

บทที่ 10

สมดุลที่เกี่ยวข้องกับระบบรีดอกซ์ (Equilibria Involving Redox Systems)

10. สมดุลที่เกี่ยวข้องกับระบบรีดอกซ์

10.1. บทนำ

ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับออกซิเดชันและรีดักชันจะถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการวัดปริมาตรมากกว่าปฏิกิริยาการสะเทิน การเกิดสารเชิงซ้อน หรือการเกิดตะกอน ไอออนของธาตุหลายชนิดมีสภาวะออกซิเดชันได้หลายค่า ทำให้มีปฏิกิริยาได้หลายแบบ ปฏิกิริยาทั้งหลายเหล่านี้สามารถนำมาใช้ได้อย่างดีในเทคนิคการไทเทรต

ในปฏิกิริยาจะเกี่ยวข้องกับการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างอะตอม ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะออกซิเดชันของธาตุที่มีการให้และรับอิเล็กตรอน

10.2. ศักย์ไฟฟ้า : ความแรงของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวส์

ในทุกๆ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (รีดอกซ์) สามารถพิจารณาได้ว่าประกอบด้วย 2 ครั้ง ปฏิกิริยา คือครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน

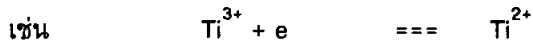
ในครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน มีการสูญเสียอิเล็กตรอนหนึ่งอิเล็กตรอน หรือมากกว่าจากอะตอม หรือโมเลกุล



เช่น $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$

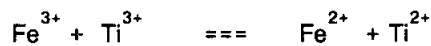
ในครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน มีการรับอิเล็กตรอนหนึ่งอิเล็กตรอน หรือมากกว่าจากอะตอม หรือโมเลกุล





สารใดที่รับอิเล็กตรอน จะมีสภาวะออกซิเดชันลดลง เรียกว่า ถูกรีดิวส์ และเรียกว่าตัวออกซิไดส์ และสารใดที่ให้อิเล็กตรอน จะมีสภาวะออกซิเดชันเพิ่มขึ้น เรียกว่า ถูกออกซิไดส์ และเรียกว่าตัวรีดิวส์

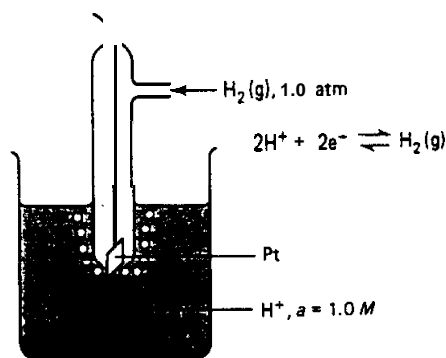
เนื่องจากในปฏิกิริยาไม่มีอิเล็กตรอนอิสระ ดังนั้นการสูญเสียอิเล็กตรอนโดยองค์ประกอบหนึ่ง จะต้องมีการรับอิเล็กตรอนในปริมาณที่เท่ากันโดยอีกองค์ประกอบหนึ่ง นั่นคือมีการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนในปฏิกิริยารีดอกซ์ ปฏิกิริยารวมคือ



ซึ่งทั้งสองครึ่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นในเวลาเดียวกัน โดยแต่ละครึ่งปฏิกิริยาสามารถแทนได้โดยสมการไอออนิก ซึ่งจะแสดงให้เห็นถึงการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนระหว่าง 2 สภาวะออกซิเดชันของธาตุตัวเดียวกัน เป็นองค์ประกอบของกลุ่มรีดอกซ์ สมการของครึ่งปฏิกิริยารีดอกซ์ สามารถเขียนในรูปแบบทั่วๆ ไป ดังนี้

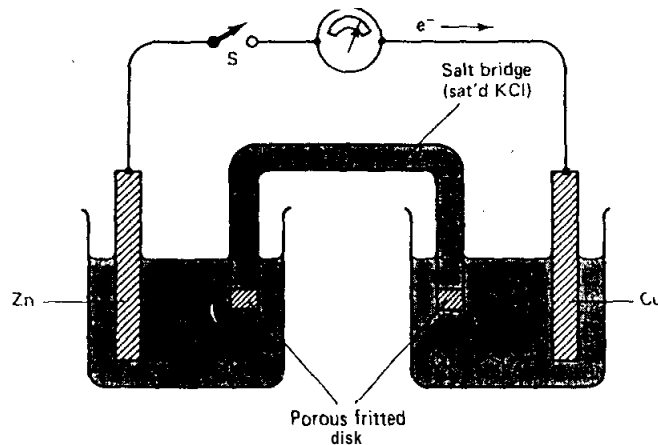


ค่าสัมบูรณ์ของแนวโน้มที่สารต่างๆ จะรับอิเล็กตรอนไม่สามารถวัดได้โดยตรงจากศักย์ของขั้วไฟฟ้า แต่แนวโน้มสัมพัทธ์สามารถจะวัดได้จากศักย์ไฟฟ้าสัมพัทธ์ โดยใช้เทียบกับจุดอ้างอิงของศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยา $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ ซึ่งกำหนดให้มีค่าเท่ากับศูนย์ ซึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ซึ่งจะวัดในเซลล์กัลวานิกดังรูปที่ 10.1



รูปที่ 10.1 ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน

เซลล์กัลวานิก จะประกอบด้วย 2 ครึ่งเซลล์ (ดังรูปที่ 10.2) คือ มี 2 ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ในสารละลาย 2 ชนิด ซึ่งแยกจากกัน แต่ติดต่อกันทางไฟฟ้า จากการเชื่อมต่อขั้วไฟฟ้า จะเกิดครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันในแต่ละครึ่งเซลล์ และทำให้เกิดความต่างศักย์ที่ขั้วไฟฟ้าที่เรียกว่า ศักย์ของขั้วไฟฟ้า (ศักย์ไฟฟ้า) ความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าของทั้งสองขั้ว แทนด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ โดยใช้โวลต์มิเตอร์ที่วางอยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง



รูปที่ 10.2 เซลล์กัลวานิกที่มีสะพานเกลือคั่นอยู่ ลูกศรแสดงทิศการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน

การวัดกำลังของการออกซิไดส์หรือรีดิวส์ในเซลล์กัลวานิก เพื่อหาค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน ซึ่งจะจัดทำภายในเงื่อนไข (มาตรฐาน) ที่กำหนด ดังต่อไปนี้ แอกติวิตีของสารต่างๆ มีค่าเท่ากับ 1 แก๊สจะมีความดันย่อยของความดันหนึ่งบรรยากาศ อุณหภูมิ 25°C และส่วนหนึ่งของครึ่งเซลล์จะประกอบด้วยขั้วไฮโดรเจนมาตรฐาน (SHE หรือ NHE) ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดภายใต้เงื่อนไขมาตรฐาน จะแสดงในหน่วยโวลต์ (Volts) เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) ของคู่ควมรีดอกซ์ของครึ่งเซลล์ทั้งสองเทียบกับ SHE ซึ่งก็คือศักย์ไฟฟารีดักชันมาตรฐานของคู่ควมรีดอกซ์ (ที่เรียกว่า ศักย์ไฟฟารีดักชัน เนื่องจากว่า ครึ่งปฏิกิริยาในมาตรฐานของศักย์ไฟฟ้า จะเขียนในลักษณะรีดักชัน) ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเป็น บวก หมายความว่า รูปออกซิไดส์ของคู่ควมรีดอกซ์เป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงกว่า H^{+} ไอออน ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเป็น ลบ หมายความว่า รูปรีดิวส์ของคู่ควมรีดอกซ์เป็นตัวรีดิวส์ที่แรงกว่า H_2

ค่า E^0 ซึ่งมีค่ามากสำหรับปฏิกิริยาของครึ่งเซลล์รีดักชัน [ในสมการ (10.1)] A_{ox} ก็จะเป็นตัวออกซิไดส์แรงขึ้น และ A_{red} จะเป็นตัวรีดิวซ์ที่อ่อนลงในคู่ควรรีดอกซ์ มีตารางแสดงค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน, E^0 อยู่ในภาคผนวก C

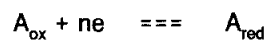
10.3. ปัจจัยที่มีผลต่อศักย์ไฟฟ้า และสมการของเนินส์ (Factors the Affect the Electrode potential

- The Nernst Equation)

ค่าศักย์ไฟฟ้า, E ของคู่ควรรีดอกซ์ใดๆ ขึ้นอยู่กับค่าอุณหภูมิและค่าแอกติวิตีของสปีชีส์ที่เกี่ยวข้องในคู่ควบ นั่นก็คือจะขึ้นอยู่กับปัจจัยใดๆ ที่มีผลต่อค่าแอกติวิตีเหล่านี้ ปัจจัยเหล่านี้จะรวมถึงความแรงของไอออนในสารละลาย การมีรีเอเจนต์เชิงซ้อน pH ของการละลาย ธรรมชาติของตัวทำละลาย และอื่นๆ

10.3.1. ผลของความเข้มข้นซึ่งมีต่อค่าศักย์ไฟฟ้า

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้า (E) ของครึ่งปฏิกิริยารีดอกซ์ และแอกติวิตีจะแสดงโดยสมการเนินส์ สำหรับครึ่งปฏิกิริยาทุกๆ ไป



