโทรไลซิสได้สมบูรณ์ ไม่ว่าจะใช้ขั้วชนิดใด

ตัวอย่างที่ 3.3 สารละลายของ CuCl_2 จำนวน 250.0 ลบ.ซม. ถูกนำมาใส่ในอิเล็กโทรไลติกเซลล์ และทองแดงถูกทำให้เกาะที่ขั้วแคโทด จากการทดลองพบว่าน้ำหนักของขั้วแคโทดก่อนทำอิเล็กโทรไลซิสมีค่าเท่ากับ 10.1376 กรัม หลังจากที่ทองแดงมาเกาะหมดแล้ว ชั่งได้หนัก 10.3682 กรัม จงคำนวณหาความเข้มข้นของทองแดงไอออนในสารละลายเริ่มต้น

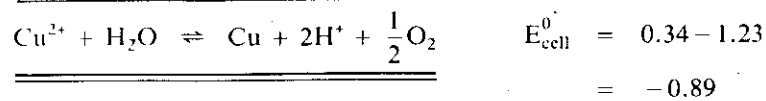
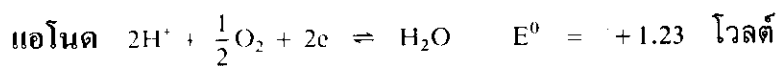
วิธีทำ น้ำหนักทองแดงที่เกาะที่ขั้ว = $10.3682 - 10.1376$
 = 0.2306 กรัม

จำนวนโมลของทองแดงในสารละลาย 250 ลบ.ซม. = $\frac{0.2306}{63.54}$ โมล

\therefore ความเข้มข้นของทองแดงในสารละลาย = $\frac{0.2306}{63.54} \times \frac{1000}{250}$
 = 0.01452 M

ตัวอย่างที่ 3.4 สารละลายทองแดงที่ใช้ในการทำอิเล็กโทรไลซิสเกาะที่ขั้วแคโทดประกอบด้วย 0.1 M CuSO_4 และ 0.1 M H_2SO_4 ถ้าการวิเคราะห์ควบคุมให้เซลล์มีกระแสคงที่เท่ากับ 0.25 A และความต้านทานของเซลล์มีค่าเท่ากับ 0.2 โอห์ม และศักย์ไฟฟ้าเกินตัวที่ขั้วแอโนดเนื่องจากก๊าซออกซิเจน มีค่าเท่ากับ 0.4 โวลต์ จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้แก่เซลล์ในการทำอิเล็กโทรไลซิสสารละลายทองแดงนี้ และคำนวณว่าจะมีทองแดงไอออนอยู่ในสารละลายเท่าใด เมื่อเริ่มเกิดศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด

วิธีทำ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$= -0.89 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[0.1]^2 \times (1)^{\frac{1}{2}}}{[0.1]}$$

$$= -0.87 \text{ โวลต์}$$

จากสมการที่ 3.8

$$\begin{aligned} E_{\text{appl}} &= E_c - E_a - \pi_{1c} - \pi_{2a} - IR \\ &= E_{\text{cell}} - \pi_{2a} - IR \end{aligned}$$

(เพราะว่า $E_{\text{cell}} = E_c - E_a$ และเริ่มต้นความเข้มข้นของทองแดงไอออนในสารละลายมีค่าสูง ทำให้ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้นมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ นั่นคือ $\pi_{1c} = 0$)

$$\begin{aligned} \therefore E_{\text{appl}} &= -0.87 - 0.4 - (0.25 \times 0.2) \\ &= -1.32 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์เริ่มต้นเท่ากับ 1.32 โวลต์ จึงจะทำให้เกิดอิเล็กโทรไลซิสทองแดงไอออนขึ้นได้

