

# Electrochemistry

สุรณ เติษยานนท์\*

\*สาขาวิชาเคมีและเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา 1061 ซอยอิสราภาพ 15 ถนนอิสราภาพ แขวงหิรัญรูจี เขตธนบุรี กทม. 10600

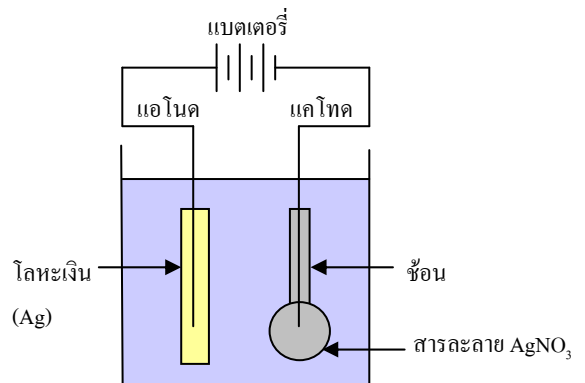
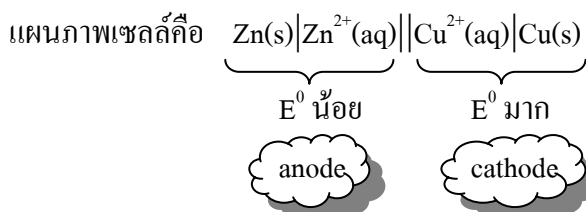
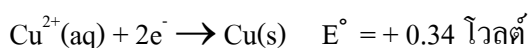
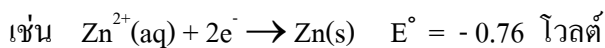
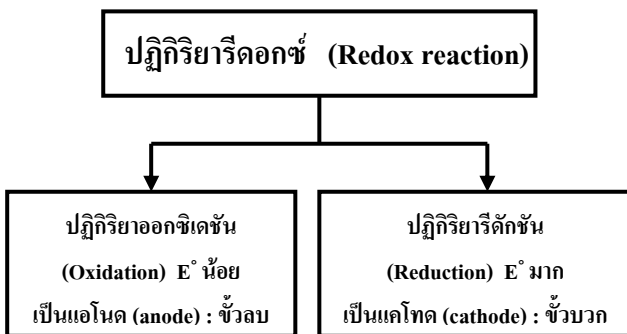
เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่สำคัญมี 2 แบบคือ เซลล์กัลวานิก (Galvanic cells) และเซลล์อิเล็กโทรลิติก (Electrolytic cell) ซึ่งทั้งสองเซลล์นี้จะต้องเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction)

เซลล์กัลวานิก เปลี่ยนพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าเช่น เซลล์สะสมไฟฟ้าแบบตะกั่ว แบตเตอรี่ เซลล์ถ่านไฟฉาย เซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น

ความต่างศักย์ของเซลล์ ( $E^0$  cell)

$$\begin{aligned} &= E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} \\ &= + 0.34 - (-0.76) \text{ โวลต์} \\ &= + 1.10 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

เซลล์อิเล็กโทรลิติก เปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานเคมีเช่น อิเล็กโทรลิซิส การชุบโลหะ เป็นต้น จะต้องเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์เหมือนกับเซลล์กัลวานิก แต่ปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นแอโนด (ขั้วบวก) ปฏิกิริยารีดักชันเป็นแคโทด (ขั้วลบ) ซึ่งแอโนดและแคโทดรวมเรียกว่า อิเล็กโทรด (electrode) เช่น การชุบชิ้นด้วยเงินต้องทำดังนี้



หน่วยของประจุไฟฟ้าเป็นคูลอมบ์ (coulomb : C) ซึ่ง

$$1 \text{ C} = 2.998 \times 10^9 \text{ esu (electrostatic units)}$$

$$1 \text{ F (Faraday)} = 96,487 \text{ C}$$

$$= 1 \text{ mole of electrons}$$

**ตัวอย่างที่ 1** ประจุของอิเล็กตรอนเป็น  $-1.602 \times 10^{-19}$

คูลอมบ์ จะมีกี่ electrostatic units

**วิธีคิด**  $1 \text{ C} = 2.998 \times 10^9 \text{ esu}$

$$= (1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \times \left( 2.998 \times 10^9 \frac{\text{esu}}{\text{C}} \right)$$

