

หน่วยที่ 5 วิธีวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

บทเรียน 5.1 หลักการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

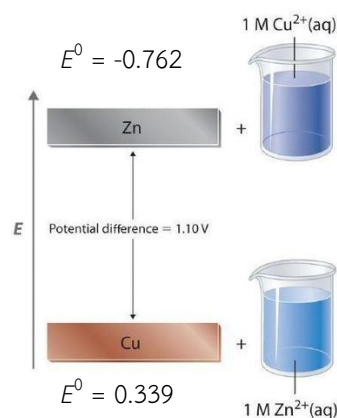
จุดประสงค์การสอน

1. คำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี
2. บอกขั้วไฟฟ้า
3. ปฏิบัติการเซลล์ไฟฟ้าเคมี

5.1.1 ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี

1) ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ คือ แรงเคลื่อนไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์กัลวานิกอันเนื่องมาจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างครึ่งเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ การวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า ค่าที่วัดได้จะเป็นค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าทั้งสองเซลล์ เปรียบเทียบอย่างง่ายการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเปรียบเสมือนการไหลของน้ำจากน้ำตก น้ำจะไหลได้ก็เนื่องจากมีความแตกต่างระหว่างระดับที่มีพลังงานศักย์สูงและที่พลังงานศักย์ต่ำกว่า ในทำนองเดียวกันการไหลของอิเล็กตรอนในเซลล์กัลวานิกจะไหลจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด เนื่องจากพลังงานศักย์ของขั้วแอโนดมีค่าสูงกว่าขั้วแคโทด จึงทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force; emf) ไปยังวงจรภายนอก โดยค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เขียนแทนด้วย E^0_{cell} ซึ่งอาจเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (cell potential)



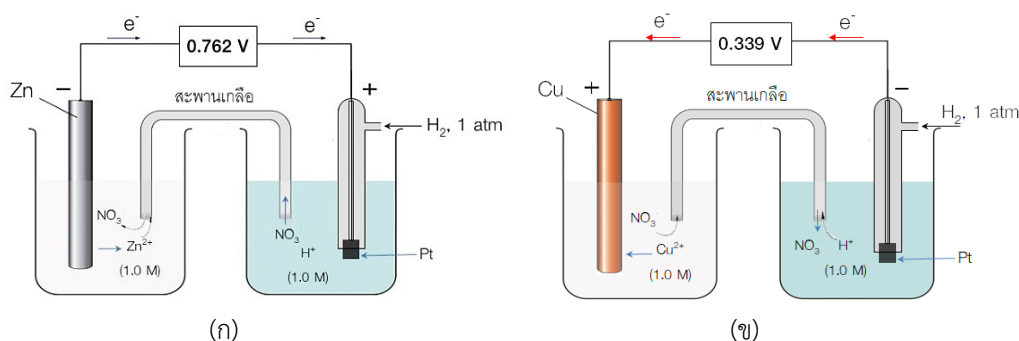
ภาพที่ 5.1 ความต่างศักย์ไฟฟ้าในเซลล์กัลวานิกของ Zn/Cu. ที่มาจาก *Chemistry: The Central Science*. by T.E., Brown, et al., 2015. Pearson.

จากภาพที่ 5.1 จากค่า E^0 โลหะ Cu เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่าโลหะ Zn จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ส่วนโลหะ Zn จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าของโลหะ Zn ในสารละลาย Cu^{2+} มีค่ามากกว่าของโลหะ Cu ในสารละลาย Zn^{2+} โดยความต่างศักย์จะเท่ากับ 1.10 V แต่ถ้าเปลี่ยนโลหะ Cu เป็นโลหะ Co ($E^0 = -0.282 \text{ V}$) และสารละลายในปฏิกิริยารีดักชันเป็น Co^{2+} จะพบว่าความต่างศักย์จะเท่ากับ 0.51 V ดังนั้น ความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้ว Co และ Zn เท่ากับ 0.59 V

ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่เป็นบวก (>0) เป็นค่าที่บ่งบอกถึงขั้วไฟฟ้านั้น สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีแล้วอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังวงจรภายนอก ปฏิกิริยาเคมีภายในเซลล์เกิดขึ้นได้เอง โดยอิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแอโนดไปยังแคโทด แต่ถ้าตรงกันข้าม ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่เป็นลบ ปฏิกิริยาเคมีภายในเซลล์เกิดขึ้นได้เองไม่ได้

โดยปกติไม่สามารถวัดความสามารถของขั้วไฟฟ้าในครึ่งเซลล์ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันได้โดยตรง จะต้องใช้ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน (SHE) มาใช้เปรียบเทียบ ดังนั้น เมื่อต้องการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใด ๆ จะทำได้โดยนำขั้วไฟฟ้านั้นต่อกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะเป็นศักย์ไฟฟ้าของเซลล์นั้น ๆ ซึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ กำหนดเป็นที่ยอมรับระดับสากลให้ใช้สัญลักษณ์ E^0_{cell} ซึ่งเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ที่อยู่ในภาวะมาตรฐาน คือขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนเท่ากับ 1.0 mol/L ที่อุณหภูมิ 25°C ถ้าสารมีสถานะเป็นแก๊สกำหนดให้ความดันเท่ากับ 1 atm

พิจารณาเซลล์กัลวานิกภาพที่ 5.2 แสดงเซลล์กัลวานิกของขั้วไฟฟ้า Zn และ Cu



ภาพที่ 5.2 เซลล์กัลวานิก (ก) ขั้วไฟฟ้า SHE ต่อกับขั้ว Zn/Zn^{2+} และ (ข) ขั้วไฟฟ้า SHE ต่อกับขั้ว Cu/Cu^{2+}

เซลล์กัลวานิกตามภาพที่ 5.2 เมื่อต่อขั้วไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ที่ต้องการหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานกับขั้วไฟฟ้า SHE คำนวณหาศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ ได้ดังนี้

$$E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} \quad \dots\dots(5.1)$$

พิจารณาภาพที่ 5.2(ก) เมื่อต่อครึ่งเซลล์ Zn/Zn^{2+} กับขั้วไฟฟ้า SHE พบว่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เท่ากับ 0.762 V แสดงว่าขั้ว Zn/Zn^{2+} เป็นขั้วแอโนด (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน) และขั้วไฟฟ้า SHE เป็นขั้วแคโทด (เกิดปฏิกิริยารีดักชัน) คำนวณ E^0_{cell} จากสมการ (5.1)

$$0.762 = 0.00 - E^0_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$

$$E^0_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0.762 \text{ V}$$

ดังนั้น ครึ่งปฏิกิริยารีดักชันของ $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.762 V แต่โดยทั่วไป การเขียนปฏิกิริยาจะเขียนในรูปรีดักชัน ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริงจะเกิดตรงกันข้ามก็ตาม เนื่องจากการระบุศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ใด ๆ จะเป็นปฏิกิริยารีดักชันเสมอ



จากค่า E^0 แสดงว่า Zn^{2+} เป็นตัวออกซิไดส์ที่อ่อนกว่า H^+ (เนื่องจากมีค่า E^0 น้อยกว่า 0) แต่ถ้าเปลี่ยนขั้วไฟฟ้าเป็นขั้ว $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ ดังภาพที่ 5.2(ข) พบว่าวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้เท่ากับ 0.339 V แต่ทิศทางการไหลของอิเล็กตรอนจะตรงกันข้ามกับขั้ว $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ โดยที่ขั้ว $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ ทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด การคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ จากสมการ (5.1)

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{SHE}}^0$$

$$0.339\text{ V} = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 - 0$$

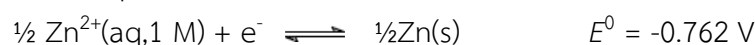
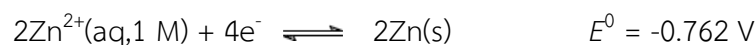
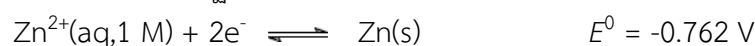
$$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 = 0.339\text{ V}$$

ดังนั้น สมการแสดงค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ เขียนได้ดังนี้



ในกรณีภาพที่ 5.2(ก) ถ้ากลับขั้วโดยให้ $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ เป็นขั้วแคโทด และขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐานเป็นขั้วแอโนด ศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ที่วัดได้จะเป็น 0.762 V ซึ่งคือ ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ นั่นเอง แต่เป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยปกติจะพยายามต่อเซลล์ไฟฟ้าให้วัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าได้เป็นบวก

เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าเป็นการวัดพลังงานศักย์ต่อประจุไฟฟ้า ศักย์ไฟฟารีดักชันมาตรฐานจึงเป็นสมบัติที่ไม่ขึ้นกับปริมาณ (intensive property) ดังนั้น การเปลี่ยนสัมประสิทธิ์ปริมาณสัมพันธ์จึงไม่มีผลต่อค่าศักย์ไฟฟารีดักชันมาตรฐาน เช่น



ตัวอย่าง 5.1 จงหา E^0 ของครึ่งเซลล์ $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1\text{ M})$ เทียบกับ SHE เมื่อต่อขั้ว Cu เป็นขั้วแคโทด กับ SHE เป็นขั้วแอโนด และอ่านค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มาตรฐานได้เท่ากับ 0.339 V

วิธีคิด เขียนแผนภาพเซลล์ $\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{g}, 1\text{ atm}) | \text{H}^+(\text{aq}, 1\text{ M}) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1.0\text{ M}) | \text{Cu(s)}$