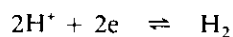
เราต้องสมมติว่าเมื่อเริ่มเกิดศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของไฮโดรเจนนั้น ทองแดงได้เกิดอิเล็กโทรไลซิสหมดแล้ว จากสมการของการอิเล็กโทรไลซิสจะเห็นว่า เมื่อทองแดงไอออน 1 โมล ถูกอิเล็กโทรไลซิสหมดจะเกิด H^+ 2 โมล

$$\therefore [H^+] \text{ ที่เกิดขึ้น} = 2 \times 0.1 = 0.2 \text{ M}$$

ในสารละลายทองแดงประกอบด้วย 0.1 M H_2SO_4

$$\therefore [H^+] \text{ ทั้งหมดในสารละลาย} = 0.2 + 0.2 = 0.4 \text{ M}$$

เมื่อต้องการให้ $[H^+]$ ในสารละลาย เริ่มเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิส ให้ก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด จะต้องให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วแคโทด ดังนี้



$$\begin{aligned} E_H &= E_H^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2} \\ &= 0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[0.4]^2} \\ &= -0.059 (0.3979) \\ &= -0.0235 \end{aligned}$$

ศักย์ไฟฟ้าที่จำเป็นต้องให้แก่ขั้วแคโทด เพื่อทำให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนคือ -0.0235 โวลต์ ซึ่งเท่ากับของทองแดงไอออนส่วนที่เหลือ

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

$$- 0.0235 = 0.34 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$\frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]} = 0.3635$$

$$\log \frac{1}{[Cu^{2+}]} = 12.322$$

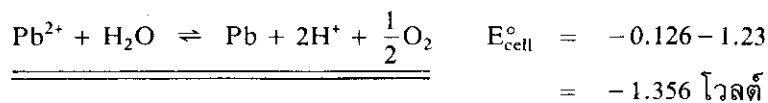
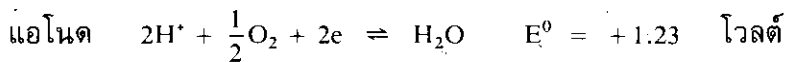
$$[Cu^{2+}] = 4.7 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$\text{แสดงว่ามี } [Cu^{2+}] \text{ ที่ไม่ถูกอิเล็กโทรไลซิส} = \frac{4.7 \times 10^{-13} \times 100}{0.1}$$

$$= 4.7 \times 10^{-10} \%$$

ตัวอย่างที่ 3.5 สารละลาย 0.200 M Pb^{2+} ถูกบัฟเฟอร์ให้มี $\text{pH} = 5.00$ ประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยให้มีกระแสผ่าน 0.50 แอมแปร์ ตะกั่วจะถูกทำให้เกาะที่ขั้วแคโทด ส่วนออกซิเจนจะเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดโดยมีความดัน 1 บรรยากาศ และขั้วแอโนดมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 100 cm^2 ความต้านทานของเซลล์เท่ากับ 0.80 โอห์ม จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้แก่เซลล์เพื่อทำให้ตะกั่วสามารถเกาะที่ขั้วแคโทดได้

วิธีทำ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

$$= -1.356 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(1 \times 10^{-5}) (1)^{\frac{1}{2}}}{(0.200)}$$

$$= -1.356 + 0.274$$

$$= -1.08 \text{ โวลต์}$$

กระแสที่ผ่านในเซลล์เท่ากับ 0.50 แอมแปร์และขั้วมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 100 cm^2

$$\therefore \text{ความหนาแน่นของกระแส} = \frac{0.50}{100} = 0.005 \text{ A/cm}^2$$

จากตารางที่ 1.1 เมื่อมีความหนาแน่นของกระแส 0.005 A/cm^2 จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัว เนื่องจากออกซิเจน + 0.778 โวลต์¹

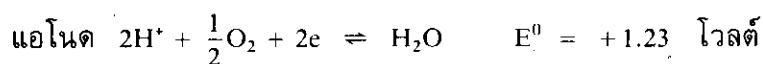
จากสมการที่ 3.8

$$\begin{aligned} E_{\text{appl}} &= E_{\text{cell}} - \pi_{2a} - IR \quad (\text{เมื่อ } \pi_{1c} \equiv 0) \\ &= -1.08 - 0.778 - 0.50 \times 0.8 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์} = -2.26 \text{ โวลต์}$$