จะได้ว่า
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_{red}}}{a_{A_{ox}}} \quad (10.4)$$

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{a_{A_{red}}}{a_{A_{ox}}} \quad (10.5)$$

E^0 = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (โวลต์)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส = 8.31441 โวลต์/คูลอมบ์/k/mol

T = อุณหภูมิองศาสัมบูรณ์ (k)

F = ค่าคงที่ฟาราเดย์ = 96484.56 คูลอมบ์/eq

n = จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในครึ่งปฏิกิริยา (eq/mol)

$$\begin{aligned} a_{\text{Ared}} &= \text{แอกติวิตีของรูปรีดิวส์ในคู่ควรรีดอกซ์} \\ a_{\text{Aox}} &= \text{แอกติวิตีของรูปออกซิไดส์ในคู่ควรรีดอกซ์} \end{aligned}$$

ทำการแทนค่าแอกติวิตีในสมการที่ (10.5) ด้วยความเข้มข้นคูณด้วยสัมประสิทธิ์แอกติวิตี เราจะได้

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{Ared}}}{f_{\text{Aox}}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{A}_{\text{red}}]}{[\text{A}_{\text{ox}}]} \quad (10.6)$$

โดยการรวมเทอมแรก 2 เทอมทางขวา จะได้

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{A}_{\text{red}}]}{[\text{A}_{\text{ox}}]} \quad (10.7)$$

เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้า, E^0 เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าฟอร์มัลของคู่ควรรีดอกซ์ คือค่าศักย์ไฟฟ้า E ภายใต้สภาวะละลายที่กำหนด ปกติจะใช้หน่วยความเข้มข้นเป็นฟอร์มัลของตัวออกซิไดส์ ตัวรีดิวส์ และสปีชีส์อื่นๆ เช่น กรด มากกว่าจะใช้หน่วยแอกติวิตี

เราจะเห็นว่าความเข้มข้นมีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้า E โดยวิธีต่างๆ ขึ้นอยู่กับชนิดของครึ่งปฏิกิริยา ยกตัวอย่างเช่น ในครึ่งปฏิกิริยา $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$, ค่า E จะเปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Fe^{3+} ไอออนเท่านั้น ดังนั้น ความเข้มข้นสมบูรณ์จึงมีความสำคัญ (แอกติวิตีของสารบริสุทธิ์ เช่น Fe มีค่าเท่ากับ 1) ในทางตรงข้าม ในครึ่งปฏิกิริยา $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ค่า E ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นสมบูรณ์ของ Fe^{3+} และ Fe^{2+} ไอออน แต่จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของความเข้มข้น $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ ในครึ่งปฏิกิริยาซึ่งสัมประสิทธิ์ของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวส์ในสมการของครึ่งปฏิกิริยา ไม่เหมือนกัน เช่น ในครึ่งปฏิกิริยา $[\text{I}_3^-] + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$, E จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นสมบูรณ์ของ $[\text{I}_3^-]$ และ $[\text{I}^-]$ ไอออน ในแต่เวลาเดียวกันและยังขึ้นอยู่ด้วยอัตราส่วนของความเข้มข้น $[\text{I}_3^-]^3/[\text{I}_3^-]$

สำหรับสมการทั่วๆ ไป



สมการของเน็นส์ก็ก็คือ

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (10.9)$$

นั่นคือ ทั้งผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นมีผลต่อค่า E และค่าแอกติวิตีซึ่งยกกำลังด้วยสัมประสิทธิ์ในสมการที่ดุลแล้ว

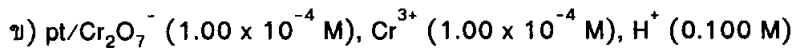
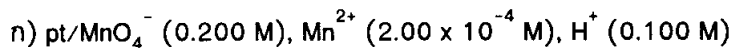
โดยการแทนค่าคงที่ของ R และ F ลงในสมการที่ (10.9) และหารค่าลอการิทึมธรรมชาติด้วย 2.303 เพื่อเปลี่ยนเป็นลอการิทึมสามัญ สมการเนินสท์ที่ 25°C (298 K) จะกลายเป็น

$$E = E^0 - \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (10.10)$$

ในตัวอย่างการคำนวณต่อไป จะใช้ค่าความเข้มข้นแทนค่าแอกติวิตี เว้นเสียแต่ว่าจะมีการระบุเป็นอย่างอื่น

ตัวอย่างที่ 10.1

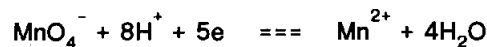
จงคำนวณศักย์ไฟฟ้าของระบบต่อไปนี้



(เส้น / หมายถึง เฟสที่กั้นระหว่างขั้วแพททินัมกับสารละลาย)

วิธีทำ

ก) สมการสำหรับครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน จะเขียนในรูปรีดักชันสำหรับสมการเนินสท์ คือ



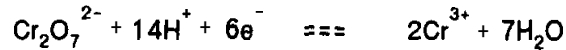
ดังนั้น เราจะได้สมการ

$$E = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0.05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

$$= + 1.51 - \frac{0.05916}{5} \log \frac{2.00 \times 10^{-4}}{(0.200)(0.100)^8}$$

$$= +1.45 \text{ v}$$

ข) สมการสำหรับครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน คือ



ดังนั้น เราจะได้สมการ

$$E = E^0 - E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}}^0 - \frac{0.05916}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

$$= + 1.33 - \frac{0.05916}{6} \log \frac{(1.00 \times 10^{-3})^2}{(1.00 \times 10^{-4})(0.100)^{14}}$$

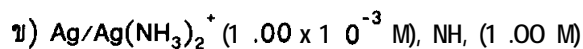
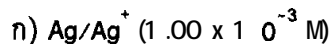
$$= +1.21\text{V}$$

10.3.2 ผลของการเกิดสารเชิงซ้อนหรือตะกอนต่อค่าศักย์ไฟฟ้า

เมื่อมีองค์ประกอบใดองค์ประกอบหนึ่งที่เกี่ยวข้องในครึ่งปฏิกิริยาสามารถจะรวมตัวเป็นสารเชิงซ้อนหรือตะกอน ศักย์ไฟฟ้า, E และความแรงของการออกซิไดส์ในระบบจะเปลี่ยนแปลงไป โดยทั่วไป ในการเกิดสารเชิงซ้อนขององค์ประกอบทั้งสองในกลุ่มควรรีดอกซ์ ถ้าหากว่าองค์ประกอบที่ถูกออกซิไดส์สามารถรวมตัวเป็นสารเชิงซ้อนที่เสถียรกว่าองค์ประกอบที่ถูกรีดิวซ์ (ซึ่งเป็นกรณีที่พบส่วนใหญ่) ค่าศักย์ไฟฟ้าและความแรงของการออกซิไดส์ของระบบจะลดลง

ตัวอย่างที่ 10.3

จงคำนวณศักย์ไฟฟ้าของระบบต่อไปนี้



ค) Ag/AgBr, Br⁻ (1.00 M)

วิธีทำ ก) เราจะได้

$$\begin{aligned} E &= E^0_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} - \frac{0.05916}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \\ &= E^0_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + \frac{0.05916}{1} \log [\text{Ag}^+] \\ &= +0.7994 + 0.05916 \log (1.00 \times 10^{-3}) \\ &= +0.022\text{V} \end{aligned}$$

ข) เนื่องจากมี [NH₃] มากเกินพอ ดังนั้น [Ag(NH₃)⁺] ถือว่าน้อยมาก เราจะได้

$$\begin{aligned} K_{\text{inst}} &= 5.9 \times 10^{-8} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{1.00 \times 10^{-3}} \\ [\text{Ag}^+] &= 5.9 \times 10^{-11} \text{ M} \\ E &= +0.7994 + 0.05916 \log (5.9 \times 10^{-11}) \\ &= +0.194 \text{ v} \end{aligned}$$

จะสังเกตเห็นว่า เนื่องจาก Ag⁺ เกิดเป็นสารเชิงซ้อน ค่าศักย์ไฟฟ้า ซึ่งผลที่ตามมาคือความแรงของการออกซิไดส์ Ag⁺, Ag จะลดลง

$$\begin{aligned} \text{ค) เราจะได้ } [\text{Ag}'] &= K_{\text{sp}(\text{AgBr})} / [\text{Br}^-] = 5 \times 10^{-13} / 1.00 \\ &= 5 \times 10^{-13} \text{ M} \\ E &= +0.7994 + 0.05916 \log (5 \times 10^{-13}) \\ &= +0.072 \text{ V} \end{aligned}$$

จะสังเกตเห็นว่า เนื่องจาก Ag⁺ เกิดเป็นตะกอน ค่าศักย์ไฟฟ้า ซึ่งผลที่ตามมาคือความแรงของการออกซิไดส์ Ag⁺, Ag จะลดลง

10.3.3. ผลของ pH ที่มีต่อค่าศักย์ไฟฟ้า

เมื่อใดก็ตามที่ H^+ หรือ OH^- ไอออนเข้าไปเกี่ยวข้องกับครึ่งปฏิกิริยา ค่าศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กับค่า pH ยกตัวอย่างเช่น สำหรับครึ่งปฏิกิริยา