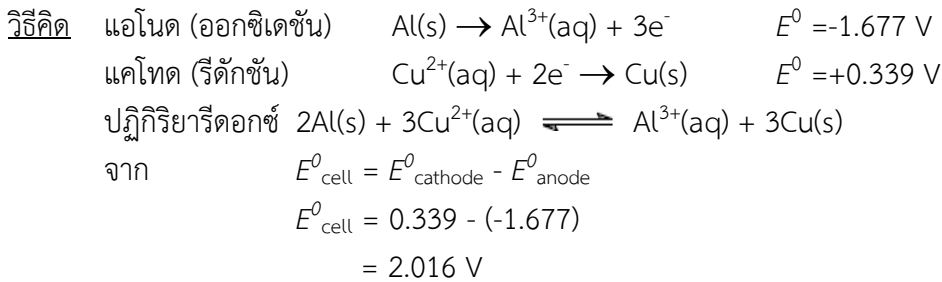
จาก $E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0$

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$$

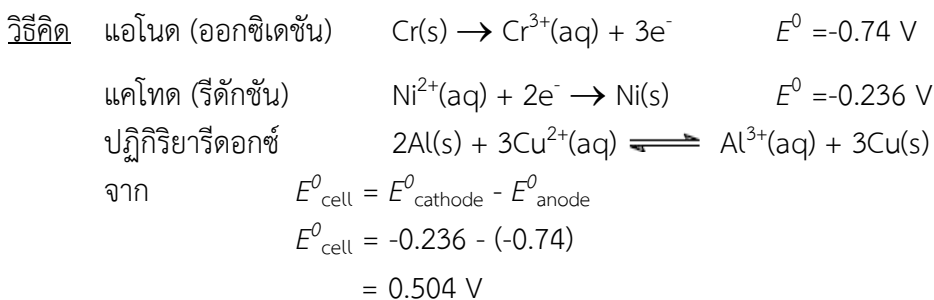
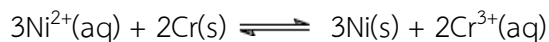
$$0.339 = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 - 0$$

$$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 = 0.339\text{ V}$$

ตัวอย่าง 5.1 จงคำนวณค่า E^0_{cell} จากแผนภาพของเซลล์ $\text{Al(s)} \mid \text{Al}^{3+}(\text{aq}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)}$

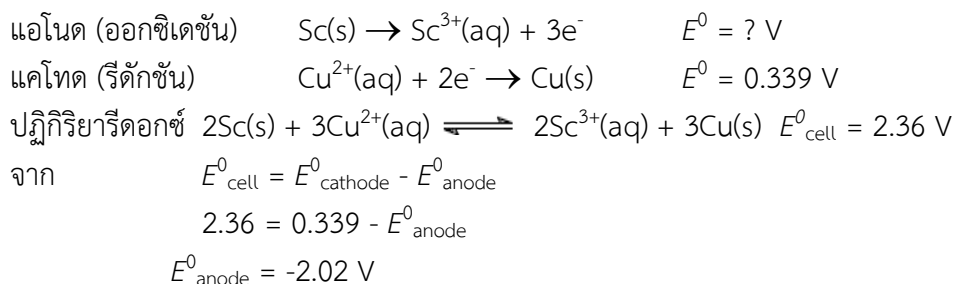


ตัวอย่าง 5.3 จงคำนวณค่า E^0_{cell} จากปฏิกิริยารีดอกซ์

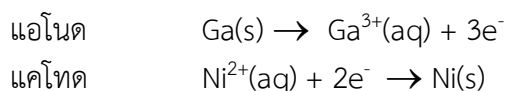


ตัวอย่าง 5.4 เมื่อต่อครึ่งเซลล์ $\text{Sc(s)} \mid \text{Sc}^{3+}(\text{aq}, 1 \text{ M})$ กับครึ่งเซลล์ $\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M})$ ซึ่งและอ่านค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จากโวลต์มิเตอร์ได้เท่ากับ 2.36 V จงคำนวณศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ $\text{Sc(s)} \mid \text{Sc}^{3+}$

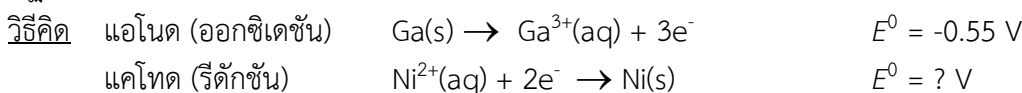
วิธีคิด



ตัวอย่าง 5.5 เซลล์กัลวานิกประกอบด้วยสองปีกเกอร์เชื่อมด้วยสะพานเกลือ โดยปีกเกอร์หนึ่งมีขั้ว Ga จุ่มในสารละลาย GaCl_3 1.00 mol/L และอีกปีกเกอร์หนึ่งมีขั้ว Ni จุ่มในสารละลาย NiCl_2 1.00 mol/L เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าได้เท่ากับ 0.27 V ภายใต้สภาวะมาตรฐาน เมื่อจัดขั้วไฟฟ้าดังนี้



ถ้าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชัน Ga เป็น Ga^{3+} เท่ากับ 0.55 V จงคำนวณศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชัน Ni





จาก $E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}}$

$$0.27 = E^\circ_{\text{cathode}} - (-0.55)$$

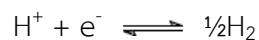
$$E^\circ_{\text{cathode}} = 0.27 - 0.55 = -0.28 \text{ V}$$

ศักย์ไฟฟ้าที่คำนวณได้เป็นศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน แต่โจทย์ถามศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชัน Ni เป็น Ni^{2+} ดังนั้นเครื่องหมายจึงเป็นตรงกันข้ามได้เท่ากับ 0.28 V

2) ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน

ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (standard reduction potential) เขียนแทนด้วย E°_{red} หรือ E° เป็นค่าที่แสดงความสามารถในการรับอิเล็กตรอนของครึ่งเซลล์ โดยเทียบกับขั้วไฟฟ้า SHE การเขียนทิศทางของปฏิกิริยารีดักชันและเครื่องหมายของศักย์ไฟฟ้าอาศัยหลักตามข้อเสนอแนะโดยสหพันธ์เคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์นานาชาติ (IUPAC) ดังนี้

1) เขียนครึ่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของรีดักชัน เช่น



2) เขียนเครื่องหมายของศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก (+) เมื่อสารเป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่า H^+ แต่ถ้า H^+ เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่าต้องเขียนเครื่องหมายของศักย์ไฟฟ้าเป็นลบ (-)

3) ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) เป็นศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้เมื่อสารแต่ละชนิดที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยามีค่าความว่องไวเป็น 1 ถ้าสารที่เข้าทำปฏิกิริยาละลายอยู่ในตัวทำละลายถือว่าความว่องไวของแต่ละไอออนมีค่าเท่ากับค่าความเข้มข้นของสารนั้นเป็น mol/L ถ้าสารตั้งต้นอยู่ในรูปของของแข็ง หรือของเหลวบริสุทธิ์ ถือได้ว่าค่าความว่องไวของแต่ละไอออนเป็น 1 เพราะความเข้มข้นของสารบริสุทธิ์นั้นคงที่และไม่ขึ้นกับปริมาณ

ค่า E° ในตารางที่ 5.1 เป็นค่าที่ได้จากปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ ดังนั้น จึงอาจเรียกว่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐาน (standard half cell potential) ใช้สัญลักษณ์ E° เช่นเดียวกัน ค่า E°

จากตารางที่ 5.1 ยิ่ง E° มีค่าสูงขึ้น ความสามารถในการออกซิไดส์ (หมายถึงครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน) มีมากขึ้น ดังนั้น ตัวออกซิไดส์ที่แรงที่สุดคือ สารในรูปออกซิไดส์ (oxidizing form) ที่อยู่ส่วนบนสุดของตาราง (มีค่า E° สูงสุด) ในขณะที่ตัวรีดิวซ์ที่แรงที่สุด คือ สารในรูปของตัวรีดิวซ์ (reducing form) ที่อยู่ส่วนล่างสุดของตาราง (มีค่า E° ต่ำสุด)

- ถ้ากลับสมการ ค่า E° จะเท่าเดิม แต่เครื่องหมายตรงกันข้าม
- ถ้าคูณสมการด้วยตัวเลขใด ๆ ค่า E° จะเท่าเดิม ไม่เปลี่ยนแปลง
- ค่า E° ยิ่งมาก แสดงว่าสารนั้นยังรับอิเล็กตรอนได้ดีกว่า H^+ หรือความสามารถในการเป็นตัวออกซิไดส์ (แนวโน้มความเป็นตัวออกซิไดส์มากขึ้น) ยิ่งดีขึ้น

- ค่า E° ยิ่งต่ำ แสดงว่าสารนั้นยังให้อิเล็กตรอนได้ดี หรือความสามารถในการเป็นตัวรีดิวซ์ (แนวโน้มความเป็นตัวรีดิวซ์มากขึ้น)

- โดยทั่วไปเมื่อกล่าวถึง E° หากไม่ได้ระบุว่าเป็น E°_{red} หรือ E°_{ox} ให้ถือว่าเป็น E°_{red}

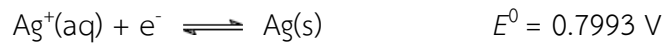
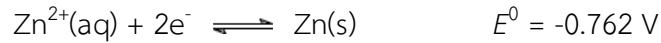
ตารางที่ 5.1 ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐานที่ 25°C ที่ความดัน 1 atm