ตัวอย่างที่ 3.6 สารละลาย AgNO_3 เข้มข้น 0.010 M ถูกทำให้โลหะเงินเกาะที่ขั้วแคโทดโดยใช้ขั้วแพลตินัมที่เรียบทั้ง 2 ขั้ว ในสารละลายประกอบด้วย 2.0 M HNO_3 ความต้านทานของเซลล์มีค่าเท่ากับ 0.25 โอห์ม และศักย์ไฟฟ้าเกินตัวที่ขั้วแอโนดและแคโทดมีค่าเท่ากับ 0.085 และ 0.05 โวลต์ ตามลำดับ จงคำนวณหาว่าต้องให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์เท่าใดเพื่อทำให้สามารถเกิดอิเล็กโทรไลซิสได้โดยมีกระแสเริ่มต้นเท่ากับ 0.75 แอมแปร์

วิธีทำ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์



¹ จากตารางที่ 1.1 ค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของออกซิเจน เมื่อมีความหนาแน่นของกระแสเท่ากับ 0.001 และ 0.01 มีค่าเท่ากับ 0.721 และ 0.85 โวลต์ ตามลำดับ แสดงว่าความแตกต่างของความหนาแน่นของกระแส 0.009 จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของออกซิเจนต่างกัน $= 0.85 - 0.721 = 0.129$ ถ้าความหนาแน่นของกระแสแตกต่างกัน

$$= 0.004 \text{ จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของออกซิเจน} = \frac{0.129 \times 0.004}{0.009} = 0.057 \text{ โวลต์}$$

$$\therefore \text{ค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวเมื่อมีความหนาแน่นของกระแส } 0.005 \text{ A/cm}^2 \text{ จะมีค่าเท่ากับ } 0.721 + 0.057 = 0.778 \text{ โวลต์}$$

$$\begin{aligned}
E_{\text{appl}} &= E_c - E_a - \pi_2 - IR \\
&= E_c - E_a - \pi_{2c} - \pi_{2a} - IR \\
&= \left(0.799 - 0.0591 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}\right) - \left(1.23 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2 [\text{O}_2]^{1/2}}\right) \\
&\quad - 0.05 - 0.085 - 0.75 \times 0.25 \\
&= 0.799 - 0.059 \times 2 - 1.23 + 0.059(-0.301) - 0.05 - 0.85 - 0.188 \\
&= 0.799 - 0.118 - 1.23 - 0.0178 - 0.05 - 0.85 - 0.188 \\
&= -1.65
\end{aligned}$$

∴ ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์เท่ากับ 1.65 โวลต์

การประยุกต์เทคนิคของการควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดให้คงที่สำหรับการวิเคราะห์วิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริก

การควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดให้คงที่สำหรับการวิเคราะห์สารละลายผสมของไอออนของโลหะต่าง ๆ ได้ดี โดยใช้วิธีการทำอิเล็กโทรไลซิสโดยตรง ไม่ต้องยุ่งยากในการควบคุมสภาวะทางเคมีของสารละลาย และไม่มีปัญหาในการเกาะตัวร่วมของโลหะ เพราะไอออนแต่ละตัวมีค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวไม่เท่ากัน ซึ่งเทคนิคนี้มีประโยชน์มากสำหรับการวิเคราะห์แยกสารที่สนใจออกจากสารละลายผสม การวิเคราะห์ทำได้โดยควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดให้เหมาะสมสำหรับไอออนที่สนใจพร้อมกับจัดสภาวะของสารละลายให้มีฤทธิ์เป็นกรดหรือเบสที่เหมาะสมเพื่อให้การแยกมีประสิทธิภาพดีขึ้น ตัวอย่างเช่น การวิเคราะห์สารผสมของทองแดง บิสมัท ตะกั่วและดีบุก โดยการทำให้ไอออนเหล่านี้อยู่ในสารละลายที่เป็นกลางของเกลือทาร์เทรต และปรับศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดให้เหมาะสมสำหรับไอออนแต่ละตัว จะทำให้ไอออนเหล่านี้แยกออกจากกันได้ พบว่า ทองแดงสามารถเกาะที่ขั้วแคโทดได้ก่อน เมื่อให้ขั้วแคโทดมีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.2 โวลต์ เมื่อวัดเทียบกับขั้วคาโบลเมอิมิตัว เมื่อปรับศักย์ไฟฟ้าให้เป็น -0.4 โวลต์ บิสมัทจะเข้าเกาะที่ขั้ว เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้เป็น -0.6 โวลต์ ตะกั่วจะเข้าเกาะที่ขั้วในสารละลาย จะเหลือดีบุกเพียงอย่างเดียว ซึ่งอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนกับทาร์เทรต ซึ่งมีความคงตัวสูง ถ้าต้องการให้ดีบุกถูกอิเล็กโทรไลซิสเข้าเกาะที่ขั้วแคโทดบ้าง สามารถทำได้โดยทำให้สารละลาย

