

คู่มือนักเรียน (Student's guide)

ชนิดและศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดโลหะและอิเล็กโทรดแบบแผ่นเยื่อ

(Types of Metallic and membrane Electrodes and Electrode Potentials)

หน่วยที่ 1 อิเล็กโทรดและศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรด

เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Cell) เป็นระบบรวมของการทำงานที่ประกอบด้วยสารที่เป็นตัวนำไฟฟ้า (electrode) และสารละลายที่สามารถนำไฟฟ้าได้ (electrolyte) เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบ่งออกได้ 2 ประเภท

1. เซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดที่เมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วสามารถจะให้พลังงานไฟฟ้าได้เช่น ถ่านไฟฉาย ซึ่งมีแท่งแกรไฟท์อยู่ภายในทำหน้าที่เป็นแคโทด (Cathode) และแผ่นสังกะสีค้ำนอกเป็นแอโนด (Anode) โดยมีของผสมของมันกานีสไดออกไซด์ ( $MnO_2$ ), ผงถ่าน, อัมโมเนียมคลอไรด์ ( $NH_4Cl$ ), และสังกะสีคลอไรด์ ( $ZnCl_2$ ) เป็น electrolyte หรือแบตเตอรี่รถยนต์มีแผ่นตะกั่ว (Pb) เป็นแอโนดและตะกั่วออกไซด์ ( $PbO_2$ ) เป็นแคโทด โดยมีกรดกำมะถัน ( $H_2SO_4$ ) เป็น electrolyte เซลล์ไฟฟ้าดังกล่าวนี้สามารถให้พลังงานไฟฟ้าได้เรียกว่า "Galvanic หรือ Voltaic cell"

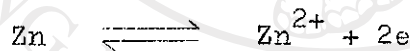
2. เซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดที่ต้องผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปก่อนแล้วจะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้เช่น การแยกสารละลายด้วยกระแสไฟฟ้า (electrolysis) การชุบโลหะ (electroplating) เป็นต้น เซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้เรียกว่าอิเล็กโทรไลติกเซลล์ (electrolytic cell)

การกำหนดเครื่องหมายของอิเล็กโทรดของ เซลล์ไฟฟ้าทั้งสองชนิดนี้แตกต่างกันกล่าวคือ กรณีอิเล็กโทรไลติกเซลล์ อิเล็กโทรดที่ต่อกับขั้วลบของแบตเตอรี่เรียกว่า

แคโทด (Cathode) และที่คู่กับขั้วบวกเรียกว่า แอโนด (Anode) อีออน ที่ไปเกาะตรงแคโทดเรียกว่า "แคทไอออน" (Cation) และที่ไปเกาะตรงแอโนดเรียกว่า "แอนไอออน" (Anion) ส่วนในกรณีเซลล์ไฟฟ้าเคมีกำหนดเครื่องหมายตรงกับขั้วทั้งหมด

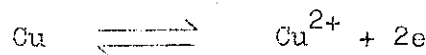
(ข้อสำคัญที่ควรจำ ออกซิเดชันเกิดที่แอโนด รีดักชันเกิดที่แคโทด ใช้ได้กับเซลล์ทั้ง 2 ชนิด)

ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรด (Electrode Potentials) เมื่อเรานำอิเล็กโทรดจุ่มลงในสารละลาย electrolyte และเป็นสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะไอออนชนิดเดียวกับอิเล็กโทรดนั้น พบว่ามันจะเกิดปฏิกิริยาผันกลับ (reversible reaction) ระหว่างอะตอมของโลหะที่ผิวอิเล็กโทรดกับไอออนของโลหะในสารละลายนั้น ซึ่งเกิดขึ้นที่ผิวรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรดกับสารละลายนั้นจริง เมื่อนำโลหะสังกะสีจุ่มลงในสารละลายสังกะสีซัลเฟตก็จะเกิดปฏิกิริยาผันกลับที่สมดุลระหว่างอะตอมของโลหะสังกะสีกับสังกะสีไอออนในสารละลายดังนี้.-



เนื่องจากอัตราเร็วของการละลายของโลหะสังกะสีไปเป็นสังกะสีไอออน และการที่สังกะสีไอออนมาเกาะตัวเป็นโลหะสังกะสีเท่ากัน จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น น้ำหนักของโลหะสังกะสีและความเข้มข้นของสังกะสีไอออนในสารละลายยังคงเท่าเดิม

ทำนองเดียวกันเมื่อนำโลหะทองแดงจุ่มในสารละลายทองแดงซัลเฟตก็จะเกิดปฏิกิริยาผันกลับที่เข้าสู่ภาวะสมดุลเช่นเดียวกันดังนี้