$$= 4.803 \times 10^{-10} \text{ esu}$$

**ตัวอย่างที่ 2** ประจุไฟฟ้าของอะลูมิเนียมไอออนเป็น  $+3$  จะมีกี่คูลอมบ์

**วิธีคิด**  $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$

หรือ  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$



Positive charge

$$= 3 \times 1.602 \times 10^{-19}$$

$$= 4.806 \times 10^{-19} \text{ C}$$

**ตัวอย่างที่ 3** กระแสไฟฟ้า 1.80 แอมแปร์ (amp) ผ่านลวดเป็นระยะเวลา 1.36 นาที (min) จะมีกี่คูลอมบ์ (C)

**วิธีคิด** 1.36 min is  $(1.36 \text{ min}) \left( 60 \frac{\text{sec}}{\text{min}} \right) = 81.6 \text{ sec}$

$$1.80 \text{ amp} = 1.80 \frac{\text{C}}{\text{sec}}$$

For 1.80 amp flowing for 81.6 sec, the charge

transferred is  $\left( 1.80 \frac{\text{C}}{\text{sec}} \right) (81.6 \text{ sec}) = 147 \text{ C}$

หรือใช้ สูตร  $Q = It$

$$= \left( 1.80 \frac{\text{C}}{\text{sec}} \right) (1.36 \times 60 \text{ sec})$$

$$= 147 \text{ C}$$

**ตัวอย่างที่ 4** กำหนดประจุไฟฟ้าเป็น  $1.60 \times 10^{-19}$

คูลอมบ์ (C)

อิเล็กตรอนจำนวน  $1.27 \times 10^{18}$

อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านลวดต่อนาที จะมีกระแสไหลกี่แอมแปร์

**วิธีคิด** จำนวนอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ต่อวินาที

$$= \left( 1.27 \times 10^{18} \frac{\text{electrons}}{\text{min}} \right) \left( \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ sec}} \right)$$

$$= 2.12 \times 10^{16} \frac{\text{electrons}}{\text{sec}}$$

Charge transferred per second

$$= \left( 2.12 \times 10^{16} \frac{\text{electrons}}{\text{sec}} \right) \left( 1.60 \times 10^{-19} \frac{\text{C}}{\text{electron}} \right)$$

$$= 3.39 \times 10^{-3} \frac{\text{C}}{\text{sec}}$$

$$= 3.39 \times 10^{-3} \text{ amp.}$$

หรือใช้สูตร  $Q = It$

$$\therefore I = \frac{Q}{t}$$

$$= \frac{(1.60 \times 10^{-19} \text{ C})(1.27 \times 10^{18})}{(60 \text{ sec})}$$

$$= 3.39 \times 10^{-3} \text{ amp} \quad \text{Ans}$$

**ตัวอย่างที่ 5** ถ้าได้กระแสไฟฟ้า 80.0 ไมโครแอมแปร์ (microamp) จาก solar cell เป็นเวลา 100 วัน จะมีกี่ฟาราดย์ กำหนดให้ 1 ฟาราดย์ = 96500 คูลอมบ์

**วิธีคิด** เวลาเป็นวินาที (Time in seconds)

$$= (100 \text{ days}) \left( 24 \frac{\text{hours}}{\text{day}} \right) \left( 60 \frac{\text{min}}{\text{hr}} \right) \left( 60 \frac{\text{sec}}{\text{min}} \right)$$

$$= 8.64 \times 10^6 \text{ sec}$$

กระแส (Current) = 80.0 microamp

$$= 80.0 \times 10^{-6} \text{ amp}$$

ประจุ (Charge) = Current x time

$$= \left( 80.0 \times 10^{-6} \frac{\text{C}}{\text{sec}} \right) (8.64 \times 10^6 \text{ sec})$$

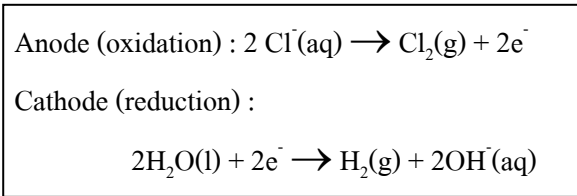
$$= 691 \text{ C}$$

แต่ 1 ฟาราเดย์ = 96,500 C ดังนั้น 691 C

$$= \frac{691C}{96,500C / \text{faraday}}$$

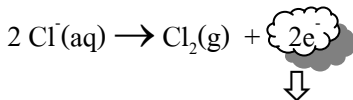
$$= 7.16 \times 10^{-3} \text{ Faraday}$$

**อิเล็กโทรลิซิส (electrolysis)** ซึ่งเป็นกระบวนการทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (Chemical change) ด้วยกระแสไฟฟ้าหรือเป็นกระบวนการแยกสารด้วยกระแสไฟฟ้า เช่น อิเล็กโทรลิซิสสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ปฏิกิริยาเกิดที่แอโนดและแคโทดเป็นดังนี้