ที่เหลือมีฤทธิ์เป็นกรด ซึ่งมีผลทำให้สารประกอบเชิงซ้อนของดีบุกเกิดการสลายตัว เมื่อปรับศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดให้เป็น -0.65 โวลต์ ดีบุกสามารถเข้าเกาะที่ขั้วได้ ตารางที่ 3.3 แสดงถึงไอออนของโลหะบางตัวที่สามารถแยกออกจากสารละลายผสมของโลหะต่าง ๆ โดยควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดให้คงที่

ตารางที่ 3.3 ไอออนที่สามารถวิเคราะห์แยกออกจากสารละลายผสมโดยการควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด

ธาตุที่ต้องการวิเคราะห์	ธาตุที่สามารถปนอยู่ในสารละลายที่วิเคราะห์
Ag	Cu และโลหะหนัก
Cu	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn
Bi	Cu, Pb, Zn, Sb, Cd, Sn
Sb	Pb, Sn
Sn	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe
Cd	Zn
Ni	Zn, Al, Fe

เราสามารถใช่วิธีการคำนวณ เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดที่เหมาะสมที่สามารถใช้ในการแยกไอออนต่าง ๆ ออกจากกัน หรือคำนวณหาว่า ถ้ามีไอออนหลายชนิดผสมกัน เราจะสามารถแยกออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์หรือไม่ โดยใช้สมการของเนินส์ท์คำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดเพียงอย่างเดียวมาพิจารณา เพราะไอออนต่าง ๆ ที่ต้องการแยกเมื่ออยู่ในสารละลายเดียวกัน ย่อมมีสภาวะของการวิเคราะห์เหมือนกันทุกประการ ดังนั้น อิทธิพลต่าง ๆ ที่เกิดในระบบจึงเป็นค่าเดียวกัน

ตัวอย่างที่ 3.7 สารละลายเริ่มต้นประกอบด้วย 0.01 M Ag⁺ และ 0.5 M Cu²⁺

a) ไอออนตัวใดสามารถเกาะที่ขั้วได้ก่อน

b) จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดตามทฤษฎีที่ทำให้โลหะเงินเกาะที่ขั้วแคโทดได้อย่างสมบูรณ์

c) จะมี Ag⁺ เหลืออยู่ในสารละลายเท่าไร เมื่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดมีค่าเท่ากับ 0.45 โวลต์ เมื่อวัดเทียบกับ SHE

วิธีทำ



a) หาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดที่ทำให้ Ag⁰ และ Cu⁰ สามารถเกาะที่ขั้ว

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}}^0 - 0.0591 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \\ &= 0.799 - 0.0591 \log \frac{1}{[0.01]} \\ &= 0.681 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}} &= E_{\text{Cu}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[0.5]} \\ &= 0.340 - \frac{0.0591}{2} \times 0.301 \\ &= 0.331 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

แสดงว่า Ag⁺ สามารถเกาะที่ขั้วได้ก่อน เพราะมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วเป็นบวกมากกว่า

b) เมื่อโลหะเงินเกาะที่ขั้วได้อย่างสมบูรณ์ แสดงว่าในสารละลายจะมี Ag⁺ เหลือเพียง 0.1% ของตอนเริ่มต้น = 10⁻⁵ M

$$\begin{aligned} \therefore E_{\text{Ag}} &= 0.799 - 0.059 \log \frac{1}{[10^{-5}]} \\ &= 0.50 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

c) SHE มีค่า = 0

\therefore ขั้วแคโทดมีศักย์ไฟฟ้า = 0.45 โวลต์

$$0.45 = 0.799 - 0.059 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$-\log [\text{Ag}^+] = \frac{0.799 - 0.45}{0.059}$$

$$\text{pAg} = 5.92$$

ตัวอย่างที่ 3.8 จงคำนวณหาว่า Cu^{2+} และ Zn^{2+} สามารถแยกออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์หรือไม่ ถ้าสารละลายประกอบด้วย 10 มิลลิโมลของทองแดงไนเตรต และ 20 มิลลิโมลของสังกะสีไนเตรตในสารละลาย 100 ลบ.ซม. ที่มีกรดไนตริกอยู่ด้วย 10 มิลลิโมล