สมการเนินสต์ คือ

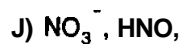
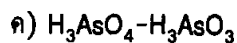
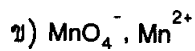
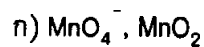
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_{red}}}{a_{A_{ox}} a_{H^+}^m} \quad (10.12)$$

$$E = E^0 - \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_{A_{red}}}{a_{A_{ox}} a_{H^+}^m} = E^0 - \frac{m}{n} \times 0.05916 \text{pH} \quad (10.13)$$

จากสมการที่ (10.13) จะเห็นว่า ศักย์ไฟฟ้า, E เป็นฟังก์ชันกับ pH ของสารละลาย เนื่องจาก E ขึ้นกับค่า pH ขนาดของความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาและทิศทาง สามารถเปลี่ยนแปลงโดยการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลาย

ตัวอย่างที่ 10.4

ถ้าค่า pH เปลี่ยนแปลงเป็น 2 เท่า ค่าศักย์ไฟฟ้าของคู่ควมรีดอกซ์ จะเปลี่ยนแปลงไปเท่าใด

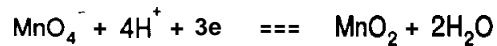


วิธีทำ

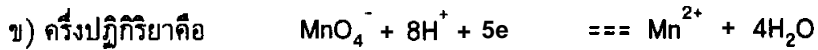
ก) จากสมการที่ (10.11) สามารถจะสรุปได้ว่า เมื่อค่า pH เพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า ศักย์ไฟฟ้าจะลดลงเท่ากับ

$$(m/n) \times 0.05916 \times 2 = 0.1183 \text{ m/n โวลต์}$$

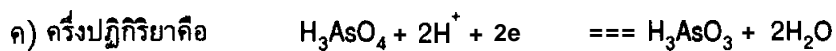
ในกรณีของคู่ควม MnO_4^- , MnO_2 เราจะได้ครึ่งปฏิกิริยาคือ



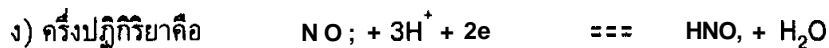
ดังนั้น ค่าศักย์ไฟฟ้าจะลดลงเท่ากับ $(0.1183 \times 4)/3 = 0.1577 \text{ V}$



ดังนั้น ค่าศักย์ไฟฟ้าลดลงเท่ากับ $(0.1183 \times 8)/5 = 0.1893 \text{ V}$



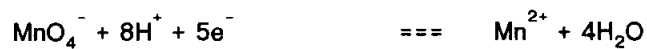
ดังนั้น ค่าศักย์ไฟฟ้าลดลงเท่ากับ $(0.1183 \times 2/2) = 0.1183 \text{ V}$



ดังนั้น ค่าศักย์ไฟฟ้าลดลงเท่ากับ $(0.1183 \times 3)/2 = 0.1774 \text{ V}$

ตัวอย่างที่ 10.5

สำหรับครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้



ค่าความเข้มข้นของไอออนทุกตัว ยกเว้น H^+ มีค่าเท่ากับ 1 M จงคำนวณหาความเข้มข้นของ H^+ ไอออน

ซึ่งให้ค่าความแรงของการออกซิไดส์ของ 2 ระบบมีค่าเท่ากัน

วิธีทำ

ศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์แรก หาได้โดยสมการ

$$E_1 = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0.05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

และศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ที่สอง หาได้โดยสมการ

$$E_2 = E_{\text{CrO}_4^{2-}, \text{Cr}^{3+}}^0 - \frac{0.05916}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

เนื่องจากค่าความแรงของการออกซิไดส์ของ 2 ระบบมีค่าเท่ากัน นั่นคือ $E_1 = E_2$

$$\begin{aligned} E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0.05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \\ = E_{\text{CrO}_4^{2-}, \text{Cr}^{3+}}^0 - \frac{0.05916}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \end{aligned}$$

แทนค่าข้อมูลลงในสมการข้างบน เราจะได้

$$\begin{aligned} 1.51 - \frac{0.05916}{5} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8} &= 1.33 - \frac{0.05916}{6} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^{14}} \\ \log [\text{H}^+] &= 4.149 \\ [\text{H}^+] &= 1.41 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

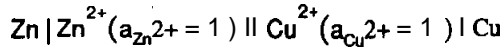
ข้อสังเกต

ก่อนข้างชัดเจนว่า ความเข้มข้น $[\text{H}^+] = 1.41 \times 10^{-4} \text{ M}$ ไม่สามารถใช้ในการปฏิบัติได้

และในการคำนวณก็อธิบายว่าเราไม่สามารถจะทำให้ 2 ระบบนี้ มีค่าความแรงของการออกซิไดส์เท่ากันภายใต้เงื่อนไขที่ให้

10.4. แกลวานิกเซลล์ : ค่าคงที่สมดุลของระบบรีดอกซ์

เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่จัดว่าเป็นเซลล์แกลวานิก (เซลล์โวลตาอิก) เมื่อใช้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเองผลิตพลังงานนำไฟฟ้า และเซลล์ลิวอิเล็กโทรไลต์ คือเซลล์ที่ต้องการพลังงานไฟฟ้าจากแหล่งภายนอก มาขับปฏิกิริยาที่ไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง เซลล์แกลวานิกสามารถแทนได้โดยแผนภาพการแสดงต่อไปนี้



ขั้วซ้ายมือ

ขั้วขวามือ

เส้นดิ่ง (I) ซ้ำให้เห็นถึงเส้นแบ่งเฟสที่มีค่าความต่างศักย์ค่อมอยู่

เส้นดิ่งคู่ (II) แทนสะพานเกลือ

ขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เรียกว่า แอโนด (Anode)

ขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน เรียกว่า แคโทด (Cathode)

ในเซลล์กัลวานิก (เช่น แบตเตอรี่) ขั้วที่ออกซิเดชันเกิดขึ้นจะปล่อยอิเล็กตรอน คือ ขั้วลบ ซึ่ง ขั้วแอโนดในกรณีนี้ก็คือนขั้วลบ ในทางตรงข้าม ขั้วแคโทด (ที่จะรับอิเล็กตรอนในการเกิดรีดักชัน) คือขั้วบวก (ซึ่งจะตรงข้ามในเซลล์อิเล็กโตรไลต์ ซึ่งความต่างศักย์ภายนอกจะให้เข้าไปเพื่อบังคับปฏิกิริยาอิเล็กโตรไลติกเกิดขึ้นในทิศทางที่ตรงข้ามกับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นได้เอง นั่นคือขั้วลบเป็นแคโทด ที่ซึ่งจะบังคับให้เกิดรีดักชัน

10.4.1 การคำนวณแรงเคลื่อนไฟฟ้าในเซลล์กัลวานิก

แรงเคลื่อนไฟฟ้า (emf) หรือศักย์ไฟฟ้าในเซลล์กัลวานิกมีค่าเท่ากับความแตกต่างทางศักย์เคมีของขั้ว 2 ขั้ว เมื่อวงจรภายนอกเปิด นั่นคือเมื่อไม่มีกระแสไหล เพื่อหาปฏิกิริยาเคมีและแรงเคลื่อนไฟฟ้า (emf) ของเซลล์ เราจะต้องดำเนินการดังนี้

1. เราเขียนสมการสำหรับครึ่งปฏิกิริยารีดักชันของครึ่งเซลล์ และศักย์ไฟฟ้าของมันซึ่งคำนวณได้โดยสมการเนินสต์
2. ถ้าหากจำเป็น เราทำการคูณสมการหนึ่งหรือทั้งสองด้วยจำนวนเต็มที่เหมาะสม เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนในสมการทั้งสองมีค่าเท่ากัน และจะหักล้างกันไปนสมการ (เราจะไม่คูณค่าศักย์ไฟฟ้า และค่าที่จะไม่ขึ้นอยู่กัจำนวนสปีชีร์ ที่มีส่วนร่วมในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา นั่นคือจะไม่ขึ้นอยู่กัสัมประสิทธิ์ของครึ่งปฏิกิริยา)

3. ทำการลบสมการของครึ่งปฏิกิริยาของขั้วซ้ายมือจากของขั้วขวามือ และค่าศักย์ไฟฟ้า สมการเนิร์นสต์ ก็คือสมการของปฏิกิริยาของเซลล์ล์ ในขณะที่ความต่างศักย์ที่คำนวณได้ จะแทนค่า emf ของเซลล์, E_{cell}

ถ้าเครื่องหมายของ E_{cell} เป็นบวก ปฏิกิริยาของเซลล์ล์จะเกิดขึ้นได้เองจากซ้ายไปขวา

ถ้าเครื่องหมายของ E_{cell} เป็นลบ ปฏิกิริยาของเซลล์ล์จะเกิดขึ้นได้เองจากขวาไปซ้าย