	ปฏิกิริยาครึ่งเซลล์รีดักชัน	E^0 (V)	
ตัวออกซิไดส์ที่ แรง	$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.890	ตัวรีดิวซ์ ที่อ่อน
	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+1.989	
	$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1.92	
	$H_2O_2(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.77	
	$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1.72	
	$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+1.69	
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.507	
	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+1.50	
	$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.360	
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.36	
	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229	
	$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s)$	+1.18	
	$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.078	
	$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0.908	
	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	+0.852	
	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.7993	
	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771	
	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0.695	
	$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.535	
	$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.518	
	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.339	
	$HgCl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0.268	
	$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0.222	
	$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0.153	
	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0.15	
	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000	
	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	-0.126	
	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	-0.141	
	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-0.236	
	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	-0.282	
	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-0.402	
	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0.44	
	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	-0.74	
	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.762	
	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	-1.182	
	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1.677	
	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-2.360	
	$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2.714	
ตัวออกซิไดส์ที่ อ่อน	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	-2.868	ตัวรีดิวซ์ ที่แรง
	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-2.936	
	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3.040	

หมายเหตุ. ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐานของสารชนิดเดียวในสารละลายกรดต่างชนิดกัน จะแตกต่างกัน (ดูในภาคผนวก)

ประโยชน์ของค่า E^0

1) ใช้เปรียบเทียบความสามารถในการเป็นตัวรีดิวซ์ (ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน) และตัวออกซิไดส์ (ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน) กล่าวคือ สารที่มี E^0 ต่ำกว่า ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน (เป็นตัวรีดิวซ์) ได้ดีกว่าสารที่มี E^0 สูงกว่า หรือ สารที่มี E^0 สูงกว่า ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน (เป็นตัวออกซิไดส์) ได้ดีกว่าสารที่มี E^0 ต่ำกว่า เช่น



พิจารณา $E^0 \text{ Zn}^{2+} < E^0 \text{ Ag}^+$

ดังนั้น Zn เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่า Ag

Ag เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่า Zn

2) ใช้คำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์และครึ่งเซลล์

$$E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}$$

$$= E^0_{\text{ขั้วบวก}} - E^0_{\text{ขั้วลบ}}$$

$$= E^0_{\text{สูง}} - E^0_{\text{ต่ำ}}$$

3) ค่า E^0_{cell} ใช้ทำนายการเกิดได้เองของปฏิกิริยา ดังนี้

$$E^0_{\text{cell}} > 0 \text{ ปฏิกิริยาเกิดได้เอง}$$

$$E^0_{\text{cell}} < 0 \text{ ปฏิกิริยาเกิดเองไม่ได้ (เกิดได้เองในทิศทางตรงข้าม)}$$

$$E^0_{\text{cell}} = 0 \text{ ไม่เกิดปฏิกิริยาสุทธิ ระบบอยู่ในสภาวะสมดุล}$$

ตัวอย่าง 5.6 เมื่อนำครึ่งเซลล์ $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ ต่อกับครึ่งเซลล์ของ $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+$ พบว่าเข็มโวลต์มิเตอร์เบนเข้าหาขั้ว Ag และวัดค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.7993 V จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ Ag

วิธีคิด เมื่อเข็มโวลต์มิเตอร์เบนเข้าหาขั้ว Ag แสดงว่าครึ่งเซลล์ของ $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน (เกิดรีดักชัน) จึงเป็น E^0_{cathode} ส่วนครึ่งเซลล์ของ $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+$ ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน (เกิดออกซิเดชัน) จึงเป็น E^0_{anode}

$$E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}$$

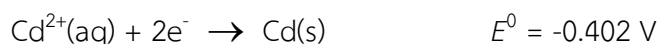
$$0.7993 = E^0_{\text{cathode}} - 0$$

$$\text{ดังนั้น } E^0_{\text{cathode}} = E^0_{\text{Ag}} = 0.7993$$

$$\text{ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยารีดักชัน } \text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} \quad E^0 = 0.7993 \text{ V}$$

ตัวอย่าง 5.7 เซลล์เคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยขั้ว Cd ในสารละลาย $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1.0 mol/L และขั้ว Cr ในสารละลาย $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 1.0 mol/L จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์

วิธีคิด พิจารณา E^0 จากตาราง



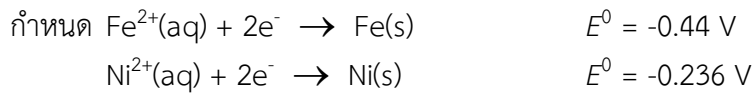
$$\text{จากสมการ } E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^0 = -0.402 - (-0.74)$$

ดังนั้น $E_{\text{cell}}^0 = -0.402 + 0.74$

$$= 0.34 \text{ V}$$

ตัวอย่าง 5.8 เมื่อนำครึ่งเซลล์ของ Fe | Fe²⁺ ต่อเข้ากับ Ni | Ni²⁺ ให้หาค่า E_{cell}^0



วิธีคิด ครึ่งเซลล์ของ Fe | Fe²⁺ มี E^0 ต่ำกว่า ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน (ตัวรีดิวซ์) ได้ดีกว่า แสดงว่าเกิดออกซิเดชัน จึงเป็นขั้วแอโนด ส่วนครึ่งเซลล์ของ Ni | Ni²⁺ เกิดรีดักชัน จึงเป็นขั้วแคโทด

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0$$

$$E_{\text{cell}}^0 = -0.236 - (-0.44)$$

$$E_{\text{cell}}^0 = -0.236 + 0.44$$

$$= 0.20 \text{ V}$$

ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง คือ $\text{Fe}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s})$

3) สมการเนิร์นสต์

ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้าใด ๆ เป็นความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้านั้น ๆ กับขั้วไฟฟ้า SHE ที่เป็นขั้วอ้างอิง เมื่อทั้งตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์มีความว่องไว (activity) เท่ากับ 1 ภายใต้สภาวะมาตรฐาน (standard condition) แต่เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิ หรือความดันในปฏิกิริยา สภาวะดังกล่าวนี้ไม่เป็นสภาวะมาตรฐาน (nonstandard condition) ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใด ๆ สามารถหาได้โดยการทดลองโดยการวัดค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้านั้นกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานที่ทราบศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอน

ในปี ค.ศ.1889 เนิร์นสต์ (Walther Hermann Nernst, ค.ศ. 1864-1941) นักฟิสิกส์และเคมีชาวเยอรมันศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความว่องไวของแต่ละไอออนในภาวะสมดุลกับขั้วไฟฟ้า



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{ox}}]^a}{[A_{\text{red}}]^b} \quad \text{.....(5.3)}$$

เมื่อ E = ศักย์ขั้วไฟฟ้า (V)

E^0 = ศักย์ไฟฟ้ารีดักมาตรฐาน (V)

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

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

n = จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

F = ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96,485 คูลอมบ์ต่อโมลของอิเล็กตรอน)

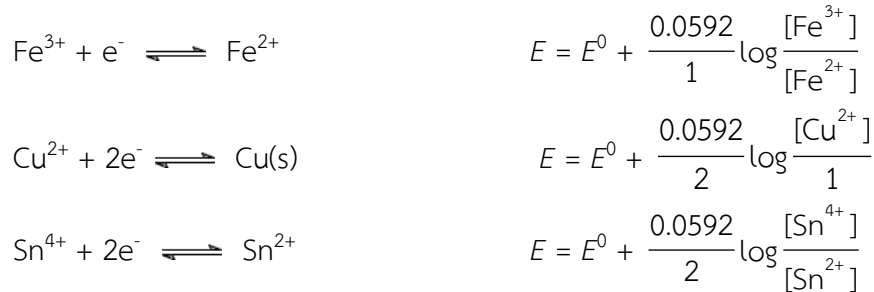
$[A_{\text{ox}}]^a$ = ความเข้มข้นสารที่อยู่ในรูปออกซิไดส์ที่ยกกำลังด้วยตัวเลขสัมประสิทธิ์

$[A_{\text{red}}]^b$ = ความเข้มข้นสารที่อยู่ในรูปรีดิวซ์ที่ยกกำลังด้วยตัวเลขสัมประสิทธิ์

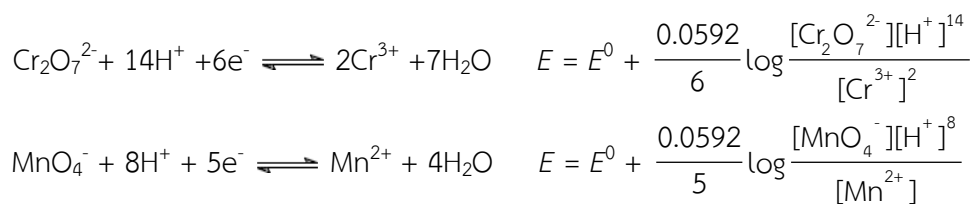
ที่อุณหภูมิ 25°C (298 K) สมการ (5.3) เขียนได้ดังนี้

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[A_{ox}]^a}{[A_{red}]^b} \quad \dots(5.4)$$

จากสมการ (5.4) เราสามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่างกันได้ เช่น