**ตัวอย่างที่ 6** เมื่อสารละลาย NaCl ถูกอิเล็กโทรไลต์ จะต้องใช้ปริมาณไฟฟ้ากี่ฟาราเดย์เพื่อที่แอโนดจะได้แก๊สคลอรีน (Cl<sub>2</sub>) ออกมา 0.015 โมล

**วิธีคิด** แอโนด (+) : เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน



<p>2 mole electron จะต้องใช้ปริมาณไฟฟ้า = 2 ฟาราเดย์ ต่อ 1 mole Cl<sub>2</sub></p>
--

ดังนั้นถ้าต้องการ 0.015 mole Cl<sub>2</sub> จะต้องใช้ปริมาณไฟฟ้า

$$= (0.015 \text{ mole of Cl}_2) \left( \frac{2 \text{ faradays}}{1 \text{ mole of Cl}_2} \right)$$

$$= 0.030 \text{ Faraday}$$

**ตัวอย่างที่ 7** เมื่อสารละลาย NaCl ถูกอิเล็กโทรไลต์ ด้วยกระแสไฟฟ้า 0.010 แอมแปร์ เป็นเวลานานกี่วินาทีจึงจะให้แก๊ส H<sub>2</sub> 0.015 mole ที่แคโทด

**วิธีคิด** ปฏิกิริยาที่แคโทด (-) เป็นดังนี้



<p>2 mole electron จะต้องใช้ปริมาณไฟฟ้า 2 ฟาราเดย์ต่อ 1 mole H<sub>2</sub></p>
--

$$(0.015 \text{ mole of H}_2) \left( \frac{2 \text{ faradays}}{1 \text{ mole of H}_2} \right) = 0.030 \text{ faraday}$$

$$(0.030 \text{ Faraday}) \left( 96,500 \frac{\text{C}}{\text{faraday}} \right) = 2900 \text{ C}$$

ดังนั้นกระแสไฟฟ้า 0.010 amp = 0.010 C/sec

$$= \frac{2900\text{C}}{0.010\text{C/sec}}$$

$$= 2.9 \times 10^5 \text{ sec}$$

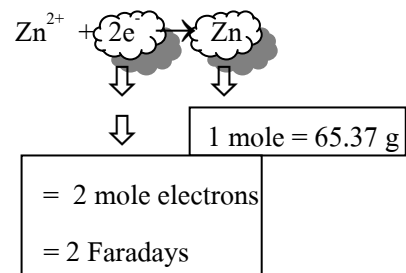
**ตัวอย่างที่ 8** ในการอิเล็กโทรลิซิสซิงค์ (II) คลอไรด์ ที่หลอมเหลว (ZnCl<sub>2</sub>) จะได้โลหะสังกะสีกี่กรัมที่แคโทด เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้า 0.010 แอมแปร์เป็นเวลา 1.0 ชั่วโมง (มวลอะตอมของ Zn = 65.37)

**วิธีคิด** 0.010 amp for 1 hour is

$$\left( 0.010 \frac{\text{C}}{\text{sec}} \right) \left( 60 \frac{\text{min}}{\text{hour}} \right) \left( 60 \frac{\text{sec}}{\text{min}} \right) = 36 \text{ C}$$

$$\frac{36\text{C}}{96,500 \frac{\text{C}}{\text{faraday}}} = 3.7 \times 10^{-4} \text{ faraday}$$

ในซิงค์ (II) คลอไรด์ที่หลอมเหลว ปฏิกิริยาที่แคโทดเป็นดังนี้

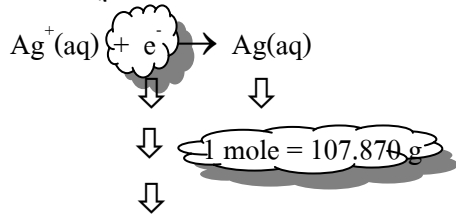


$$\begin{aligned}
& \text{ดังนั้นปริมาณไฟฟ้า } 3.7 \times 10^{-4} \text{ Faradays จะได้ Zn} \\
& = (3.7 \times 10^{-4} \text{ Faradays}) \left( \frac{1 \text{ mole of Zn}}{2 \text{ Faradays}} \right) \\
& = 1.8 \times 10^{-4} \text{ mole of Zn} \\
& = (1.8 \times 10^{-4} \text{ mole of Zn}) \left( 65.37 \frac{\text{g}}{\text{mole}} \right) \\
& = 0.012 \text{ g}
\end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 9** ถ้ามีเซลล์อิเล็กโทรลิติกสองเซลล์ เซลล์หนึ่งเป็นสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  และอีกเซลล์หนึ่งเป็นสารละลาย  $\text{NaCl}$  เมื่อเซลล์ทั้งสองถูกอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์ที่หนึ่งจะได้  $\text{Ag}$  0.0198 กรัมที่แคโทด จงหาว่าในเซลล์ที่สองจะให้แก๊ส  $\text{H}_2$  ออกมากี่โมลที่แคโทด (มวลอะตอมของ  $\text{Ag} = 107.870$ )