ถ้าเครื่องหมายของ E_{cell} เป็นศูนย์ ปฏิกิริยาของเซลล์ล์จะอยู่ที่สภาวะสมดุล

สภาพขั้วของขั้วขวามือ เช่นเดียวกับขั้วทางซ้ายมือ

โดยทั่วๆ ไป แอโนดของเซลล์ล์กัลวานิก จะเขียนไว้ทางด้านซ้าย และแคโทด จะเขียนไว้ทางขวา

และ $E_{\text{cell}} = E_c - E_a$ เมื่อ E_c และ E_a คือศักย์ไฟฟ้าของแคโทดและแอโนด ตามลำดับ

ค่าคงที่สมดุล, K สำหรับปฏิกิริยาในเซลล์ล์กัลวานิกและ emf ของเซลล์ล์ภายใต้เงื่อนไข

มาตรฐาน, E_{cell} และการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีมาตรฐาน, ΔG° จะสัมพันธ์กันโดยสมการ

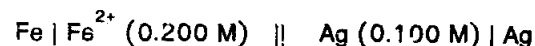
$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ = -RT \ln K = -2.303 RT \log K \quad (10.12)$$

$$\log K = \frac{nFE_{\text{cell}}^\circ}{2.303RT} = \frac{nE_{\text{cell}}^\circ}{0.05916} = 16.903 nE_{\text{cell}}^\circ \quad (\text{ที่ } 25^\circ\text{C})$$

$$K = 10^{16.903nE_{\text{cell}}^\circ} \quad (10.13)$$

ตัวอย่างที่ 10.6

จงคำนวณค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้า (emf) ของเซลล์กัลวานิก และสภาพของขั้วไฟฟ้า

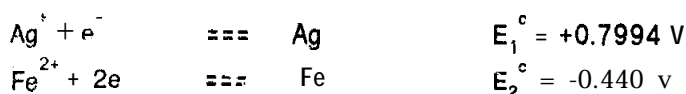


E_2
ขั้วซ้ายมือ

E_1
ขั้วขวามือ

วิธีทำ

สมการของครึ่งปฏิกิริยาของครึ่งเซลล์ และค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน คือ

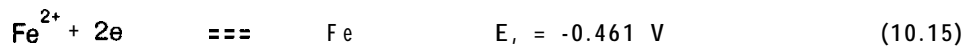
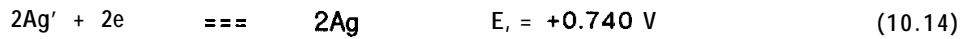


สำหรับครึ่งเซลล์ของเงินและเหล็ก จะได้ความสัมพันธ์

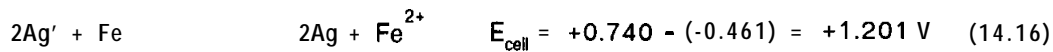
$$E_1 = +0.7994 - 0.059 \log (1 / 0.100) = + 0.740$$

$$E_2 = -0.440 - (0.059/2) \log (1/0.200) = -0.461$$

ดังนั้น เราจะได้



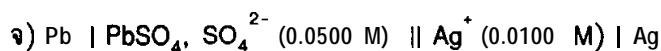
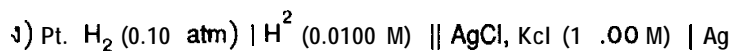
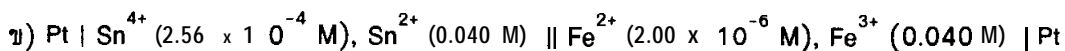
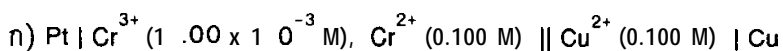
สมการ (10.14) - สมการ (10.15) จะได้



เครื่องหมายของ E_{cell} เป็นบวก แสดงว่าสมการ (10.16) แทนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เองของเซลล์ และจะมีขั้วเงินเป็นขั้วบวก (แคโทด) ของเซลล์แกลวานิก และขั้วเหล็กเป็นขั้วลบ (แอโนด)

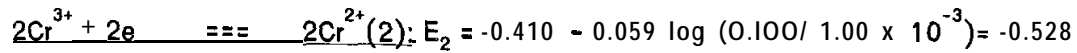
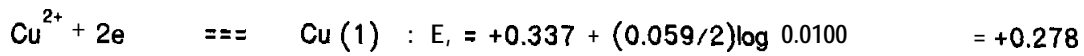
ตัวอย่างที่ 10.7

จงคำนวณแรงเคลื่อนไฟฟ้า (emf) ของแต่ละเซลล์ต่อไปนี้ และเป็เซลล์ชนิดแกลวานิกหรือเซลล์อิเล็กโทรไลต์ถ้าหากมีทิศทางของปฏิกิริยาเกิดขึ้นตามที่เขียน



วิธีทำ

n) เราจะได้



เนื่องจากค่า E_{cell} เป็นบวก ดังนั้นปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เอง และเป็นเซลล์กัลวานิก

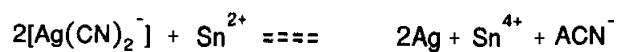
ข) เราจะได้



$$E_{\text{cell}} = +0.771 - 0.15 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{(2.00 \times 10^{-6})(2.56 \times 10^{-4})}{(0.040^2)(0.040)} = +0.94 \text{ V}$$

เป็นเซลล์กัลวานิก

ค) เราจะได้



$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_1^c - E_2^c = \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]^2[\text{Sn}^{2+}]} \\ &= -0.31 - 0.15 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{(8.0 \times 10^{-4})(0.030^4)}{(9.0 \times 10^{-4})^2(0.040)} = -0.41 \text{ V} \end{aligned}$$

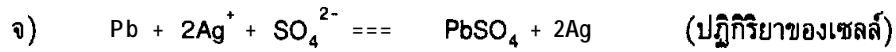
E_{cell} มีเครื่องหมายเป็นลบ เป็นเซลล์อิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นจะต้องมีการให้ความต่างศักย์ภายนอกเข้าไป 0.41

V หรือมากกว่า เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาตามที่เขียน



$$E_{\text{cell}} = +0.2224 - 0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{(0.0100)^2(1.00)^2}{(0.100)} = +0.3111 \text{ V}$$

เป็นเซลล์กัลวานิก



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} - E_{\text{PbSO}_4, \text{Pb}}$$

$$= [+0.7994 + 0.05916 \log(0.01/0.00)] - [-0.356 - \frac{0.05916}{2} \log(0.0500)]$$

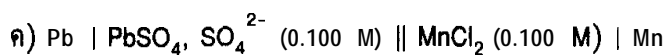
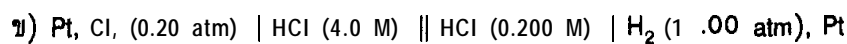
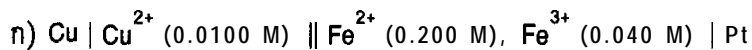
$$= +0.6811 - (-0.318) = +0.999 \text{ V}$$

เป็นเซลล์กัลวานิก

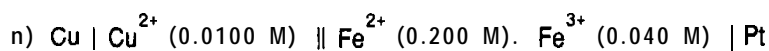
ตัวอย่างที่ 10.6

สำหรับแต่ละเซลล์ที่กำหนดให้

- 1) จงหาทิศทางของปฏิกิริยาของเซลล์
- 2) จงคำนวณค่าคงที่สมดุลสำหรับแต่ละปฏิกิริยา



วิธีทำ

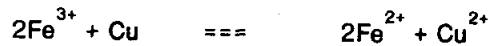


- 1) เราจะได้

$$E_{\text{cell}} = (+0.771 - 0.05916 \log(0.200/0.0400))$$

$$- (+0.337 - (0.05916/2) \log(1/0.0100)) = +0.452 \text{ V}$$

เครื่องหมาย E_{cell} เป็นบวก แสดงว่าปฏิกิริยาในเซลล์เกิดได้เองจากซ้ายไปขวา นั่นคือเราจะได้



2) เราจะได้

$$K = 10^{16.903 \times 2 \times (0.771 - 0.337)} = 4.7 \times 10^{14}$$

ข) Pt, Cl_2 (0.20 atm) | HCl (4.0 M) || HCl (0.200 M) | H_2 (1.00 atm), Pt

1) เราจะได้

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= 0.000 - 1.359 - (0.05916/2) \log (1.00 \times 0.20) / (0.200)^2 \times (4.0)^2 \\ &= -1.344 \text{ V} \end{aligned}$$

เครื่องหมายของ E_{cell} เป็นลบ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เองจากขวาไปซ้าย นั่นคือปฏิกิริยาต่อไปนี้จะเกิดขึ้นจากขวาไปซ้าย



$$2) \text{ เราจะได้ } k = 10^{16.903 \times 2 \times (0.000 - 1.359)} = 10^{-45.94} = 1.1 \times 10^{-46}$$

สำหรับปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า เกิดได้น้อยมากๆ ส่วนกลับของค่า k จะแทนค่าคงที่สมดุลสำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง

ค) Pb | PbSO_4 , SO_4^{2-} (0.100 M) || MnCl_2 (0.100 M) | Mn

1) เราจะได้

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= -1.18 - (-0.356) - (0.05916/2) \log (1 \times 1) / (0.100 \times 0.100) \\ &= -0.88 \text{ v} \end{aligned}$$