จากตัวอย่างปฏิกิริยาข้างต้น จะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายในปฏิกิริยา นอกจากนี้ในสภาพสารละลายที่เป็นกรดหรือเบส ศักย์ไฟฟ้าจะไม่ได้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ ตัวรีดิวซ์และผลิตภัณฑ์เท่านั้น แต่ยังขึ้นกับค่า pH ของสารละลายด้วย เช่น ปฏิกิริยา



เมื่อพิจารณาจากสมการของเนินสต์ (สมการ 5.4) สามารถบอกได้ว่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์จะเปลี่ยนไป 59.2 mV เมื่อความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องในการเกิดออกซิเดชันหรือรีดักชันที่มีการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอน 1 ตัว เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นไป 10 เท่า แต่ถ้าสารนั้นมีการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอน 2 ตัว ค่าศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนไป 29.6 mV ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของข้อไฟฟ้า Cu ดังสมการ



ค่าศักย์ไฟฟ้า คำนวณได้ดังนี้

$$\begin{aligned} E &= -0.339 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu(s)}]} \\ E &= -0.339 + 0.0296 \log [\text{Cu}^{2+}] \end{aligned}$$

3.1) การคำนวณศักย์ไฟฟ้า

การคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุ่มในสารละลายที่มีความเข้มข้นแตกต่างกันทำได้ โดยอาศัยสมการเนินสต์ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่าง 5.9 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า Pt ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายของ Fe^{3+} และ Fe^{2+} ที่มีความเข้มข้น 0.0100 และ 0.100 mol/L ตามลำดับ (ใน 1.0 mol/L H_2SO_4)

วิธีคิด ครึ่งปฏิกิริยาคือ $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad E^0 = 0.68 \text{ V (1.0 M H}_2\text{SO}_4)$

จากสมการเนินสต์

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = 0.68 + \frac{0.0592}{1} \log \frac{(1.00 \times 10^{-2})}{(1.00 \times 10^{-1})}$$

$$E = 0.62 \text{ V}$$

ตัวอย่าง 5.10 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า Pt ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลาย Sn^{4+} 0.100 mol/L และ Sn^{2+} 0.0100 mol/L

วิธีคิด ครึ่งปฏิกิริยาคือ $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} \quad E^0 = 0.141 \text{ V}$

จากสมการเนินสต์

$$E = E^0_{\text{cell}} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$E = 0.141 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{(1.00 \times 10^{-1})}{(1.00 \times 10^{-2})}$$

$$E = 0.171 \text{ V}$$

ตัวอย่าง 5.11 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า Pt ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายที่มี $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 0.100 mol/L Cr^{3+} 0.100 mol/L และ H^+ เท่ากับ (ก) 1.00 mol/L และ (ข) 0.00100 mol/L

วิธีคิด ครึ่งปฏิกิริยาคือ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O} \quad E^0 = 1.36 \text{ V}$

(ก)

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$= 1.36 + \frac{0.0592}{6} \log \frac{(0.100)(1.00)^{14}}{(0.100)^2} = 1.51 \text{ V}$$

(ข)

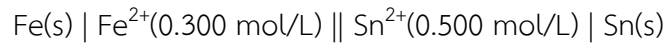
$$E = E^0 + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$= 1.36 + \frac{0.0592}{6} \log \frac{(0.100)(1.00 \times 10^{-3})^{14}}{(0.100)^2} = 0.95 \text{ V}$$

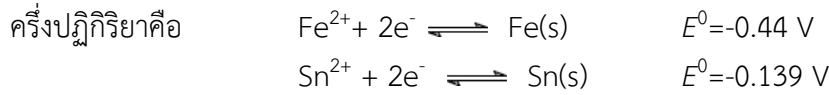
3.2) คำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า

การคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าที่มีสารละลายความเข้มข้นแตกต่างกันทำได้โดยอาศัยสมการเนินสต์ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่าง 5.12 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ที่ 25°C



วิธีคิด จากแผนภาพเซลล์ไฟฟ้า เขียนปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดังนี้



เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายไม่เป็น 1.0 mol/L

วิธีที่ 1 หาศักย์ไฟฟ้าแยกแต่ละครึ่งปฏิกิริยา ได้ดังนี้

ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแอโนด

$$E_{\text{Fe}} = E^0 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe(s)}]} \rightarrow 1$$

$$= -0.44 + \frac{0.0592}{2} \log 0.300$$

$$= -0.46 \text{ V}$$

ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทด

$$E_{\text{Sn}} = E^0 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn(s)}]} \rightarrow 1$$

$$= -0.139 + \frac{0.0592}{2} \log 0.500$$

$$= -0.148 \text{ V}$$

ความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้านี้

$$E_{\text{cell}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}$$

$$= -0.148 - (-0.46)$$

$$= 0.31 \text{ V}$$

วิธีที่ 2 หาค่าศักย์ไฟฟ้าจากสมการรวม ได้ดังนี้

$$\text{Fe(s)} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Sn(s)}$$

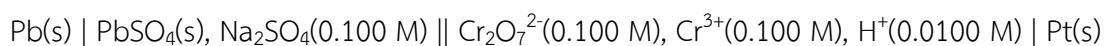
$$E_{\text{cell}} = E^0_{\text{cell}} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= (E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}) + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

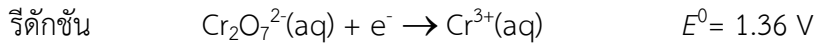
$$= (-0.139 - (-0.44)) + \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.500)}{(0.300)}$$

$$= 0.31 \text{ V}$$

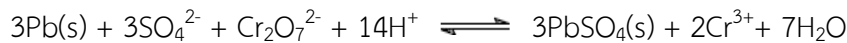
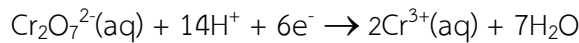
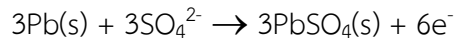
ตัวอย่าง 5.13 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ที่ 25°C



วิธีคิด จากแผนภาพเซลล์ไฟฟ้า เขียนครึ่งปฏิกิริยาได้ดังนี้



ดุลสมการรีดอกซ์



คำนวณศักย์ไฟฟ้าจากสมการรวมโดยใช้สมการเนินสต์

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E^0_{\text{cell}} + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^3 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= (E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}) + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^3 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= (1.36 - (-0.355)) + \frac{0.0592}{6} \log \frac{(0.100)^3 (0.100) (0.0100)^{14}}{(0.100)^2} \\ &= 1.44 \text{ V} \end{aligned}$$

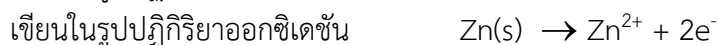
5.1.2 ขั้วไฟฟ้า

1) ขั้วไฟฟ้า

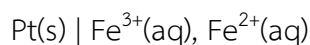
ขั้วไฟฟ้า หรืออิเล็กโทรด (electrodes) เป็นขั้วไฟฟ้าที่จุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันในเซลล์เคมีไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเซลล์กัลวานิกแบ่งออกเป็น 2 ประเภทตามความว่องไวต่อปฏิกิริยา ดังนี้

1.1) ขั้วที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active electrode) คือ ขั้วไฟฟ้ามีส่วนในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งอาจเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน เช่น ครึ่งเซลล์ $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ ถ้าโลหะ Zn เป็นฝ่ายที่ให้อิเล็กตรอน (เกิดออกซิเดชัน) โลหะ Zn จะค่อย ๆ กร่อน แต่ถ้า Zn^{2+} เป็นฝ่ายรับอิเล็กตรอน (เกิดรีดักชัน) โลหะ Zn จะเกาะที่ขั้ว โดยขั้วไฟฟ้าประเภทนี้เป็นขั้วโลหะทั่ว ๆ ไป

เช่น ขั้วโลหะ Zn จุ่มในสารละลายที่ประกอบด้วยเกลือของสังกะสีที่ละลายได้ $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}$ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว



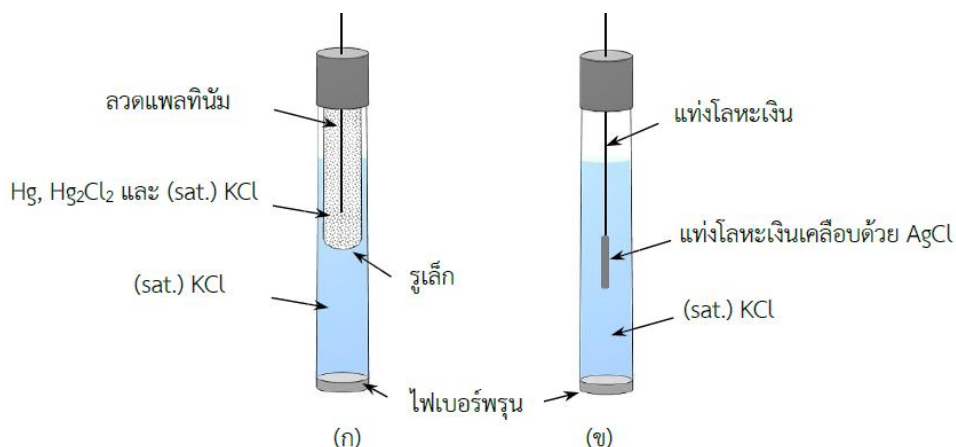
1.2) ขั้วที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (inert electrode) คือ ขั้วไฟฟ้าที่ทำหน้าที่เพียงให้อิเล็กตรอนไหลผ่านเท่านั้น โดยไม่มีส่วนร่วมใด ๆ ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับไอออนในสารละลาย เช่น ขั้วแพลทินัม (Pt) หรือขั้วแกรไฟต์ (C) ตัวอย่างเช่น ขั้ว Pt จุ่มในสารละลายที่ประกอบด้วย Fe^{3+} และ Fe^{2+}