**วิธีคิด**

ในเซลล์แรก ปฏิกิริยารีดักชันเกิดที่แคโทดเป็นดังนี้

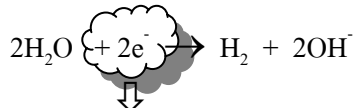


$$1 \text{ mole electron} = 1 \text{ Faraday}$$

ดังนั้นจะต้องใช้ปริมาณไฟฟ้าทั้งหมด

$$\begin{aligned}
& = \frac{(0.0198 \text{ g of Ag})}{(107.870 \text{ g/mole})} \times \left( \frac{1 \text{ Faraday}}{\text{mole of Ag}} \right) \\
& = 1.84 \times 10^{-4} \text{ Faraday}
\end{aligned}$$

ในเซลล์ที่สอง จำนวนฟาราเดย์ที่ผ่านในเซลล์นี้เท่ากับในเซลล์แรก  $= 1.84 \times 10^{-4} \text{ F}$  ปฏิกิริยาที่แคโทดในเซลล์ที่สองเป็นดังนี้



$$\begin{aligned}
& 2 \text{ mole electron} = 2 \text{ F} \\
& = 2 \times 96,500 \text{ C}
\end{aligned}$$

ดังนั้นจะได้แก๊ส  $\text{H}_2$

$$\begin{aligned}
& = (1.84 \times 10^{-4} \text{ F}) \left( \frac{1 \text{ mole of H}_2}{2 \text{ F}} \right) \\
& = 9.20 \times 10^{-5} \text{ mole of H}_2
\end{aligned}$$

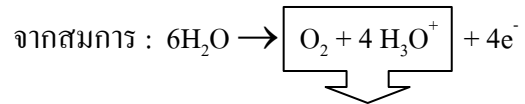
**ตัวอย่างที่ 10** สมมุติปฏิกิริยาที่แอโนดเป็นดังนี้  $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4e^-$  พบว่าเกิดแก๊สออกซิเจนขึ้น  $36.6 \text{ cm}^3$  ที่ความดัน 743 Torr ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  ความดันไอน้ำอิ่มตัวที่  $25^\circ\text{C}$  เท่ากับ 23.8 Torr จงหาจำนวนโมลของ  $\text{H}_3\text{O}^+$  ที่เกิดที่ขั้วแอโนด

**วิธีคิด** จากสูตร

$$PV = nRT$$

$$\therefore n = \frac{PV}{RT}$$

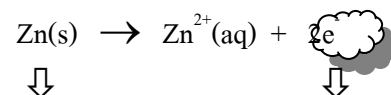
$$\begin{aligned}
& = \frac{\left( \frac{743 - 23.8}{760} \text{ atm} \right) (36.6 \times 10^{-3} \text{ dm}^3)}{\left( 0.0821 \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mole}} \right) (273.15 + 25) \text{ K}} \\
& = 1.41 \times 10^{-3} \text{ mole of O}_2
\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& \text{จำนวนโมล H}_3\text{O}^+ = 4 \text{ mole O}_2 \\
& = 4 \times 1.41 \times 10^{-3} \\
& = 5.64 \times 10^{-3}
\end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 11** กำหนดปฏิกิริยาที่แอโนดของเซลล์กัลวานิกให้ดังนี้  $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$  จะให้ปริมาณไฟฟ้าออกมาก็ฟาราเดย์ ถ้าในปฏิกิริยานี้ใช้สังกะสีหนัก 1.00 กรัม (มวลอะตอมของ  $\text{Zn} = 65.37$ )

**วิธีคิด**



$$1 \text{ mole} = 65.37 \text{ g}$$

$$\begin{array}{c}
2 \text{ mole electron} \\
= 2 \text{ F (Faraday)}
\end{array}$$