ดังนั้น ปฏิกิริยาในเซลล์จะดำเนินจากขวาไปซ้าย เราจะได้



$$2) \text{ เราจะได้ } k = 10^{16.903 \times 2 \times [-1.18 - (-0.356)]} = 10^{-27.86} = 1.4 \times 10^{-28}$$

10.5. การประยุกต์ของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานและสมการของเนิสต์

(Applications of the Standard Potentials and Nemst Equations)

10.5.1 การคำนวณเกี่ยวกับค่าคงที่สมดุล

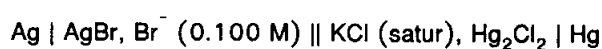
การใช้ตารางของค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานและสมการเนิสต์ เราสามารถคำนวณหาค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์กัลวานิก และค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ในบางครั้งอาจจะต้องมีการรวมมากกว่าสอง ครึ่งปฏิกิริยา นอกจากนี้เรายังสามารถคำนวณค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการแทนที่ เช่น ผลคูณการละลาย ค่าคงที่การแตกตัวของกรดหรือเบสอ่อน และค่าคงที่ของการรวมตัวของไอออนเชิงซ้อนได้

10.5.1.1. การหาค่าผลคูณการละลาย (k_{sp})

โดยการเลือกครึ่งเซลล์ที่เหมาะสม ค่าค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่วัดได้ของเซลล์กัลวานิก สามารถที่จะใช้ในการคำนวณค่าผลคูณการละลายของอิเล็กโทรไลต์ที่ละลายน้ำได้น้อยได้

ตัวอย่างที่ 10.9

กำหนดให้ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์กัลวานิก



มีค่าเท่ากับ +0.110 V และมีขั้วคาโทดเป็นขั้วบวก (แคโทด) จงคำนวณค่าผลคูณการละลายของ AgBr

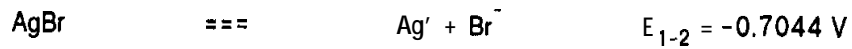
วิธีทำ

วิธีที่ 1

จากตารางในภาคผนวก C จะได้ว่า



สมการ (10.17) - สมการ (10.18)



ที่สภาวะสมดุล, $\Delta G = 0 = -nFE_{\text{cell}}$ นั่นคือ $E_{\text{cell}} = 0$

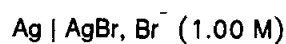
$$\begin{aligned} E_{1-2} = 0 &= E_{1-2} - 0.05916 \log [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \\ &= -0.7044 - 0.05916 \log K_{\text{sp}(\text{AgBr})} \end{aligned}$$

$$K_{\text{sp}(\text{AgBr})} = -0.7044/0.05916 = -11.91$$

$$K_{\text{sp}(\text{AgBr})} = 1.2 \times 10^{-12}$$

วิธีที่ 2

โดยการประยุกต์สมการเนินส์กับครึ่งเซลล์



เราจะได้

$$\begin{aligned} E &= +0.095 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0.05916 \log 1/[\text{Ag}^+] \\ &= +0.7944 + 0.05916 \log [\text{Ag}^+] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log [\text{Ag}^+] &= (+0.095 - 0.7994)/0.05916 \\ &= -11.91 \end{aligned}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.2 \times 10^{-12} \text{ M}$$

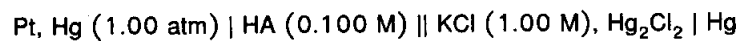
$$K_{\text{sp}(\text{AgBr})} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (1.2 \times 10^{-12})(1.00) = 1.2 \times 10^{-12}$$

10.5.1.2. ค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อนและเบสอ่อน

โดยการเลือกครึ่งเซลล์ที่เหมาะสม เราจะมีเซลล์กัลวานิก ซึ่งค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ H^+ ไอออน ในสารละลายของกรดอ่อนหรือเบสอ่อน จากค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ จะคำนวณ $[H^+]$ ได้ และจากค่านี้และทราบค่าความเข้มข้นกรดหรือเบส จะสามารถคำนวณค่าคงที่การแตกตัวได้ ค่าคงที่การแตกตัวนี้ยังสามารถคำนวณโดยการวัด $[H^+]$ ในสารละลายของเกลือของกรดอ่อนหรือเบสอ่อน

ตัวอย่างที่ 10.10

ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์กัลวานิก



มีค่าเท่ากับ $+0.480 \text{ V}$ และมีขั้วคาโทดเป็นขั้วแคโทด จงคำนวณหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อน, HA

วิธีทำ

emf ของเซลล์มีค่าเท่ากับ

$$E_{\text{cell}} = +0.480 = E_c - E_a = E_{Hg_2Cl_2, Hg} - E_{H^+, H_2} = +0.480$$

$$E_{H^+, H_2} = +0.280 - 0.480 = 0.200 \text{ V}$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} E_{H^+, H_2} &= -2.00 = E_{H^+, H_2} - (0.05916/2) \log 1.00 / [H^+]^2 \\ &= 0.000 + 0.05916 \log [H^+] \end{aligned}$$

$$\log [H^+] = -0.200/0.05916 = -3.381$$

$$[H^+] = 4.16 \times 10^{-4} \text{ M}$$

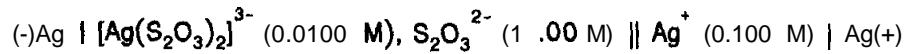
$$\begin{aligned}
 \text{ดังนั้น} \quad [A^-] &= [H^+] = 4.16 \times 10^{-4} \text{ M} \\
 [HA] &= (0.001 - 4.16 \times 10^{-4} \text{ M}) \\
 K_{HA} &= \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{(4.16 \times 10^{-4})^2}{(0.001 - 0.00416)} \\
 &= 1.74 \times 10^{-6}
 \end{aligned}$$

10.5.1.3. หาค่าคงที่ของความไม่เสถียรของสารเชิงซ้อน

ในการหาค่าคงที่ของความไม่เสถียร (k_{inst}) ของไอออนเชิงซ้อน $[ML_n]^{a-nb}$ เซลล์กัลวานิกจะถูกทำขึ้นมา ค่า emf จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในสารเชิงซ้อน (M^{n+}) จากการวัดค่า emf จะคำนวณความเข้มข้นของ M^{n+} ไอออนได้ และจากค่านี้ และทราบความเข้มข้นของไอออนเชิงซ้อนและของรีเอเจนต์เชิงซ้อน, L จะคำนวณค่าคงที่ของความไม่เสถียรของไอออนเชิงซ้อนได้

ตัวอย่างที่ 10.11

ค่า emf ของเซลล์กัลวานิก

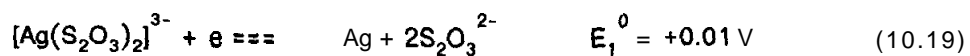


มีค่าเท่า +0.828 V จงคำนวณค่า k_{inst} ของไอออนเชิงซ้อน $[Ag((S_2O_3)_2)]^{3-}$

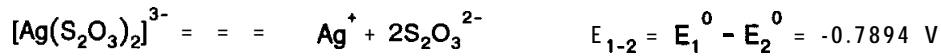
วิธีทำ

วิธีที่ 1

จากตารางค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานภาคผนวก C เราจะได้



สมการ 10.19 - 10.20 จะได้



$$E_{1-2} = -0.05916 \log \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}$$

$$= E_{1-2} - 0.05916 \log 0.05916 \log K_{\text{inst}}$$

ที่สภาวะสมดุล $E_{1-2} = 0$ ดังนั้น

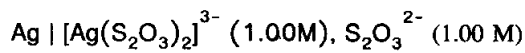
$$0 = -0.7894 - 0.05916 \log K_{\text{inst}}$$

$$\log K_{\text{inst}} = 0.7894/0.05916 = -13.34$$

$$K_{\text{inst}} = 10^{-13.34} = 4.5 \times 10^{-14}$$

วิธีที่ 2

การประยุกต์สมการเนินสท์กับครึ่งเซลล์



เราจะได้

$$E = +0.01 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.05916 \log [\text{Ag}^+]$$

$$= +0.7994 + 0.05916 \log \frac{K_{\text{inst}} [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

$$= +0.7994 + 0.05916 \log$$

ดังนั้น

$$\log K_{\text{inst}} = (+0.01 - 0.7994)/0.05916)$$

$$= -13.34$$

$$K_{\text{inst}} = 4.5 \times 10^{-14}$$

10.5.2. การคำนวณเกี่ยวกับความเข้มข้นในระบบรีดอกซ์ที่สภาวะสมดุล

การคำนวณหาความเข้มข้นของสปีชีส์ต่างๆ ในระบบรีดอกซ์ที่สภาวะสมดุล คือการใช้ค่าคงที่สมดุลที่ได้จากศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ในลักษณะเดียวกับที่ได้ศึกษามาแล้วในส่วนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยากรด-เบส, ปฏิกิริยาการเกิดตะกอน และปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อน

ตัวอย่างที่ 10.12

จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Ce^{3+} , Ce^{4+} , Fe^{2+} และ Fe^{3+} ไอออนที่สภาวะสมดุลในของผสมที่ได้มาจากการผสม Ce(IV) Sulfate เข้มข้น 0.0100 M จำนวน 25 mL ลงใน Fe(II) Sulfate จำนวน 50.0 mL ทั้งสองอยู่ในสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 1.00 M