วิธีทำ คำนวณหาความเข้มข้นของไอออนแต่ละตัว

$$\text{ความเข้มข้นของ } \text{Cu}^{2+} = \frac{10}{100} = 0.10 \text{ M}$$

$$\text{ความเข้มข้นของ } \text{Zn}^{2+} = \frac{20}{100} = 0.20 \text{ M}$$

คำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดสำหรับไอออนแต่ละตัว

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$= 0.337 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.1}$$

$$= 0.307 \text{ โวลต์}$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$= -0.763 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.20}$$

$$= -0.784 \text{ โวลต์}$$

จากค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดที่ต้องใช้ในการอิเล็กโทรไลซิสที่คำนวณได้ แสดงว่า Cu^{2+} จะเกิดอิเล็กโทรไลซิสเกาะที่ขั้วแคโทดก่อน ขั้นตอนต่อไปต้องคำนวณว่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดจะมีค่าเท่าไร เมื่อความเข้มข้นของ Cu^{2+} ลดลงเหลือ 10^{-6} M

$$E_{\text{Cu}} = 0.337 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{10^{-6}}$$

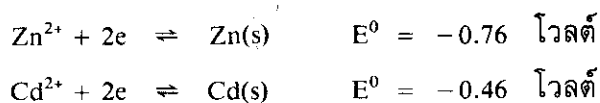
$$= 0.157 \text{ โวลต์}$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ต้องใช้สำหรับทองแดงเข้มข้น 10^{-6} M ยังเป็นลบน้อยกว่าสังกะสี แสดงว่า สามารถแยกทองแดงได้หมดที่ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดเท่ากับ 0.157 โวลต์ โดยที่ไม่มีสังกะสีรบกวนในขณะที่ทำอิเล็กโทรไลซิสเลย

การคำนวณนี้เป็นเพียงการแสดงว่า ไอออนทั้งสองสามารถแยกออกจากกันได้ อย่างสมบูรณ์หรือไม่ ในการทดลองจริง ๆ ถ้าทำการแยกทองแดงออกจากสังกะสี โดยให้ ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดมีค่าประมาณ 1.5–2.0 โวลต์ ซึ่งมีผลให้เกิดกระแสประมาณ 1-5 แอม-แปร์ จะทำให้ทองแดงสามารถเกาะที่ขั้วแคโทดได้ 1 กรัม ภายในเวลา 1 ชั่วโมง

ตัวอย่างที่ 3.9 สารผสมของสังกะสีและแคดเมียม มีความเข้มข้นอย่างละ 0.1 F ให้คำนวณ หาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดที่ใช้แยกไอออนทั้งสองโดยวิธีการทำอิเล็กโทรไลซิสให้โลหะ เกาะที่ขั้ว

วิธีทำ จากตารางค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน



แสดงว่า แคดเมียมจะเข้าเกาะที่ขั้วได้ก่อน เมื่อแคดเมียมเข้าเกาะหมด แสดงว่า ในสารละลายมีแคดเมียมเหลือ 10^{-6} M นั่นคือ ศักย์ไฟฟ้าที่แคดเมียมเหลือ 10^{-6} M คือ

$$\begin{aligned} E &= -0.40 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{10^{-6}} \\ &= -0.58 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

การเกาะของสังกะสีจะเริ่มมีขึ้น เมื่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดมีค่าเท่ากับ

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}} &= -0.76 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.1} \\ &= -0.79 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

ถ้าทำอิเล็กโทรไลซิสโดยให้ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดมีค่าอยู่ระหว่าง -0.58 ถึง -0.79 โวลต์ เมื่อวัดเทียบกับขั้วมาตรฐานไฮโดรเจนจะทำให้แยกไอออนทั้งสองออกจากกัน ได้อย่างสมบูรณ์