นอกจากจะแบ่งขั้วไฟฟ้าดังข้างต้นแล้ว เราอาจแบ่งประเภทขั้วไฟฟ้าตามหน้าที่การใช้งานในเซลล์เคมีไฟฟ้าได้เป็น 3 ชนิด ดังนี้

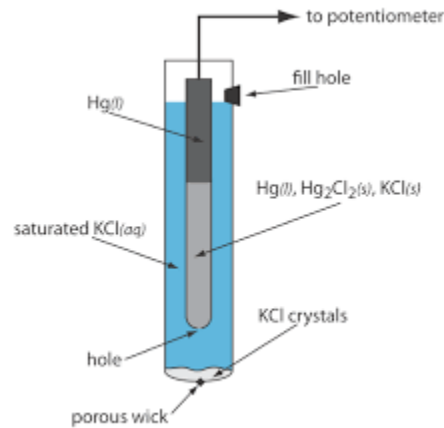
1) **ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode, RE)** เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เทียบศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้กับขั้วไฟฟ้าทำงาน ซึ่งขั้วไฟฟ้าอ้างอิงนี้จะต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ ไม่แปรผันกับการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจรและต้องไม่เกิดปฏิกิริยาตอบสนองกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ โดยปกติค่าศักย์ไฟฟ้าของวงจรที่อ่านได้จากอุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้านั้นเป็นค่าที่เกิดจากผลต่างของศักย์ไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทั้งสองวงจร ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าของวงจรที่วัดได้นี้ เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าสัมพัทธ์ (relative potentials) ดังนั้นหากขั้วไฟฟ้าหนึ่งของวงจรเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่มีศักย์ไฟฟ้าคงที่จะทำให้สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอีกขั้วหนึ่ง (ขั้วไฟฟ้าทำงาน) ที่ต่อในวงจรได้ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมลล์ (SCE) เป็นต้น

1.1) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมลล์ ประกอบด้วยหลอดแก้วสองชั้น ดังภาพที่ 5.3 (ก) หลอดแก้วด้านในบรรจุสารผสมของโลหะปรอทกับเกลือปรอทคลอไรด์ (Hg_2Cl_2) ที่กั้นหลอดแก้วมีรูเล็ก ๆ ในหลอดแก้วชั้นนอกบรรจุสารละลายอิ่มตัวของ KCl ที่กั้นหลอดแก้วด้วยไฟเบอร์พูน (porous fiber) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสะพานเกลือ ส่วนขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีแท่งโลหะเงินจุ่มในสารละลาย KCl ที่มี AgCl ละลายอยู่จนอิ่มตัว



ภาพที่ 5.3 ส่วนประกอบขั้วไฟฟ้า (ก) ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลล์ และ (ข) ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์. ที่มาจาก *เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ* (หน้า 220) โดย วรวิทย์ จันทรสุวรรณ, 2563, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

1.2) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) ประกอบด้วยหลอดแก้วที่มีลวดโลหะเงิน เคลือบด้วยซิลเวอร์คลอไรด์จุ่มอยู่ในสารละลายอิ่มตัวของโพแทสเซียมคลอไรด์และซิลเวอร์คลอไรด์ ส่วนปลายของหลอดแก้วเป็นแผ่นพูนกั้นส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์กับสารละลายตัวอย่างดังภาพที่ 5.4



ภาพที่ 5.4 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์

1.3) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์ไอออนแบบไม่ใช้น้ำ (non-aqueous Ag/Ag^+ reference electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าสำเร็จรูปชนิดหนึ่ง ซึ่งตัวของขั้วไฟฟ้าทำมาจากแก้ว ในขั้วไฟฟ้าแก้วจะมี porous vycor tip (ปลายของรูพรุนไวคอร์) ติดอยู่กับ heat shrink tubing (ท่อที่หดม้วนตัวเนื่องจากความร้อน) ในส่วนปลายเป็น Teflon ที่ปรับได้ซึ่งประกอบด้วยลวดเงินและแผ่นทองแดงขนาด 0 – 0.06 นิ้ว ซึ่งติดอยู่กับเข็มหมุดของหัวตะกั่ว นอกจากนี้ชุดสำเร็จรูปอาจประกอบด้วย solid silver nitrate, heat shrink tubing ชนิดพิเศษ และ porous vycor tips ชนิดพิเศษ

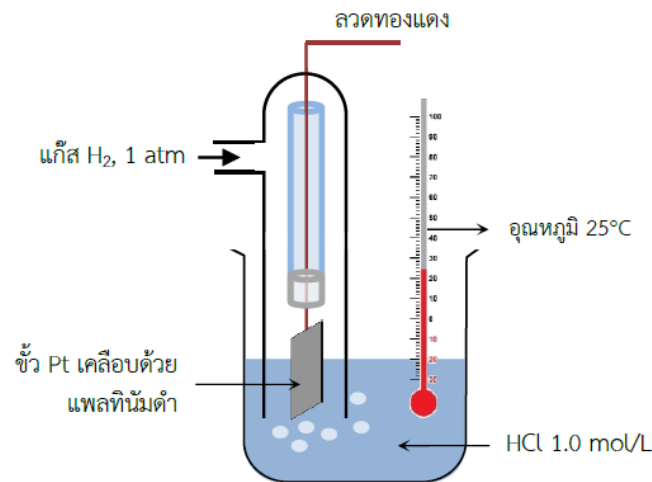
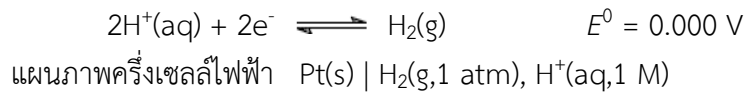
2) ขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีคุณลักษณะเฉพาะ คือ ต้องเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีและเป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงส่งต่อผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าทำงาน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารตัวอย่าง โดยขั้วไฟฟ้าช่วยนี้ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้น กล่าวคือไม่ส่งผลกระทบต่อค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้โดยทั่วไปวัสดุที่นิยมใช้เป็นขั้วไฟฟ้าช่วยได้แก่ ลวดแพลทินัมหรือแผ่นแพลทินัม กลาสซีคาร์บอน และแกรไฟต์ เป็นต้น

3) ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) ขั้วไฟฟ้าใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าที่สำคัญต่อการวิเคราะห์เพราะเป็นขั้วไฟฟ้าที่เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนบนพื้นผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ กล่าวคือมีการให้หรือรับอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานทำให้เกิดการไหลผ่านของกระแสไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าทำงานประกอบไปด้วยส่วนที่นำไฟฟ้าและส่วนที่เป็นฉนวน ส่วนใหญ่แล้วขั้วไฟฟ้าทำงานนิยมใช้เป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัม แกรไฟต์ หรือผงคาร์บอน เป็นต้น

2) ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน

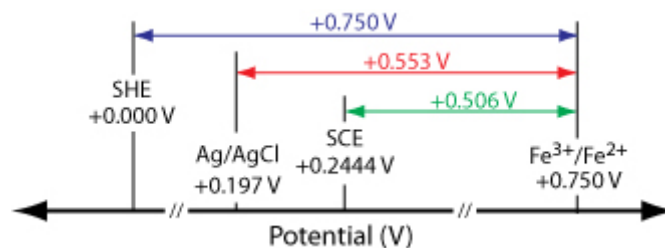
ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน (standard hydrogen electrode; SHE) หรือขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนปกติ (normal hydrogen electrode; NHE) จัดเป็นขั้วไฟฟ้าแก๊ส โดยปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าเกี่ยวข้องกับอนุโมลของแก๊ส H_2 ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ผิวของโลหะแพลทินัม (Pt) ซึ่งทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนไหลผ่านขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐานประกอบด้วยแผ่นโลหะแพลทินัมซึ่งอาจมีผงโลหะแพลทินัมดำ (platinum black) ที่ละเอียดมากเคลือบอยู่เป็นชั้นบาง ๆ โดยแพลทินัมดำทำหน้าที่เป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 5.5 โดยปฏิกิริยาของครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนมาตรฐานที่ความดัน 1 atm ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มในสารละลาย H^+ ที่มีความว่องไว (activity) เท่ากับ 1 (เทียบได้เท่ากับเข้มข้นประมาณ 1 mol/L) ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐานมีค่าเท่ากับ 0.000 V ปฏิกิริยาของครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนมาตรฐานเป็นดังนี้



ภาพที่ 5.5 ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน. ที่มาจาก เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ (หน้า 219) โดย วรวิทย์ จันทรสุวรรณ, 2565, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

การเตรียมขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐานในทางปฏิบัติมีความยุ่งยากมาก จึงไม่ค่อยมีการใช้ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐานวัดศักย์ไฟฟ้าโดยตรง แต่นิยมใช้ขั้วไฟฟ้าคาโลเมล (calomel electrode) หรือขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิ่มตัว (saturated calomel electrode; SCE) ซึ่งเมื่อวัดเทียบกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐานที่ 25°C ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิ่มตัวมีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.2444 V และ ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.197 V



ภาพที่ 5.6 เปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว SHE, Ag/AgCl และ SCE

5.1.3 ปฏิบัติการเซลล์ไฟฟ้าเคมี

- 1) ปฏิบัติการเตรียมเซลล์ไฟฟ้าเคมี
- 2) ปฏิบัติการ
(คู่มือปฏิบัติการ)