วิธีทำ

หลังจากผสมกัน ในสารละลายประกอบด้วย

$$\text{Ce}^{4+} = (25.0 \text{ mL})(0.0100 \text{ mmol/mL}) = 0.250 \text{ mmol}$$

$$\text{Fe}^{2+} = (50.0 \text{ mL})(0.0100 \text{ mmol/mL}) = 0.500 \text{ mmol}$$

และเกิดปฏิกิริยาดังนี้



$$K = 10^{16.903 \times (1.44 - 0.674)} = 8.9 \times 10^{12} \quad (10.21)$$

K มีค่ามากแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยา (10.21) เกิดได้ดี

ในทางปฏิบัติ จะมี Fe^{3+} เกิดขึ้น 0.250 mmol และ Fe^{2+} เหลืออยู่ 0.250 mmol

ดังนั้น หลังจากปล่อยให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล จะได้

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.250 \text{ mmol}/75.0 \text{ ml} = 0.00333 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] = 0.250 \text{ mmol}/75.0 \text{ ml} = 0.00333 \text{ M}$$

แทนค่าเหล่านี้ลงในสมการของค่าคงที่สมดุล

$$K = 8.9 \times 10^{12} = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= \frac{(0.00333)^2}{[\text{Ce}^{4+}](0.00333)}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = 3.75 \times 10^{-16} \text{ M}$$

ตัวอย่างที่ 10.13

เมื่อเติมโลหะอลูมิเนียมมากเกินพอลงในสารละลาย Cu^{2+} เข้มข้น 0.200 M จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Cu^{2+} ไอออนที่สภาวะสมดุล

วิธีทำ

เราจะได้สมการ



ค่าคงที่สมดุลมีค่าเท่ากับ

$$K = 10^{16.903 \times 6 \times (0.337 (-1.66))} = 3.4 \times 10^{202}$$

จากค่า K ซึ่งมีค่ามาก สมการที่ (10.22) เกิดได้ดี ดังนั้นที่สภาวะสมดุลเราจะได้

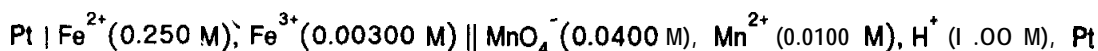
$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{2}{3}(0.200 - [\text{Cu}^{2+}]) \approx 0.1333 \text{ M}$$

$$3.4 \times 10^{202} = \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}]^3} = \frac{(0.1333)^2}{[\text{Cu}^{2+}]^3}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 8.1 \times 10^{-69} \text{ M}$$

ตัวอย่างที่ 10.14

จากเซลล์กัลวานิก



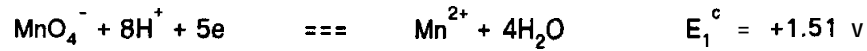
ประกอบด้วยสารละลาย 2 ชนิดมีปริมาตรเท่ากันใน 2 ครึ่งเซลล์ จงคำนวณ

- 1) แรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ (emf)
- 2) ศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์และความเข้มข้นของไอออนต่างๆ ที่สภาวะสมดุล

วิธีทำ

- 1) แรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ (emf)

สมการของปฏิกิริยาของครึ่งเซลล์และค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานคือ



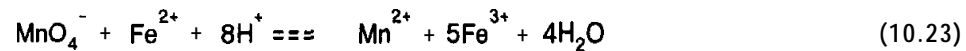
ค่า emf ของเซลล์มีค่าเท่ากับ

$$E_1 = +0.51 - (0.05916/6) \log (0.0100)/(0.0400)(1.00)^8 = +1.517 \text{ V}$$

$$E_2 = +0.771 - 0.05916 \log (0.250)/(0.00300) = +0.6574 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = E_1 - E_2 = +1.517 - 0.6574 = +0.860 \text{ V}$$

- 2) ค่าคงที่สมดุลสำหรับปฏิกิริยาของเซลล์



$$K = 10^{16.903 \times 5 \times (1.51 - 0.771)} = 2.9 \times 10^{62}$$

จากค่า K ซึ่งมีค่ามากๆ แสดงว่าปฏิกิริยา (10.23) เกิดได้ดีมาก

ในตอนเริ่มต้น Fe^{2+} มีค่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับ MnO_4^- ดังนั้น $[\text{MnO}_4^-]$ จะลดลงในระหว่างปฏิกิริยาใน

ทางปฏิบัติคือ 0.0400 M และ $[\text{Fe}^{2+}]$ จะลดลงเท่ากับ $5 \times 0.0400 = 0.200 \text{ M}$ และ $[\text{H}^+]$ จะลดลง

$8 \times 0.0400 = 0.320 \text{ M}$ ในขณะที่ $[\text{Fe}^{3+}]$ จะเพิ่มขึ้น 0.200 M และ $[\text{Mn}^{2+}]$ จะเพิ่มขึ้น 0.0400 M

ดังนั้นที่สภาวะสมดุล ความเข้มข้นของไอออนต่างๆ คือ

$$\begin{array}{lll} [\text{MnO}_4^-] & = & x \\ [\text{Fe}^{2+}] & \approx 0.250 - 0.200 & = 0.050 \text{ M} \\ [\text{H}^+] & \approx 1.00 - 0.320 & = 0.68 \text{ M} \\ [\text{Mn}^{2+}] & \approx 0.0100 + 0.0400 & = 0.0500 \text{ M} \end{array}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] \approx 0.00300 + 0.200 = 0.203 \text{ M}$$

ที่สภาวะสมดุล ศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ซ้ายมือมีค่าเท่ากับ

$$\begin{aligned} E_1' &= +0.771 - 0.05916 \log [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] \\ &= +0.771 - 0.05916 \log (0.050)/(0.203) = +0.807 \text{ v} \end{aligned}$$

ซึ่งจะค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ขวามือ (ที่สภาวะสมดุล $E_1' - E_2' = 0$)

แทนค่าความเข้มข้นต่าง ๆ เหล่านี้ ในสมการแสดงค่าคงที่สมดุล เราจะได้

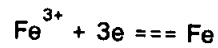
$$\begin{aligned} K &= 2.9 \times 10^{62} = [\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5 / [\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{H}^+]^8 \\ &= (0.0500)(0.202)^5 / x(0.05)^5 (0.68)^8 \\ x &= [\text{MnO}_4^-] = 4.2 \times 10^{-60} \text{ M} \end{aligned}$$

10.5.3. การคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยา

ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยา (E^0) ของครึ่งปฏิกิริยาที่ไม่ทราบ สามารถหาได้จากการรวมครึ่งปฏิกิริยาที่ทราบค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานจำนวนสองปฏิกิริยาหรือมากกว่า ซึ่งผลรวมทำให้ได้รับครึ่งปฏิกิริยาที่ต้องการ เราทำการคูณค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยา ที่ทราบค่าศักย์ไฟฟ้าด้วยจำนวนอิเล็กตรอนของมัน แล้วทำการหารผลรวมทางพีชคณิตของผลิตภัณฑ์ด้วยจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในครึ่งปฏิกิริยาที่ไม่ทราบ ผลนี้มาจากความจริงที่ว่าพลังงานเสรีของกิบบี (Gibbs free energy) ของปฏิกิริยาเป็นผลรวม นั่นคือ $\Delta G_{\text{unk}}^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \dots + \Delta G_n^0$ เมื่อ $\Delta G^0 = -nFE^0$ เราสามารถเขียนได้ดังนี้

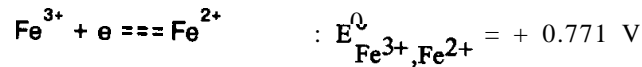
$$\begin{aligned} -n_{\text{unk}}FE_{\text{unk}}^0 &= -n_1FE_1^0 - n_2FE_2^0 - \dots - n_nF \\ \text{และ} \quad E &= (n_1E_1^0 + n_2E_2^0 + \dots + n_nE_n^0) / n_{\text{unk}} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 10.16

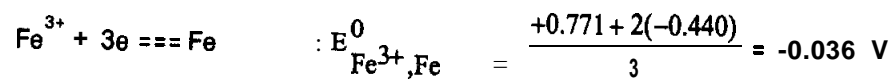
จงคำนวณค่า E^0 ของครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้

วิธีทำ

ครึ่งปฏิกิริยาจากใจหายได้จากผลรวมของ 2 ครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้

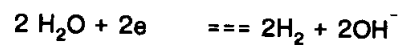


ดังนั้นเราจะได้



ตัวอย่างที่ 10.17

จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้

กำหนดให้ $E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 = 0.00 \text{ V}$ และ $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$

วิธีทำ

สำหรับครึ่งปฏิกิริยา $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$ จะได้

$$E = E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \quad (10.24)$$

$$\text{และ } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad (10.25)$$

รวมสมการ (10.24) และ (10.25) เราจะได้

$$E = E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{K_w} \quad (10.26)$$