แต่ความสามารถในการละลายของโลหะทั้งสองชนิดเพื่อให้ง่าย  
เป็นอ็อกไซด์ของโลหะนั้นไม่เท่ากัน นั่นคือแนวโน้มในการจะละลายเป็นอ็อกไซด์ไม่เท่ากัน  
จะเป็นผลให้อำนาจทางไฟฟ้าต่างกับด้วย จึงกล่าวได้ว่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดทั้งสอง  
นี้ต่างกัน ในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดเราไม่สามารถจะหาค่าที่ถูกต้องจริง ๆ  
ของมันได้ แต่อาจจะหาได้เป็นค่าสัมพัทธ์โดยเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรดมาตรฐานของ  
ก๊าซไฮโดรเจน (เป็นอิเล็กโทรดที่มีการสร้างความสมดุลระหว่างก๊าซไฮโดรเจน  
ความดัน 1 บรรยากาศ กับไฮโดรเจนอ็อกไซด์ที่มีความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร มีโลหะ Pt  
ที่เคลือบผิวเป็น Pt black ทำหน้าที่เป็น Catalyst โดยกำหนดให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของ  
ไฮโดรเจนอิเล็กโทรดเท่ากับ 0.00 V. ดังนั้น เมื่อเราจะหาค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่ง  
ปฏิกิริยาใด ๆ เราก็นำมาวัดเปรียบเทียบกับไฮโดรเจนอิเล็กโทรด ใช้เครื่อง pH  
meter ค่าโวลต์เตจ (Voltage) หรือค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้จะเป็นค่าศักย์  
ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดนั้น

ตารางแสดงค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของครึ่งเซลล์มาตรฐาน (Standard reduction potential) at 25°C

ครึ่งปฏิกิริยา	$E^\circ$ (Volt)
$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3.05
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2.38
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0.76
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0.44
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+ 0.27
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0.34

จากตารางจะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาของทองแดงจุ่มในสารละลายทองแดงซัลเฟตมีค่าสูงกว่าครึ่งปฏิกิริยาของสังกะสีจุ่มในสังกะสีซัลเฟต แสดงถึงแนวโน้มที่ทองแดงไอออนจะรับอิเล็กตรอนแล้วกลายเป็นโลหะทองแดงจะเกิดได้ดีกว่าสังกะสี ดังนั้นเมื่อเราต่อครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองนี้ให้ครบวงจร และใช้สะพานอิออน (Salt bridge) พบว่าที่ทองแดงอิเล็กโทรดจะมีทองแดงมาเกาะมากขึ้น ส่วนที่สังกะสีอิเล็กโทรดจะค่อย ๆ สึกกร่อนไปที่ละน้อยจนกว่าปฏิกิริยาจะเข้าสู่สภาวะสมดุลเมื่อศักย์ไฟฟ้าทั้งสองปฏิกิริยาเท่ากัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเขียนแทนได้ดังนี้.-



ค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยารวมมีค่า 1.10 Volt. แสดงว่าปฏิกิริยานี้สามารถเกิดขึ้นได้เองอย่างธรรมชาติจนกว่าจะเข้าสู่สภาวะสมดุล แต่ในกรณีที่เรานำครึ่งปฏิกิริยาอื่นเมื่อรวมกันแล้วได้ค่าความต่างศักย์เป็นลบ (-) ปฏิกิริยาที่เราเลือกมานั้นไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง นอกจากจะใช้พลังงานไฟฟ้าผลักดันให้มันเกิดขึ้น

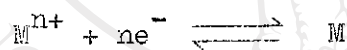
หน่วยที่ 2 การแบ่งชนิดและศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดโลหะ

อาจแบ่งอิเล็กโทรดโลหะ ตามลักษณะของการเกิดปฏิกิริยาได้ 3

ประเภทคือ.-

1. Electrode of the first kind เป็นอิเล็กโทรดที่ใช้สำหรับวัดอิออนที่เกิดออกซิเดชันหรือ reduction ได้โดยตรงกับอิเล็กโทรดนั้น แบ่งออกตามลักษณะของอิออนที่วัดได้ 2 แบบคือ cationic electrode เป็นอิเล็กโทรดที่มีการสร้างสมดุลระหว่างอะตอมของโลหะกับแก๊สอิออนชนิดเดียวกันกับโลหะที่มีอยู่ในสารละลายนั้น Anionic electrode เป็นอิเล็กโทรดที่มีการสร้างสมดุลระหว่างอะตอมของสารกับ anion ชนิดเดียวกับสารที่มีอยู่ในสารละลายนั้น

ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดชนิด Cationic electrode ในกรณีที่มีสมดุลระหว่างโลหะกับอิออนของโลหะในสารละลาย ซึ่งเขียนแทนโดยสมการดังนี้.-



โลหะ M ที่ใช้กันในอิเล็กโทรดชนิดนี้ได้แก่ Ag, Cu, Hg, Pb และ Cd เพราะว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะเหล่านี้จะแปรตามความเข้มข้นของอิออนชนิดเดียวกันกับโลหะที่มีอยู่ในสารละลาย ส่วนโลหะชนิดอื่นเช่น Fe, Ni, Co, W และ Cr ไม่นิยมใช้ ทั้งนี้เนื่องจากนอกจากโลหะเหล่านี้จะแข็งแก่เปราะแล้ว ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากโลหะเหล่านี้ยังวัดได้ไม่คงที่ด้วย อาจจะเนื่องจากสาเหตุที่เกิดออกซิเดชันของโลหะเคลือบบนผิวของโลหะเหล่านี้ได้ง่าย

ค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์นี้สามารถคำนวณได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ของ Nernst คือ

$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]}{[M^{n+}]} \dots\dots\dots (1)$$

เมื่อ  $E_{M/M^{n+}}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ของครึ่งปฏิกิริยาที่สภาวะใด ๆ

$E_{M/M^{n+}}^{\circ}$  คือ ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้มาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐาน

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) = 8.314 joule.

T คือ อุณหภูมิในหน่วยของค่าสัมบูรณ์ ( $^{\circ}K$ ) ที่  $25^{\circ}C = 298^{\circ}K$

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ในการเกิดรีดักชันต่อ 1 cation (หรือเทียบเท่ากับวาเลนซ์ของโลหะในสารละลาย)

F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday's constant) 96493 coulombs

จาก (1)  $E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]}{[M^{n+}]}$  ความเข้มข้นของโลหะ  
ถือว่าคงที่ = 1

$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^{\circ} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log [M^{n+}] \dots\dots\dots (2)$$

แทนค่า  $E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^{\circ} + \frac{(2.303)(8.314 \text{ joule}\cdot\text{k}^{-1})(298 \text{ k}^{\circ}) \log [M^{n+}]}{n(96493 \text{ coulomb})}$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright © by Chiang Mai University  
All rights reserved

$$\therefore E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log [M^{n+}] \quad (\text{หน่วยเป็นโวลต์}) \dots\dots(3)$$

จากสมการที่ (3) จะเห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดแปรผันตาม  $\log [M^{n+}]$

ตัวอย่างที่ 1 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยแคดเมียมอิเล็กโทรด  
จุ่มอยู่ในสารละลายที่มี  $Ca^{2+}$  เข้มข้น = 0.01 M

จากตารางค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยามาตรฐาน



เขียนในรูปสมการของ Nernst จะได้

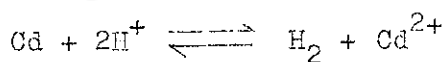
$$E_{Ca/Ca^{2+}} = E_{Ca/Ca^{2+}}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log [Ca^{2+}]$$

แทนค่า

$$\begin{aligned} E_{Ca/Ca^{2+}} &= -0.403 + \frac{0.0592}{2} \log 0.01 \\ &= -0.403 - 0.0592 \end{aligned}$$

$$\therefore E_{Ca/Ca^{2+}} = -0.462 \text{ V. } \underline{\text{Ans.}}$$

จากค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้นี้แสดงว่าเมื่อต่อครึ่งปฏิกิริยานี้เข้ากับไฮโดรเจน  
อิเล็กโทรดมาตรฐานแล้ว จะมีค่าต่ำกว่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของไฮโดรเจน ดังนั้นจะต้อง  
กลับสมการนี้ให้อยู่ในรูปออกซิเดชันก่อน จึงจะทำให้ปฏิกิริยาเป็นไปได้เองตามธรรมชาติ  
ดังนี้.-



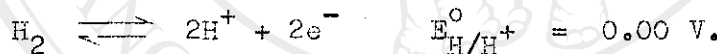
ไฮโดรเจนอิเล็กโทรดมาตรฐาน (Standard Hydrogen Elec-

trode) เป็น Cationic electrode ที่สำคัญใน metallic electrode แบบ First kind ในไฮโดรเจนอิเล็กโทรดที่มีการสร้างสมดุลระหว่างก๊าซไฮโดรเจนไอออน (H<sup>+</sup>) ในสารละลายที่เป็นกรด โดยมี Pt ซึ่งอยู่ในรูป Pt black เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ความดันของก๊าซไฮโดรเจน 1 บรรยากาศ