สรุปท้ายบทเรียน

เครื่องศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เป็นแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์กัลวานิกอันเนื่องมาจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างครึ่งเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้จะเป็นค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าทั้งสองเซลล์ โดยถ้าค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่เป็นบวกเป็นค่าที่บ่งบอกถึงขั้วไฟฟ้านั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีแล้วอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังวงจรภายนอก ปฏิกิริยาเคมีภายในเซลล์เกิดขึ้นได้เอง โดยอิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแอโนดไปยังแคโทด แต่ถ้าตรงกันข้าม ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่เป็นลบ ปฏิกิริยาเคมีภายในเซลล์เกิดขึ้นได้เองไม่ได้ การวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ทำได้โดยเทียบศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ โดยกำหนดเป็นค่าที่แสดงความสามารถในการรับอิเล็กตรอนของครึ่งเซลล์ จึงเรียกว่า ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน เป็นค่าที่แสดงความสามารถในการรับอิเล็กตรอนของครึ่งเซลล์ โดยเทียบกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน โดยค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานสารใด ๆ ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์มาก แสดงว่าสารนั้นสามารถรับอิเล็กตรอนได้ดีกว่า H^+ หรือความสามารถในการเป็นตัวออกซิไดส์ยิ่งดีขึ้น สารใด ๆ ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ต่ำ แสดงว่าสารนั้นยิ่งให้อิเล็กตรอนได้ดี หรือความสามารถในการเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่า H^+ ในการคำนวณหาศักย์ขั้วไฟฟ้าที่จุ่มในสารละลายที่ไม่เป็นสภาวะมาตรฐานทำได้โดยอาศัยสมการเนินสต์

วิธีการสอนและกิจกรรม

1. ทำกิจกรรมกลุ่ม
2. ใบกิจกรรม

สื่อการสอนและอุปกรณ์การสอน

1. หนังสือ เคมีวิเคราะห์ หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ
2. เอกสารประกอบการสอน
3. สื่อการสอน power point

งานที่มอบหมาย

1. ทำกิจกรรมกลุ่ม
2. ใบกิจกรรม

การวัดผล

1. ทำกิจกรรมกลุ่ม
2. ใบกิจกรรม

แบบฝึกหัด

1. ทำกิจกรรม
2. ใบกิจกรรม

บรรณานุกรม

1. แม้น อมรสิทธิ์, และอมร เพชรสม. (2550). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ*. สำนักพิมพ์ชวนชม.
2. Averill, B.A. (2012). *Principles of General Chemistry*.
<https://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/index.html>
3. Christian, G.D., Dasgupta, P.K., & Schug, K.A. (2014). *Analytical Chemistry* (7th ed.). John Wiley & Sons.
4. Harris, D.C. (2010). *Quantitative Chemical Analysis* (8th ed.). W.H. Freeman and Company.
5. Harvey, D. (2019). *Analytical Chemistry 2.1*. <https://chem.libretexts.org/>
6. Robinson, J. W., Frame, E. M. S, & Frame G. M. (2021). *Instrumental Analytical Chemistry*. CRC Press
7. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2022). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (10th ed.). Brooks/Cole Publishing
8. Skoog, D. A., Holler, F.J., & Crouch, S. R. (2018). *Principles of Instrumental Analysis* (7th ed.). David Harris.

หน่วยที่ 5

วิธีวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

บทเรียน 5.2 เทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

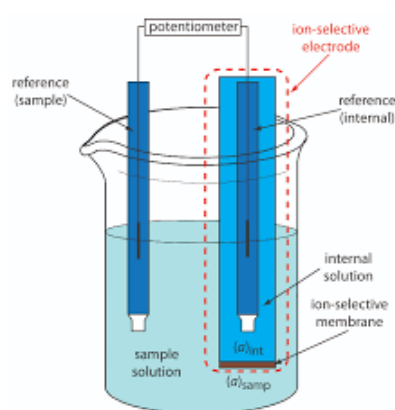
จุดประสงค์การสอน

1. อธิบายวิธีโพเทนชิโอเมตริก
2. อธิบายวิธีการนำไฟฟ้า
3. อธิบายวิธีคูลอมป์
4. ปฏิบัติการวัดศักย์ไฟฟ้าด้วยวิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน

5.2.1 วิธีโพเทนชิโอเมตริก

1) หลักการโพเทนชิโอเมตริก

โพเทนชิโอเมทรี (potentiometry) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าอาศัยการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายในเซลล์เคมีไฟฟ้า โดยไม่ให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่าน เซลล์เคมีไฟฟ้าของเทคนิคโพเทนชิโอเมทรีจัดเป็นเซลล์กัลวานิกซึ่งปฏิกิริยาทางเคมีสามารถเกิดขึ้นได้เองที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เซลล์เคมีไฟฟ้าประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้าแอโนดซึ่งต่ออยู่กับขั้วลบ และแคโทดซึ่งเป็นขั้วบวก ค่าความต่างศักย์เกิดขึ้นระหว่างขั้วแอโนดและแคโทดเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (E_{cell}) โดยทั่วไปวิธีโพเทนชิโอเมทรี ขั้วแคโทดที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นขั้วไฟฟ้าแบบเลือกไอออน (ion-selective electrodes) ซึ่งจะยอมให้เฉพาะไอออนที่สนใจที่ผ่านเยื่อเลือกผ่าน หรือเมมเบรน (membrane) เข้าไปได้ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีได้



ภาพที่ 5.7 แผนภาพเซลล์ไฟฟ้าเคมีของวิธีโพเทนชิโอเมทรี

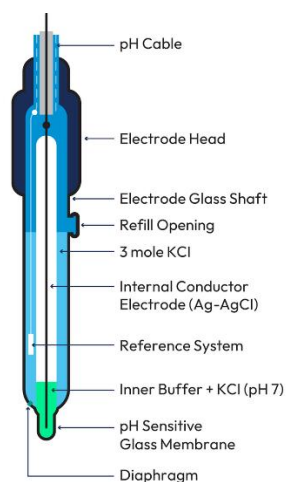
2) ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการทำโพเทนชิโอเมทรี

องค์ประกอบของระบบโพเทนชิโอเมตริก ระบบการวัดประกอบด้วยอิเล็กโทรด 2 ชนิด

- ขั้วไฟฟ้าชี้วัด (indicator electrode) หรือขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) มีศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของไอออนที่ต้องการวัด เช่น pH electrode, ion-selective electrode (ISE)
- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) มีศักย์ไฟฟ้าคงที่ตลอดการวัด เช่น ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมลล์อิ่มตัว (saturated calomel electrode; SCE) หรือขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode)

ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์สำหรับเทคนิคโพเทนชิโอเมทรี คือ ขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออน

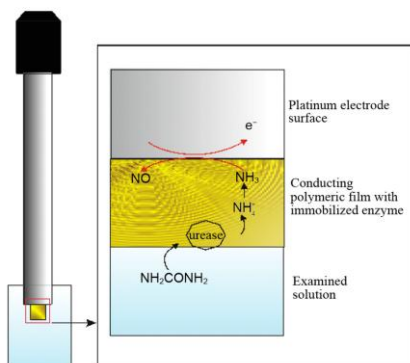
1) ขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออน (ion-selective electrode, ISE) เป็นขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อเลือกผ่าน (membrane) ซึ่งมีความสามารถในการตอบสนองต่อไอออนที่สนใจ ซึ่งประกอบด้วยเครื่องมือวัด (probe) ซึ่งมีความสามารถในการวัดไอออนที่จำเพาะและแก๊สที่อยู่ในรูปสารละลาย ขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออนสามารถให้ศักย์ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่สนใจ ขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออนที่นิยมใช้มากที่สุด คือ ขั้วไฟฟ้าพีเอช (pH electrode) ซึ่งประกอบด้วยเยื่อแก้วขนาดบางที่ตอบสนองต่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนในสารละลาย



ภาพที่ 5.8 ขั้วไฟฟ้าพีเอช (pH electrode)

นอกจากนี้ไอออนอื่น ๆ เช่น ฟลูออไรด์ (F) โบรไมด์ (Br) แคดเมียม (Cd) และสารประกอบทองแดง (Cu) และสารละลายของแก๊ส เช่น แอมโมเนีย คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจนออกไซด์และออกซิเจน เป็นต้น สามารถตรวจวัดได้โดยการเลือกขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสม ขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออน การที่ขั้วไฟฟ้าแบบเลือกไอออน สามารถเจาะจงกับไอออนชนิดใดนั้น ขึ้นอยู่กับชนิดของเยื่อเลือกผ่าน (membrane) ว่าประกอบด้วยอะไรบ้าง เช่น

- ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว (glass membrane electrode) จะตอบสนองต่อไอออนของไฮโดรเจนและจัดเป็นขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออนชนิดแรก ซึ่งมีประโยชน์มากสำหรับการวัดค่า pH และไอออนของโลหะแอลคาไลบางตัว
- ขั้วไฟฟ้าเยื่อสถานะของแข็ง (solid state membrane electrode) เยื่อของขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ประกอบด้วยเกลือที่มีค่าการละลายต่ำ แต่สามารถนำไฟฟ้าได้ ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ใช้สำหรับวัดไอออนต่าง ๆ เช่น ฟลูออไรด์ โบรไมด์ แคดเมียม คลอไรด์และไอโอดีน เป็นต้น ข้อดีของขั้วไฟฟ้าเยื่อสถานะของแข็งคือใช้ง่าย และจำเพาะเจาะจงต่อไอออนที่สนใจจะวิเคราะห์
- ขั้วไฟฟ้าเยื่อแลกเปลี่ยนแก๊ส (gas sensing electrode) ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ถูกใช้สำหรับวิเคราะห์แก๊สที่อยู่ในรูปสารละลาย เช่น แอมโมเนีย คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจนออกไซด์และสารละลายของออกซิเจน ซึ่งโมเลกุลของแก๊สจะแพร่ผ่านเยื่อและเข้าทำปฏิกิริยากับบัฟเฟอร์ทำให้ค่า pH ของบัฟเฟอร์เปลี่ยนไป ค่า pH ที่เปลี่ยนไปนี้สามารถวัดได้โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแก้วภายใน ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้เป็นที่นิยมมากรองจากขั้วไฟฟ้าตรวจวัดชนิดเยื่อแก้ว
- ขั้วไฟฟ้าตรวจวัดเอนไซม์ (enzyme electrode) ตัวอย่างเช่น ขั้วไฟฟ้าตรวจวัดเอนไซม์ยูรีเอส (urease electrode) ขั้วไฟฟ้าตรวจวัดเอนไซม์โดยทั่วไป ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ใช้สำหรับตรวจวัดค่า pH ซึ่งขั้วไฟฟ้าถูกเคลือบด้วยเจลที่อิมมัลชันของเอนไซม์ยูรีเอส ในกรณีนี้ยูเรีย (urea) จะสามารถซึมผ่านเจลและเกิดเป็นแอมโมเนียม (ammonium, NH_4^+) อันเป็นผลเนื่องมาจากเอนไซม์ในเจลทำให้ ค่า pH เปลี่ยนไปซึ่งสามารถตรวจวัดได้



ภาพที่ 5.9 ขั้วไฟฟ้าตรวจวัดเอนไซม์ยูรีเอส (urease electrode)

- ขั้วไฟฟ้าเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนของเหลว (liquid state membrane electrode) มีลักษณะคล้ายขั้วไฟฟ้า pH ยกเว้นเยื่อที่ใช้ ถ้าเป็นขั้วไฟฟ้าพีเอชจะใช้เยื่อแก้ว แต่เยื่อแลกเปลี่ยนไอออนของเหลวจะเป็นสารพอลิเมอร์อินทรีย์ที่ทำให้อิมัลชัน ด้วยตัวแลกเปลี่ยนไอออนของเหลว ปฏิกิริยาระหว่างตัวแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของสารตัวอย่างทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้น ตัววัดชนิดนี้ใช้สำหรับวิเคราะห์ไอออนต่าง ๆ เช่น NH_4^+ , Ca^{2+} , Cl^- และไอออนในน้ำกระด้าง เป็นต้น

3) เทคนิควิเคราะห์โพเทนชิอเมตริก

การวิเคราะห์ด้วยวิธีโพเทนชิอเมตริก ทำได้โดยการวัดศักย์ไฟฟ้าโดยตรง การวัดศักย์ไฟฟ้าโดยการเติมสารมาตรฐานในสารละลายตัวอย่าง และการวัดศักย์ไฟฟ้าด้วยวิธีไทเทรต

3.1) การวัดศักย์ไฟฟ้าโดยตรง (direct potentiometric measurements) เป็นวิธีที่คุ้นเคยและใช้กันมากที่สุด หลักการของวิธีนี้คือเปรียบเทียบศักย์ที่เกิดขึ้นในเซลล์ของขั้วไฟฟ้าใช้งานที่จุ่มอยู่ในสาร

ละลายตัวอย่างกับค่าศักย์ที่ได้เมื่อจุ่มขั้วไฟฟ้าลงในสารละลายมาตรฐาน ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน สมการที่เกี่ยวข้องกับการวัดศักย์โดยตรง

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$$

เมื่อ E_{cell} = ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

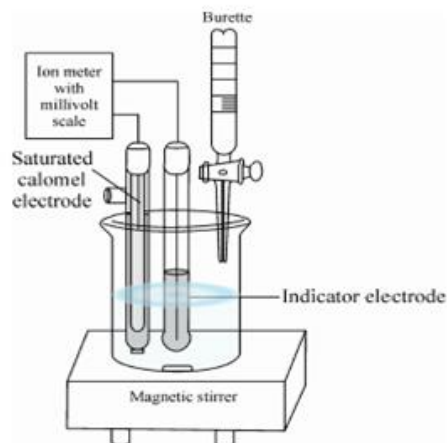
E_{ind} = ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากขั้วแคโทด

E_{ref} = ศักย์ที่ไฟฟ้าวัดได้จากขั้วแอโนด

E_j = ศักย์ไฟฟารอยต่อ

3.2) การวัดศักย์ไฟฟ้าโดยการเติมสารมาตรฐานในสารละลายตัวอย่าง (standard addition method) เป็นการศึกษาค่าศักย์ที่เกิดขึ้นกับขั้วไฟฟ้า ทั้งก่อนและหลังที่เติมสารมาตรฐานที่ทราบปริมาตรลงในสารละลายตัวอย่างที่ทราบปริมาตรแน่นอนเช่นกัน โดยสารละลายตัวอย่างต้องเติมสารอิเล็กโทรไลต์ที่เจือยมากพอ เพื่อควบคุมความแรงของไอออนของสารละลายทั้งก่อนและหลังเติมสารมาตรฐานไม่ให้ต่างกัน และทั้งนี้ค่าศักย์ไฟฟารอยต่อสารละลาย (E_j) เมื่อเติมสารละลายมาตรฐาน และเมื่อยังไม่เติมมีค่าไม่เปลี่ยนแปลง

3.3) การวัดศักย์ไฟฟ้าด้วยวิธีไทเทรต (potentiometric titration) เป็นการใช้ขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออนเป็นการวัดการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่เกิดจากการไทเทรต โดยทั่วไปแล้ว ตัวไทเทรต (titrant) ที่ใช้สามารถเกิดเป็นสารเชิงซ้อนหรือทำปฏิกิริยากับไอออนของสารตัวอย่างจากปริมาตรของตัวไทเทรตที่ใช้สามารถคำนวณกลับแล้วระบุเป็นค่าความเข้มข้นของไอออนได้ การจัดอุปกรณ์สำหรับวิธีการวิเคราะห์โดยการวัดศักย์ไทเทรตแสดงได้ดังภาพ 5.10



ภาพที่ 5.10 แผนภาพการวัดศักย์ด้วยวิธีไทเทรต

5.2.2 วิธีการนำไฟฟ้า

1) หลักการวัดการนำไฟฟ้า

การนำไฟฟ้า (conductivity) เป็นสมบัติทางกายภาพที่บ่งชี้ความสามารถของสารในการนำกระแสไฟฟ้า การนำไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนที่ของไอออนบวกและไอออนลบภายใต้สนามไฟฟ้าของสารละลาย ซึ่งจึงหมายถึงความสามารถของสารละลายในการนำกระแสไฟฟ้า เมื่อละลายเกลือ กรด หรือเบสในน้ำจะเกิดการแตกตัวให้ไอออน ซึ่งสามารถเคลื่อนที่และนำพาประจุไฟฟ้าได้

ความนำไฟฟ้า (Conductance, G) คือ ความสามารถในการนำกระแสไฟฟ้าของตัวนำ มีค่าเท่ากับค่าส่วนกลับของความต้านทานไฟฟ้าของตัวนำ (R) ความนำไฟฟ้า มีหน่วยเป็น (โอห์ม)⁻¹ หรือ ซีเมนส์ (S)

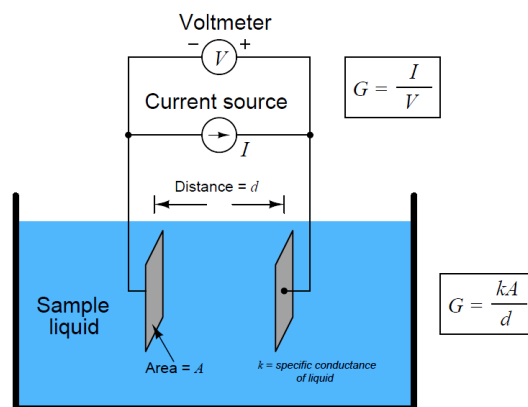
$$G = 1/R = 1/V$$

สภาพนำไฟฟ้า (conductivity, σ) คือ ความสามารถในการนำไฟฟ้าสภาพนำไฟฟ้า คือ ส่วนกลับของสภาพต้านทาน (ρ) ของสารนั้น สภาพนำไฟฟ้า มีหน่วยเป็น (โอห์ม·เมตร)⁻¹ หรือ ซีเมนส์ต่อเมตร (S/m)

$$\sigma = 1/\rho$$

สภาพต้านทาน (resistivity, ρ) ของสารละลาย เป็นส่วนกลับกันของสภาพนำไฟฟ้า

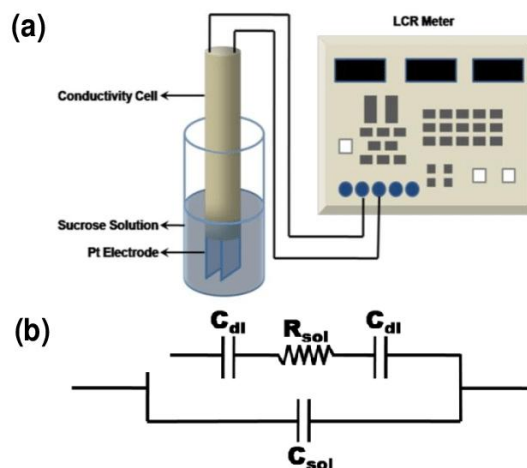
$$\rho = 1/\sigma$$



ภาพที่ 5.11 การนำไฟฟ้าของสารละลาย

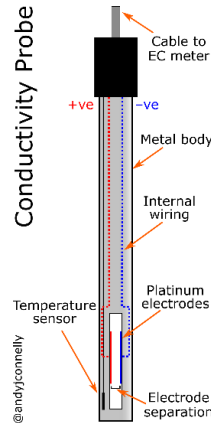
2) องค์ประกอบของเครื่องมือวัดการนำไฟฟ้า

เครื่องวัดการนำไฟฟ้า (conductivity meter) จะใช้แรงดันไฟฟ้าส่งผ่านระหว่างขั้วไฟฟ้าภายในโพรบ (probe) โดยใช้ความต้านทานไฟฟ้าจากของเหลวหรือสารละลายก็จะทำให้แรงดันตก เครื่องวัดการนำไฟฟ้า ดังภาพที่ 5.12 ประกอบด้วยส่วนหลักดังนี้