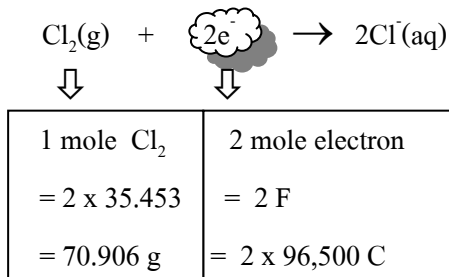
ดังนั้นจะให้ปริมาณไฟฟ้าออกมา

$$= \left( \frac{1.00 \text{ g of Zn}}{65.37 \text{ g/mole}} \right) \left( \frac{2 \text{ Faradays}}{1 \text{ mol of Zn}} \right)$$

$$= 0.0306 \text{ Faraday}$$

**ตัวอย่างที่ 12** กำหนดปฏิกิริยาที่แคโทดของเซลล์  
แกลวานิกให้ดังนี้  $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$  ถ้า  
ปฏิกิริยานี้ใช้คลอรีนหนัก 1.00 กรัม จะให้ปริมาณ  
ไฟฟ้าออกมาที่ฟาราเดย์ (มวลอะตอมของ  
 $\text{Cl} = 35.453$ )

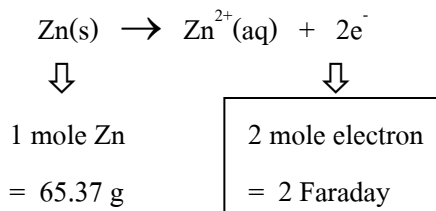
**วิธีคิด** ปฏิกิริยาที่แคโทดเป็นดังนี้



ดังนั้นถ้าใช้คลอรีนหนัก 1.00 กรัม จะให้ปริมาณ  
ไฟฟ้าออกมา =  $\left( \frac{1.00 \text{ g of Cl}_2}{70.906 \text{ g/mole}} \right) \left( \frac{2 \text{ Faradays}}{1 \text{ mole of Cl}_2} \right)$   
= 0.0282 Faraday

**ตัวอย่างที่ 13** กำหนดปฏิกิริยารวมของเซลล์  
แกลวานิกให้ดังนี้  $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) +$   
 $2\text{Cl}^-(\text{aq})$  ถ้าใช้ Zn หนัก 1.50 กรัม จะต้องใช้เวลาที่  
วินาที จึงให้กระแสไฟฟ้าออกมา 0.10 แอมแปร์ (มวล  
อะตอมของ  $\text{Zn} = 65.37$ )

**วิธีคิด** ปฏิกิริยาออกซิเดชันคือ



$\frac{1.50 \text{ g of Zn}}{65.37 \text{ g/mol}}$	=	0.0229 mol of Zn
--	---	------------------

$$(0.0229 \text{ mol of Zn}) \left( \frac{2 \text{ Faradays}}{1 \text{ mol of Zn}} \right) = 0.0458$$

$(0.0458 \text{ Faraday}) \left( 96,500 \frac{\text{C}}{\text{Faraday}} \right) = 4420 \text{ C}$
---

The desired current is 0.10 amp, or 0.10 C/sec

$$= \left( \frac{4420 \text{ C}}{0.10 \text{ C/sec}} \right) = 4.4 \times 10^4 \text{ sec}$$

**ตัวอย่างที่ 14** ในแบตเตอรี่สะสมไฟฟ้าแบบตะกั่ว  
ปฏิกิริยาที่แอโนดเป็นดังนี้  $\text{Pb}(\text{s}) + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$   
 $\rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$  แบตเตอรี่แบบนี้เป็น  
แบบ “100 ampere-hours” หมายความว่าจะให้  
กระแสไฟฟ้า 100 amp ต่อ 1 ชั่วโมง หรือ 1amp ต่อ  
100 ชั่วโมง จงหาว่าที่แอโนดจะต้องใช้ตะกั่ว (Pb) กี่  
กรัม (มวลอะตอมของ  $\text{Pb} = 207.19$ )

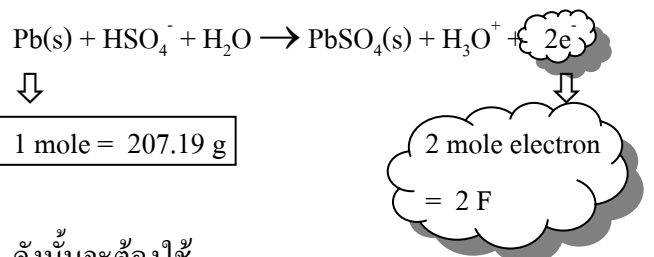
**วิธีคิด** 1 ampere for 100 hours is

$$\left( 1 \frac{\text{C}}{\text{sec}} \right) (100 \text{ hours}) \left( 60 \frac{\text{min}}{\text{hour}} \right) \left( 60 \frac{\text{sec}}{\text{min}} \right)$$