Pt black ทำหน้าที่ช่วยเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญอยู่ 2 อย่างคือ

1. เร่งปฏิกิริยา  $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$
2. เนื่องจาก Pt black ถูกทำให้มีพื้นที่ผิวมากกว่า Pt จึงมีพื้นที่ที่จะให้ก๊าซไฮโดรเจนเกาะตรงอิเล็กโทรดได้หนาแน่นจึงเกิดสมดุลกับไฮโดรเจนไอออนได้ดี

ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในไฮโดรเจนอิเล็กโทรดมาตรฐานเกิดได้ดังนี้.-



ปกติเราใช้ไฮโดรเจนอิเล็กโทรดมาตรฐาน เป็นอิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode) เพื่อวัดเปรียบเทียบหาค่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดอื่น ๆ นอกจากนี้แล้วยังเป็นอิเล็กโทรดชนิดเดียวที่สามารถใช้วัดค่า pH ได้ โดยการที่ใช้ไฮโดรเจนอิเล็กโทรดวัดเทียบกับอิเล็กโทรดอ้างอิงชนิดอื่นเช่น



จากความสัมพันธ์  $E_{\text{cell}} = E_{\text{ทางขวา}} - E_{\text{ทางซ้าย}} \dots \dots \dots (4)$

$E_{\text{ทางขวา}}$  เป็นครึ่งปฏิกิริยาของไฮโดรเจนอิเล็กโทรดครึ่งซึ่งเขียนแทนเป็นสมการได้ดังนี้.-



$$E_{\text{H}/\text{H}^+} = E_{\text{H}/\text{H}^+}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$P_{\text{H}_2}$  คือ ความดันของก๊าซไฮโดรเจนในสภาวะมาตรฐาน = 1 บรรยากาศ

$[\text{H}^+]$  คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนในสภาวะมาตรฐาน = 1 M

$$E_{\text{H}/\text{H}^+} = E_{\text{H}/\text{H}^+}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{H}^+]^2$$

แทนค่า  $E_{\text{H}/\text{H}^+} = 0.00 + \frac{2(2.303) RT \log [\text{H}^+]}{2F}$

$\therefore E_{\text{H}/\text{H}^+} = \frac{2.303 RT}{F} \log [\text{H}^+]$

แทนค่าในสมการ (4)

$$E_{\text{cell}} = \frac{2.303 RT \log [\text{H}^+]}{F} - E_{\text{ref}}$$

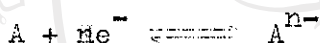
$$\log [\text{H}^+] = \frac{(E_{\text{cell}} + E_{\text{ref}}) F}{2.303 RT}$$

$$\text{แต่ } \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{-(E_{\text{cell}} + E_{\text{ref}}) F}{2.303 RT} \dots \dots \dots (5)$$

ศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโตรดชนิด Anionic electrode อิเล็กโตรดชนิดนี้

เกิดจากปฏิกิริยาปฏิกิริยาผันกลับระหว่างอะตอมของสารกับ anion ของมัน โดยมี inert metal เช่น Pt เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เขียนสมการแทนปฏิกิริยาได้และหาค่าศักย์ไฟฟ้าจาก Nernst ได้ดังนี้.-



$$E_{A^{n-}/A} = E_{A^{n-}/A}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{A^{n-}}{A} \right]$$

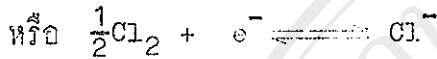
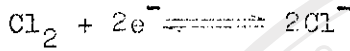
$$\text{แทนค่า } E_{A^{n-}/A} = E_{A^{n-}/A}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \left[ \frac{A^{n-}}{A} \right]$$

ในกรณีที่เป็นก๊าซจะต้องมีค่าความดันของก๊าซเมื่อเป็น gaseous anionic electrode หรือ metallic electrode III First kind เช่น

คลอรีนอิเล็กโตรด (Chlorine electrode) อิเล็กโตรดชนิดนี้

ประกอบด้วยก๊าซคลอรีน (Cl<sub>2</sub>) ที่เกาะบน Pt black และมีการเกิดสมดุลระหว่างก๊าซคลอรีนกับ Cl<sup>-</sup> ที่มีอยู่ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์เราสามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่แปร