ภาพที่ 5.12 ส่วนประกอบเครื่องวัดการนำไฟฟ้า

1. เซลล์วัดการนำไฟฟ้า (conductivity cell) ประกอบด้วยอิเล็กโทรด 2 ขั้ว มักทำจากแพลตตินัมหุ้มด้วยแพลตตินัมดำ (black Pt)



ภาพที่ 5.13 เซลล์วัดการนำไฟฟ้า

2. เครื่องกำเนิดสัญญาณไฟฟ้า (signal generator) ป้อนแรงดันไฟฟ้าแบบสลับ (AC) ให้กับอิเล็กโทรด

3. เครื่องตรวจจับและวัดกระแส (detector) ตรวจจับค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านสารละลาย แปลงสัญญาณเป็นค่าการนำไฟฟ้า

4. temperature compensation unit อุณหภูมิมีผลต่อ conductivity โดยทั่วไปค่า conductivity เพิ่มขึ้น $\sim 2\%$ ต่อ 1°C

5. หน้าจอแสดงผล (display/Output Unit) แสดงค่าการนำไฟฟ้าได้หลายแบบ เช่น มิลลิโอห์ม ($\text{m}\Omega$) หรือ ไมโครโอห์ม ($\mu\Omega$) หรือ ไมโครซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) หรือ มิลลิซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) อาจมีหน่วยแสดงค่า TDS (total dissolved solids) หรือความเค็ม (salinity) เพิ่มเติม

5.2.3 วิธีคูลอม

คูลอมเมทรี (coulometry) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่อาศัยการวัดปริมาณประจุไฟฟ้า (Q) ที่ถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีออกซิเดชันหรือรีดักชันของสารที่สนใจวิเคราะห์ โดยอาศัยกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) คำนวณความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของประจุไฟฟ้าที่ใช้กับจำนวนกรัมสมมูลของสารตัวอย่าง กฎการแยกสารด้วยไฟฟ้าของฟาราเดย์ กล่าวไว้ว่า "ปริมาณไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปในเซลล์ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณการเปลี่ยนแปลงสมมูลของสารที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์นั้น" ซึ่งสามารถเขียนอยู่ในรูปสมการได้ดังนี้

$$Q = nFN$$

เมื่อ Q = ปริมาณประจุไฟฟ้าทั้งหมด (coulombs) ที่ถูกพาเข้าสู่เซลล์ มีหน่วยเป็น C

n = จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ต่อโมเลกุลของสารวิเคราะห์

F = ค่าคงที่ของฟาราเดย์ ($96,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

N = จำนวนโมลของสารที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา

การวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าด้วยเทคนิคคูลอมเมทรีสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี ดังนี้

1) คูลอมเมทรีแบบควบคุมกระแสคงที่

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคคูลอมเมทรีแบบควบคุมกระแสคงที่ อุปกรณ์ที่ทำหน้าที่เป็นแหล่งควบคุมให้กระแสคงที่คือ แอมเพอโรสแตต (amperostat) วิธีที่สามารถทำได้โดยการไทเทรต จึงเรียกว่า คูลอมเมทริกไทเทรชัน (coulometric titration) โดยสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์จะถูกไทเทรตด้วยตัวไทเทรต (อิเล็กตรอน) ในการวิเคราะห์จะมีการให้กระแสคงที่กับวงจรตลอดเวลา จนกว่าจะถึงจุดยุติของการไทเทรต วิธีนี้สามารถสามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างได้ถึงระดับไมโครกรัม (10^{-6}) ทำให้มีความถูกต้องและความแม่นยำสูง

2) คูลอมเมทรีแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้า

เทคนิคการวิเคราะห์คูลอมเมทรีแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้านี้ จะมีหลักการของการหาปริมาณสารตัวอย่างเช่นเดียวกับเทคนิคอิเล็กโทรแกรมเมทรีแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้า กล่าวคือ จะต้องมียุทธศาสตร์สำคัญคือ โปเทนชิออสเตต (potentiostat) ที่ทำหน้าที่ในการควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วใช้งาน (working electrode) เพื่อให้ค่าศักย์ไฟฟ้ามีค่าคงที่ตลอดการวิเคราะห์ แต่ในเทคนิคคูลอมเมทรีจะมีการบันทึกกระแสที่ใช้ ณ เวลาต่าง ๆ ของการวิเคราะห์ จนกระทั่งปฏิกิริยาการแยกสารตัวอย่างให้ผลเสร็จสมบูรณ์ และการคำนวณหาปริมาณสารตัวอย่างที่เกิดขึ้นในการวิเคราะห์ สามารถทำได้โดยการอินทิเกรตข้อมูลจากกราฟของกระแสกับเวลา ซึ่งก็คือปริมาณประจุไฟฟ้าที่ใช้ทั้งหมด

5.2.4 ปฏิบัติการวัดศักย์ไฟฟ้าด้วยวิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน

- 1) ส่วนประกอบเครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์
- 2) การทดลองวิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน
(คู่มือปฏิบัติการ)

สรุปท้ายบทเรียน

เทคนิคเคมีไฟฟ้าเป็นกลุ่มวิธีวิเคราะห์ที่อาศัยการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าเพื่อตรวจวัดสารในตัวอย่าง โดยมีความแม่นยำและความไวสูง เหมาะสำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างในรูปสารละลาย โดยเฉพาะในงานวิเคราะห์ทางสิ่งแวดล้อม อาหาร และเครื่องสำอาง วิธีโพเทนชิโอเมตริกใช้วัดความต่างศักย์ระหว่างอิเล็กโทรด โดยไม่ให้กระแสไหล ใช้ในการวิเคราะห์สารละลาย เช่น การวัดค่า pH หรือการตรวจวัดไอออนเฉพาะด้วยอิเล็กโทรดเลือกจำเพาะ (ISE) เป็นวิธีที่ไม่ทำลายตัวอย่าง ให้ผลรวดเร็วและแม่นยำ วิธีวัดการนำไฟฟ้าเป็นการตรวจวัดความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารละลาย ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณและชนิดของไอออนที่มีอยู่ในระบบ นิยมใช้ในการวิเคราะห์ไทเทรตโดยไม่ต้องใช้อินดิเคเตอร์ เช่น การไทเทรตกรด-เบสหรือเกลือที่ละลายได้ในน้ำ ส่วนวิธีคูลอมเมทรีเป็นวิธีวัดปริมาณสารโดยตรงจากปริมาณประจุไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า เหมาะสำหรับการวิเคราะห์สารในระดับน้อยมาก (trace analysis) มีความแม่นยำสูง และไม่จำเป็นต้องใช้สารมาตรฐานเปรียบเทียบ

วิธีการสอนและกิจกรรม

1. ทำกิจกรรมกลุ่ม
2. ใบกิจกรรม

สื่อการสอนและอุปกรณ์การสอน

1. หนังสือ/ตำรา
2. เอกสารประกอบการสอน
3. สื่อการสอน power point

งานที่มอบหมาย

1. ทำกิจกรรมกลุ่ม
2. ใบกิจกรรม

การวัดผล

1. ทำกิจกรรมกลุ่ม
2. ใบกิจกรรม

แบบฝึกหัด

1. ทำกิจกรรม
2. ใบกิจกรรม

บรรณานุกรม

1. แม้น อมรสิทธิ์, และอมร เพชรสม. (2550). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ*. สำนักพิมพ์ชวนชม.
2. Averill, B. A. (2012). *Principles of General Chemistry*.
<https://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/index.html>
3. Christian, G. D., Dasgupta, P.K., & Schug, K.A. (2014). *Analytical Chemistry* (7th ed.). John Wiley & Sons.
4. Harris, D. C. (2010). *Quantitative Chemical Analysis* (8th ed.). W.H. Freeman and Company.
5. Harvey, D. (2019). *Analytical Chemistry 2.1*. <https://chem.libretexts.org/>
6. Robinson, J. W., Frame, E. M. S, & Frame G. M. (2021). *Instrumental Analytical Chemistry*. CRC Press
7. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2022). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (10th ed.). Brooks/Cole Publishing