$$= 3.6 \times 10^5 \text{ C}$$

$$= \left( \frac{360,000 \text{ C}}{96,500 \text{ C/Faraday}} \right)$$

$$= 3.73 \text{ Faradays}$$

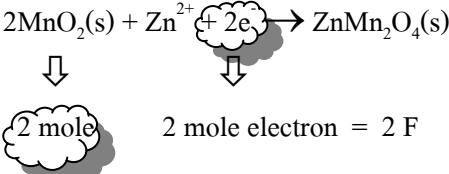


ดังนั้นจะต้องใช้

$$\text{Pb} = (3.73 \text{ F}) \left( \frac{1 \text{ mole of Pb}}{2 \text{ F}} \right) \left( 207.19 \frac{\text{g}}{\text{mole}} \right)$$

$$= 385 \text{ g}$$

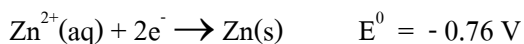
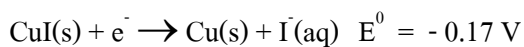
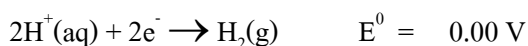
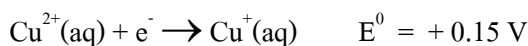
**ตัวอย่างที่ 15** ใน flashlight cell ปฏิกิริยาที่แคโทดเป็นดังนี้  $2\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ZnMn}_2\text{O}_4(\text{s})$  ถ้า flashlight cell ให้กระแสออกมา 4.6 มิลลิแอมแปร์ (milliamp) จะต้องใช้เวลากี่วินาที ถ้าเริ่มต้น  $\text{MnO}_2$ หนัก 3.50 กรัม (มวลอะตอมของ O = 15.9994 , Mn = 54.9380)

**วิธีคิด** 1 mole of  $\text{MnO}_2$   
 = 54.9380 + (2 x 15.9994) = 86.94 g  
 $\left(\frac{3.50 \text{ g of MnO}_2}{86.94 \text{ g/mole}}\right) = 0.0403 \text{ mole}$   
 $2\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ZnMn}_2\text{O}_4(\text{s})$   


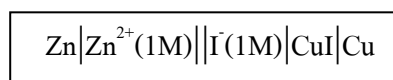
ดังนั้นจะต้องใช้เวลา

$$= (0.0403 \text{ mole of MnO}_2) \left(\frac{2 \text{ Faradays}}{2 \text{ moles of MnO}_2}\right) \left(\frac{96,500 \text{ C}}{\text{Faraday}}\right) \left(0.0046 \frac{\text{C}}{\text{sec}}\right) = 8.5 \times 10^5 \text{ sec (which is about 10 days)}$$

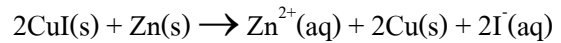
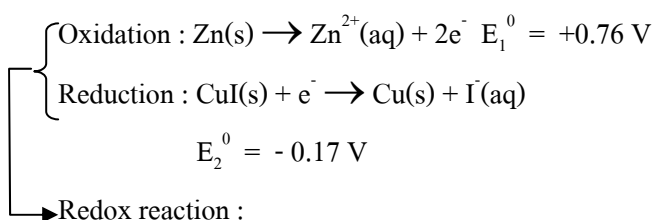
**ตัวอย่างที่ 16** กำหนดปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ให้ดังนี้



จงคำนวณหาความต่างศักย์ของเซลล์



**วิธีคิด**



$$\begin{aligned} E^0 \text{ ของเซลล์} &= E_1^0 + E_2^0 \\ &= +0.76 - 0.17 \text{ V} \\ &= +0.59 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{หรือใช้สูตร ... } E_{\text{cell}}^0 &= E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0 \\ &= -0.17 - (-0.76) \\ &= +0.59 \text{ V} \end{aligned}$$

**สมการของเนิร์นสต์ (Nernst's Equation)**

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.0592}{n} \log K$$

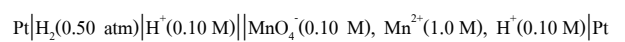
$E_{\text{cell}}$  = ความต่างศักย์ของเซลล์ที่ไม่ใช่สภาวะมาตรฐาน

$E_{\text{cell}}^0$  = ความต่างศักย์ของเซลล์ที่สภาวะมาตรฐาน

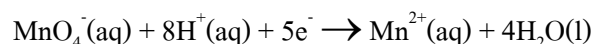
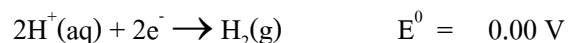
$n$  = จำนวนอิเล็กตรอนที่เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยารีดอกซ์