หรือ
$$E = (E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 + 0.05916 \log K_w) \frac{0.059}{2} \log P_{\text{H}_2} [\text{OH}^-]^2 \quad (10.27)$$

ค่าศักย์ไฟฟ้า E ในสมการที่ (10.27) สอดคล้องกับของครึ่งปฏิกิริยา $2 \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

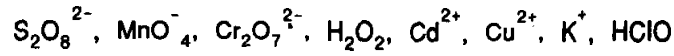
และสำหรับเทอม $(E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 + 0.05916 \log K_w)$ สอดคล้องกับค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของครึ่ง

ปฏิกิริยานี้, $E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0$ ดังนั้นเราจะได้

$$E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 = 0.000 + 0.05916 \log (1.00 \times 10^{-14}) = -0.828 \text{ V}$$

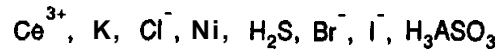
คำถามเพิ่มเติมท้ายบท

10.1. จงเรียงลำดับตามความแรงในการออกซิไดส์จากมากไปหาน้อยของสารต่อไปนี้



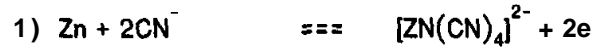
ตอบ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{MnO}_4^-, \text{HClO}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{K}^+$

10.2. จงเรียงลำดับตามความแรงในการรีดิวส์จากมากไปหาน้อยของสารต่อไปนี้



ตอบ $\text{Ce}^{3+}, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{H}_3\text{AsO}_3, \text{I}^-, \text{H}_2\text{S}, \text{Ni}, \text{K}$

10.3. จงเขียนสมการเนินสท์ สำหรับแต่ละครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้



ตอบ 1) $E = E^0_{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}, \text{Zn}} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{CN}^-]^4}{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]}$

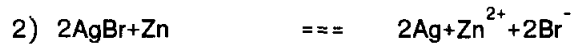
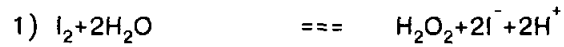
2) $E = E^0_{\text{PbO}_2, \text{Pb}} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]^4}$

3) $E = E^0_{\text{CuBr}, \text{Cu}} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]^4}$

4) $E = E^0_{\text{CdS}, \text{Cd}} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{[\text{H}^+]^2}$

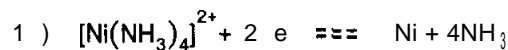
$$5) E = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} - \frac{0.05916}{2} \log[\text{Cl}^-]^2$$

10.4. จากข้อมูลที่กำหนดให้ตารางแสดงค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (ภาคผนวก C) ซึ่งให้จนถึงทิศทางการที่ปฏิกิริยาต่อไปนี้จะดำเนินไป กำหนดให้แอกติวิตีของสารทุกตัวมีค่า 1.00 M



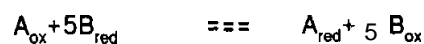
- ม. ๒. 1) $E^0(\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) = +1.77 \gg 0.5355 = E^0(\text{I}_2, \text{I}^-)$ ปฏิกิริยาดำเนินจากขวาไปซ้าย
 2) $E^0(\text{AgBr}, \text{Ag}) = +0.095 \gg -0.763 = E^0(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn})$ ปฏิกิริยาดำเนินจากซ้ายไปขวา
 3) $E^0(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = +0.7994 \gg -0.255 = E^0(\text{V}^{3+}, \text{V}^{2+})$ ปฏิกิริยาดำเนินจากขวาไปซ้าย+Ag

10.5. จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสำหรับครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้



ตอบ 1) -0.487 V 2) -1.56 V

10.6. ในปฏิกิริยา



เลขออกซิเดชันของ B เพิ่มขึ้น 1 จงคำนวณหาค่าความแตกต่างที่มีค่าน้อยที่สุดระหว่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน $E^0_A - E^0_B$ ที่ทำให้ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ (99.9 %)

ตอบ 0.213 V

10.7. กำหนดให้ $E^0_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = +0.7994$ V และ $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$ จงคำนวณหา $E^0_{\text{AgI}, \text{Ag}}$

ตอบ -0.151 v

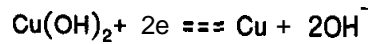
10.8. กำหนดให้ $E^0_{\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}} = -0.126$ V และ $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) = 1.3 \times 10^{-8}$ จงคำนวณหา $E^0_{\text{PbSO}_4, \text{Pb}}$

ตอบ -0.359 v

10.9. กำหนดให้ $E'_{Ag^+, Ag} = 0.7994$ V และ $K_{sp}(Ag_2S) = 1.3 \times 10^{-50}$ จงคำนวณค่า E' สำหรับ
ครึ่งปฏิกิริยา $Ag_2S + 2e \rightleftharpoons 2Ag + S^{2-}$

m u -0.680 v

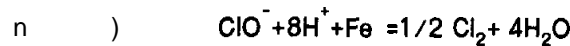
10.10. จงคำนวณศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานสำหรับครึ่งปฏิกิริยา



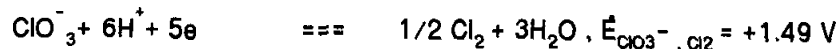
จาก K_{sp} ของ $Cu(OH)_2 = 1.6 \times 10^{-19}$ และ $F'_{Cu^{2+}, Cu} = +0.337$ V

ตอบ -0.219 c

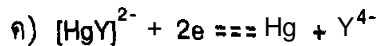
10.11. จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานสำหรับครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้



จากศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานสำหรับครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้



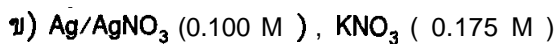
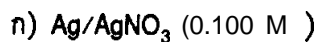
ข) $[(CH_3COO)_2Hg] + 2e \rightleftharpoons Hg + 2CH_3COO^-$, กำหนดให้ค่าคงที่ของความไม่เสถียรของสารเชิงซ้อน $[(CH_3COO)_2Hg]$ คือ 4.0×10^{-9}



เมื่อ Y^{4-} คือแอนไอออนของเอทิลีนไดอะมีนเตตระอะซิติกแอซิด (EDTA) กำหนดให้ค่าคงที่การรวมตัวของไอออนเชิงซ้อน $(HgY)^{2-}$ to 6.3×10^{21}

ตอบ n) +1.40 V ข) +0.606 V ค) 0.209 V

10.12. จงคำนวณศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ต่อไปนี้ โดยใช้ค่าแอกติวิตี



ตอบ ก) + 0.7330 V ข) 0.7298 V

10.13. จงคำนวณหาปริมาณ (กรัม) ของ CrCl_3 ต่อลิตร ซึ่งต้องเติมลงในครึ่งเซลล์ที่ประกอบด้วยสารละลาย $0.200 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 1.00 \text{ M HCl}$ แล้วทำให้ศักย์ไฟฟ้ามีค่าเป็น $+ 1.14 \text{ V}$

ตอบ 0.206 g

10.14. จงคำนวณศักย์ของขั้วไฟฟ้าของขั้วเงินที่จุ่มอยู่ใน

n) สารละลาย 0.00500 M KI ซึ่งอิ่มตัวอยู่ใน AgI

ข) ในสารละลายที่ได้จากการผสม 0.0500 M KI จำนวน 50.0 mL และ 0.0800 M AgNO_3 จำนวน 50.0 mL

ค) ในสารละลายที่ได้จากการผสม 0.0500 M AgNO_3 เข้มข้น 0.001 M จำนวน 50.0 mL และ 0.0800 M KI จำนวน 50.0 mL

ง) ในสารละลายที่มี $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ และ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ เข้มข้น 1.00 M

ตอบ n) -0.015 V

ข) $+0.6942 \text{ V}$

ค) -0.046 V

ง) -0.14 V

10.15. จงคำนวณค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้าของขั้วแพลทินัมที่จุ่มอยู่ในสารละลาย

n) ที่เตรียมจากการผสม 0.100 M Ce^{4+} จำนวน 25.0 mL กับ 0.100 M Fe^{2+} จำนวน 50.0 mL

ข) ที่เตรียมจากการผสม 0.250 M KI จำนวน 40.0 mL กับ $0.0100 \text{ M H}_2\text{O}_2$ จำนวน 10.0 mL และมี $\text{pH} = 1.50$

ตอบ n) $+0.771 \text{ V}$ ข) $+0.519 \text{ V}$

10.16. จงเปลี่ยนค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าต่อไปนี้เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เทียบกับขั้วไฟฟ้า saturated calomel

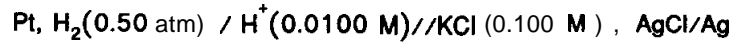
n) $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}, E^\circ = -0.763 \text{ V}$

ข) $\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}, E^\circ = +1.28 \text{ V (ใน } 1 \text{ M HCl)}$