$K$  = ค่าคงที่สมดุล

**ตัวอย่างที่ 17** จงคำนวณหาความต่างศักย์ของเซลล์

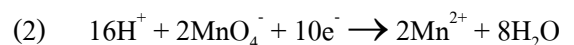
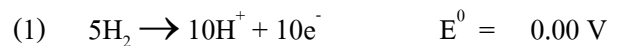


กำหนด  $E^0$  ให้ดังนี้

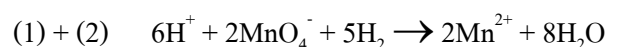


$$E^0 = 1.51 \text{ V}$$

**วิธีคิด** The half-reactions are combined as follows :



$$E^0 = 1.51 \text{ V}$$

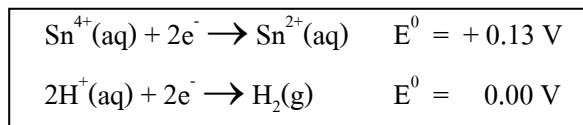


$$E_{\text{cell}}^0 = +1.51 \text{ V}$$

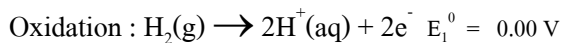
จากสมการของเนินสท์

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cell}} &= E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.0592}{n} \log K \\
 &= E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \left( \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^8}{[\text{H}^+]^6 [\text{MnO}_4^-]^2 \cdot \text{P}_{\text{H}_2}^5} \right) \\
 &= +1.51 - \frac{0.0592}{10} \log \left( \frac{(1)^2 (1)^8}{(0.10)^6 (0.10)^2 (0.50)^5} \right) \\
 &= +1.51 - (5.92 \times 10^{-3}) \log (3.2 \times 10^9) \\
 &= +1.51 - (5.92 \times 10^{-3}) (9.505) \\
 &= +1.45 \text{ Volt}
 \end{aligned}$$

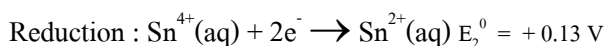
**ตัวอย่างที่ 18** จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $\text{Sn}^{4+}$  ที่อยู่ในสารละลายกับ  $1.00 \text{ M Sn}^{2+}$  ion เมื่อนำมาต่อกับครึ่งเซลล์ไฮโดรเจน ซึ่ง  $\text{Sn}^{2+}$  จะถูกออกซิไดส์หรือ  $\text{Sn}^{4+}$  จะถูกรีดิวซ์ภายใต้สภาวะเดียวกันและจะได้รับความต่างศักย์ของเซลล์เท่ากับศูนย์ กำหนดให้



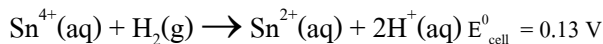
**วิธีคิด**



+



Redox :



จากสมการของเนินสท์

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cell}} &= E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.0592}{n} \log K \\
 E_{\text{cell}} &= E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \left( \frac{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Sn}^{4+}] [\text{H}_2]} \right) \\
 0 &= 0.13 - \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{(1)(1)^2}{[\text{Sn}^{4+}](1)} \right) \\
 0 &= 0.13 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Sn}^{4+}]}
 \end{aligned}$$

$\log \frac{1}{[\text{Sn}^{4+}]} = \frac{(2)(0.13)}{(0.0592)} = 4.4$
--

$$\log [\text{Sn}^{4+}] = -4.4 \text{ เปิด antilog}$$

$$\text{จะได้ } [\text{Sn}^{4+}] = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ ( $\Delta G$ ) กับ electrochemical process ในเซลล์ที่อุณหภูมิและความดันคงที่ เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$\Delta G_{\text{p,T}} = -nFE \quad \dots (1)$
--

เมื่อ  $n$  = จำนวนโมลของอิเล็กตรอนที่เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยารีดอกซ์

$E$  = ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

$F$  = ค่าคงที่ของฟาราเดย์ = 96,500 คูลอมบ์

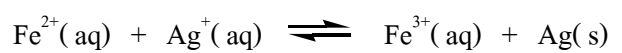
ถ้า  $E > 0$  แล้ว  $\Delta G_{\text{p,T}} < 0$  ปฏิกิริยาในเซลล์นี้จะเกิดขึ้นเองได้ (spontaneous reaction)

แต่ถ้า  $E < 0$  ,  $\Delta G_{\text{p,T}} > 0$  ปฏิกิริยาย้อนกลับในเซลล์จะเกิดขึ้นเองได้ หรือปฏิกิริยาไปข้างหน้าของเซลล์เกิดขึ้นเองไม่ได้และถ้า  $E = \Delta G_{\text{p,T}} = 0$  (เช่น ไฟหมดหม้อแบตเตอรี่) ปฏิกิริยาของเซลล์นี้จะเข้าสู่ภาวะสมดุล (equilibrium) ในสภาวะมาตรฐานจะได้

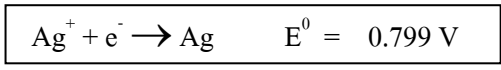
$\Delta G_{\text{p,T}}^0 = -nFE^0 \quad \dots (2)$
--

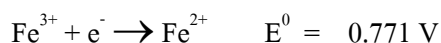
สภาวะมาตรฐานอุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  หรือ  $298 \text{ K}$

**ตัวอย่างที่ 19** ถ้าความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  เท่ากันจะต้องใช้  $[\text{Ag}^+]$  ที่โมลต่อลิตร จึงจะทำให้เซลล์แกลแวนิกที่เกิดจาก  $\text{Ag}^+|\text{Ag}$  และ  $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$  เป็นศูนย์ ปฏิกิริยาเป็นดังนี้

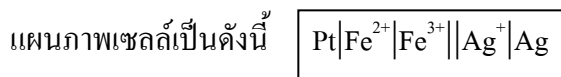
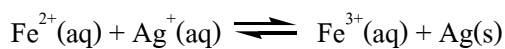


และคำนวณหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยานี้ที่  $25^\circ\text{C}$  เมื่อ





วิธีคิด จากปฏิกิริยา



$$\begin{aligned} \therefore E_{\text{cell}}^0 &= E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 \\ &= +0.799 - 0.771 \text{ V} \\ &= +0.028 \text{ V} \end{aligned}$$

จากสมการของเนินส์ท์

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ag}^+]} \right)$$

$$\boxed{0 = 0.028 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}}$$

$$0 = 0.028 + 0.0592 \log [\text{Ag}^+]$$

$$\boxed{\begin{aligned} \log [\text{Ag}^+] &= -\frac{0.028}{0.0592} \\ &= -0.47 \end{aligned}}$$

เปิด antilog จะได้  $[\text{Ag}^+] = 0.34 \text{ mol.dm}^{-3}$

จากสูตร

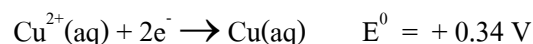
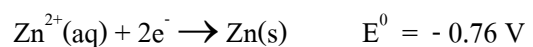
$$\boxed{\Delta G^0 = -nFE^0}$$

$$\begin{aligned} \log K &= \frac{\Delta G^0}{2.303RT} \\ &= \frac{nFE^0}{2.303RT} \\ &= \frac{nE^0}{0.0592} \\ &= \frac{0.028}{0.0592} \\ &= 0.47 \end{aligned}$$

$$\boxed{\therefore K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ag}^+]} = 3.0}$$

ตัวอย่างที่ 20 จงคำนวณหา  $\Delta S^0$  ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 1.00 mol Zn ใน 1.00 M  $\text{Zn}^{2+}$  และ 1.00 M  $\text{Cu}^{2+}$  ใน Daniell cell ที่อุณหภูมิ 298 K ปฏิกิริยาคือ  $\boxed{\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})}$

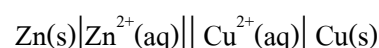
สมมุติความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาตรเปลี่ยน กำหนดให้



$$\Delta H_{\text{product}}^0 = -36.34 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{reactant}}^0 = +15.39 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

วิธีคิด แผนภาพเซลล์คือ



$$\begin{aligned} \therefore E_{\text{cell}}^0 &= E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 \\ &= +0.34 - (-0.76) \text{ V} \\ &= +1.10 \text{ V} \end{aligned}$$

จากสูตร

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta G^0 &= -E^0 nF \\ &= -(1.10)(2)(96500) \\ &= -212 \text{ kJ} \end{aligned}}$$

จากสูตร

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \Delta H_{\text{product}}^0 - \Delta H_{\text{reactant}}^0 \\ &= -(36.34 \text{ kcal/mol}) - (15.39 \text{ kcal/mol}) \\ &= -51.73 \text{ kcal} \\ &= -216 \text{ kJ} \end{aligned}$$

จากสูตร

$$\boxed{\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S^0 &= \frac{-216 - (-212)}{298} \\ &= \frac{-4000 \text{ J}}{298 \text{ K}} \\ &= -13 \text{ J.K}^{-1} \end{aligned}$$

## เอกสารอ้างอิง

Goldberg, E.D. (2000). **Chemistry**. New York: Mcgraw-Hill.

Sienko, M.J. (2001). **Chemistry problems**. New York: W.A. Benjamin.