ตอบ น) - 1.004 v ข) +1.04 v fl) - 0.377 v

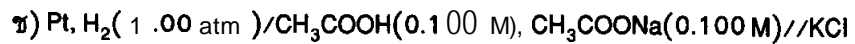
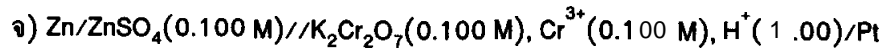
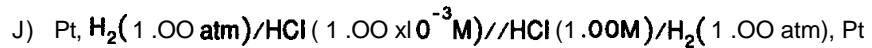
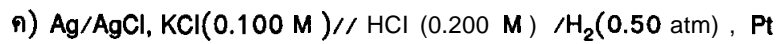
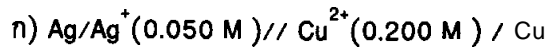
10.17. จงคำนวณค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้า (emf) ของเซลล์กัลวานิก



และค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง และให้ค่าสภาพขั้วของขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้ว

ตอบ +0.391 V, $K = 3.31 \times 10^7$, Ag เป็นขั้วบวก และ Pt เป็นขั้วลบ

10.1 8. จงคำนวณค่าความต่างศักย์ของเซลล์ต่อไปนี้

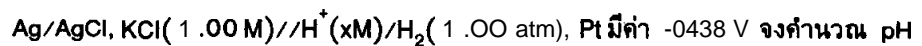


ตอบ

ก) -0.406 V ข) + 0.540 V ค) -0.314 V จ) +0.177 V ฉ) + 2.13 V ณ) +0.233 V

ข) + 0.522 v

10.19. แรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์



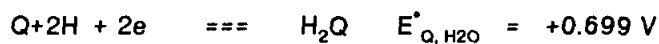
มีค่า -0.438 V จงคำนวณ pH

ของสารละลายที่ไม่ทราบค่านี้

ตอบ 3.64

10.20. ในสารละลายอิ่มตัวของควินไฮโดรอนซึ่งมีสูตรของสารประกอบควินโนนและไฮโดรควินโน คือ Q.

H_2Q มีครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้



จงคำนวณแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์



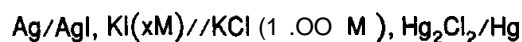
ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ pH สำหรับค่า pH ที่เป็นเลขจำนวนเต็มที่อยู่ระหว่าง 0 ถึง 8 (ที่ pH มีค่าสูง ๆ

ขั้วควินไฮโดรอนไม่ทำงาน)

ตอบ

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8
E, V	+0.458	+0.399	+0.340	+0.281	+0.221	+0.162	+0.103	+0.044	-0.015

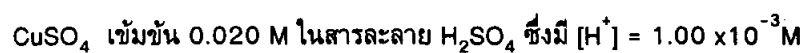
10.21. จงหาความเข้มข้นของ I^- ไอออนที่ทำให้ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์



กลายเป็นศูนย์

ตอบ $5.18 \times 10^{-8} \text{ M}$

10.22. จงคำนวณค่าความต่างศักย์ที่ต้องการให้เกิดการเริ่มเกาะติดของทองแดงที่ขั้วไฟฟ้าจากสารละลาย



ตอบ $E > +0.765 \text{ V}$

10.23. สำหรับเซลล์ $Zn/Zn^{2+} (0.200 \text{ M}) / Cu^{2+} (0.0200 \text{ M}) / Cu$

จงหาค่าต่าง ๆ ต่อไปนี้

ก) แรงเคลื่อนไฟฟ้า (emf) ของเซลล์

ข) สภาพขั้วของขั้วไฟฟ้า

ค) ทิศทางของปฏิกิริยาในเซลล์ที่ดำเนินไปได้เอง

ง) ศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่สภาวะสมดุล

ตอบ ก) 1.070 V ข) Cu เป็นขั้วบวก Zn เป็นขั้วลบ ค) $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$ ง) -0.782 V

10.24. ก) จงคำนวณแรงเคลื่อนไฟฟ้าของแกลวานิกเซลล์

(-) Pt, $H_2(1.00 \text{ atm})/H^+(1.00 \text{ M})//Ag^+(0.100 \text{ M})/Ag(+)$

ข) ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าจะเป็นอย่างไร ถ้าเติมแอมโมเนียลงในครึ่งเซลล์ของเงิน

ตอบ ก) + 0.740 v ข) + 0.431 v

10.25. ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของแกลวานิกเซลล์

(-) $Ag/Ag^+(0.0100 \text{ M}) // AgNO_3(xM)/Ag(+)$

มีค่า + 0.0784V จงคำนวณค่าโมลาริตีของ $AgNO_3$

ตอบ 0.212 M

10.26. จากแกลวานิกเซลล์ที่กำหนดให้คือ

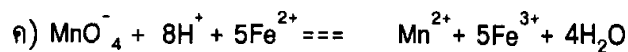
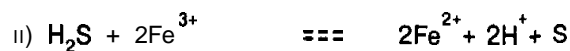
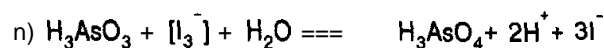
$Pt/Fe^{3+}(0.100 \text{ M}), Fe^{2+}(0.0100 \text{ M})//MnO_4^-(0.0100 \text{ M}), Mn^{2+}(0.00100 \text{ M}), H^+(1.00M)/Pt$

ประกอบด้วยสารละลายใน 2 ครึ่งเซลล์มีปริมาตรเท่ากัน จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของแต่ละครึ่ง

เซลล์ และค่าความต่างศักย์ของเซลล์ ก่อนเกิดปฏิกิริยาและที่สภาวะสมดุล

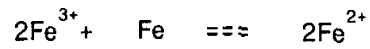
ตอบ $E_1 = +1.52 \text{ V}$, $E_2 = +0.712 \text{ V}$, $E_{\text{cell}} = +0.81 \text{ V}$, ที่สมดุล $E_{\text{cell}} = 0 \text{ V}$

10.27. จงคำนวณค่าคงที่สมดุลสำหรับปฏิกิริยาซึ่งแทนด้วยสมการต่อไปนี้



ตอบ ก) 0.167 ข) 2.0×10^{21} ง) 3×10^{62} จ) 4.2×10^{13} ฉ) 4.4×10^{40}

10.28. จงคำนวณค่าคงที่สมดุลสำหรับปฏิกิริยา



จากศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้



ตอบ 8.7×10^{40}

10.29. โดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานในตาราง (ภาคผนวก C)

จงคำนวณค่าคงที่สมดุลสำหรับปฏิกิริยา



ตอบ 5×10^{56}

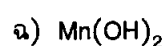
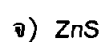
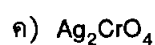
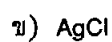
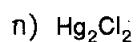
10.30. โดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานในตาราง (ภาคผนวก C)

จงคำนวณผลคูณของไอออนของน้ำ, K_w

ตอบ 1.0×10^{-14}

10.31. โดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานในตาราง (ภาคผนวก C)

จงคำนวณผลคูณการละลายของสารประกอบต่อไปนี้

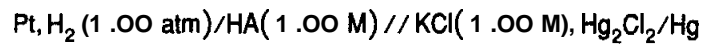


ตอบ n) 2.4×10^{-18} ข) 1.8×10^{-10} ค) 1.1×10^{-12}
ง) 1.2×10^{-12} o) 1.3×10^{-23} a) 3.1×10^{-13}

10.31. จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่กำหนดให้ของ $E_{\text{AsI}, \text{Ag}}$ คือ -0.150 V จงคำนวณค่าผลคูณการละลายของ AgI

ตอบ 8.6×10^{-17}

10.32. ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของแกลวานิกเซลล์



มีค่าเท่ากับ $+0.420 \text{ V}$ เมื่อใช้ขั้ว Calomel เป็นขั้วแคโทด จงคำนวณค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อน, HA

ตอบ 1.9×10^{-5}

10.33. ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของแกลวานิกเซลล์



มีค่าเท่ากับ $+0.582 \text{ V}$ จงคำนวณค่าคงที่การแตกตัวของแอมโมเนีย

ตอบ 1.6×10^{-5}

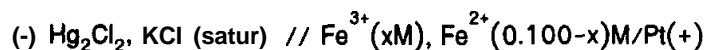
10.34. จงใช้ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน $E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}$ และ $E_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- , \text{Ag}}$ จงคำนวณค่าคงที่ไม่เสถียรของสารเชิงซ้อน $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

ตอบ 1.8×10^{-19}

10.35. สารละลาย $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ เข้มข้น 0.03333 M จำนวน 25.0 mL ผสมกับสารละลาย Fe^{2+} เข้มข้น 0.2000 M จำนวน 25.0 mL ถ้า $(\text{H}^+) = 9.00 \text{ M}$ ที่สภาวะสมดุล จงคำนวณหาความเข้มข้นของไอออนอื่น ๆ หลังจากเข้าสู่สมดุล

ตอบ $9.0 \times 10^{-11} \text{ M}$

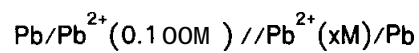
10.36. แรงเคลื่อนไฟฟ้าของแกลวานิกเซลล์



มีค่าเท่ากับ $+0.412\text{ V}$ จงคำนวณปริมาณเป็นร้อยละของ Fe^{2+} ที่ถูกออกซิไดส์เป็น Fe^{3+}

ตอบ 1.00 %

10.37. แรงเคลื่อนไฟฟ้าของแกลวานิกเซลล์



มีค่าเท่ากับ $+0.0089\text{ V}$ จงคำนวณหาค่าของ x

ตอบ 0.200 M