ตามความเข้มข้นของ  $\text{Cl}^-$  ที่มีอยู่ในสารละลายได้ดังนี้.-



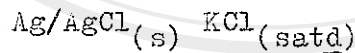
$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}} = E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}}^\circ - 0.0592 \log \frac{[\text{Cl}^-]}{\text{PCl}_2} \frac{1}{2}$$

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}} = E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}}^\circ - 0.0592 \log [\text{Cl}^-] + 0.0592 \log \text{PCl}_2^{1/2}$$

ถ้าหากความดันของก๊าซ  $\text{Cl}_2$  ที่ในช่องที่จะโคคาตักย์ไฟฟ้าแปรตาม  $\log [\text{Cl}^-]$

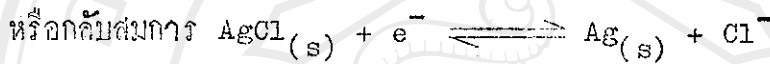
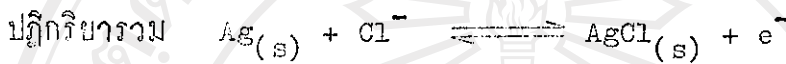
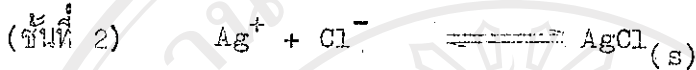
## 2. Electrode of the Second Kind เป็นอิเล็กโทรดที่

สามารถจะวัดอิออนที่ไม่ได้เกิดจากสารออกซิเดชันหรือรีดักชันจากโลหะที่ทำอิเล็กโทรดโดยตรง อิเล็กโทรดนี้ประกอบด้วยตัวโลหะที่เป็นอิเล็กโทรด, เกลือของโลหะที่ละลายได้เล็กน้อย และสารละลายอีกชนิดหนึ่งที่มีแอนไอออนชนิดเดียวกันกับเกลือที่ละลายได้เล็กน้อยนั้น ตัวอย่างเช่น Silver-Silver chloride electrode ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) ซึ่งประกอบด้วยเงิน (Ag),  $\text{AgCl}(\text{solid})$  และสารละลายที่มี  $\text{Cl}^-$  ด้วยเช่น  $\text{KCl}$  เขียนแทนได้ดังนี้.-



ในกรณีนี้ปฏิกิริยาของอิเล็กโทรดจะเกิดจากอิทธิพลของ common ion effect (คือมีไอออนชนิดเดียวกันเพิ่มขึ้นมากกว่าปกติอันเนื่องมาจากได้มาจากสารตัวอื่น) จากตัวอย่าง  $\text{Cl}^-$  จาก  $\text{KCl}$  เป็นตัวทำให้เกิด common ion effect ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดนี้เริ่มต้นจากโลหะ Ag ละลายเป็น  $\text{Ag}^+$  จากนั้น  $\text{Ag}^+$  จะเกิดการรวม

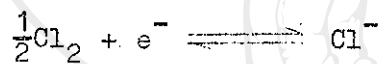
ตัวกัน จากสารละลายเกิดเป็นเกลือที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งเราเขียนสมการแทนปฏิกิริยาได้ดังนี้.-



ลักษณะของปฏิกิริยานี้คล้ายคลึงกับปฏิกิริยาที่เกิดจากก๊าซคลอรีนอิเล็ก-

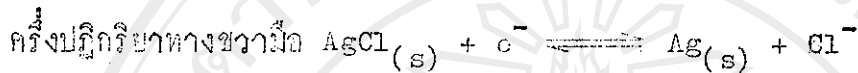
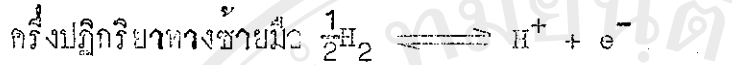
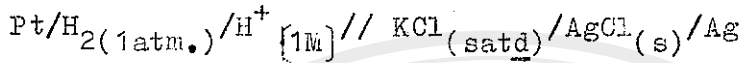
โทรดที่กล่าวแล้วใน Electrode of the first kind (I) anionic electrode

คือ



ปกติอิเล็กโทรดประเภท second kind นำมาใช้กันอย่างกว้างขวางในทางไฟฟ้าเคมี เพราะว่าอิเล็กโทรดนี้สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยานั้นกลับของอิเล็กโทรดกับแอนไอออนหลายตัวที่ไม่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยานั้นกลับโดยตรงจากตัวมันเอง เช่น sulfate, oxalate เป็นต้น

ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดแบบ second kind การหาค่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดชนิดนี้อาจทำได้โดยวัดเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรดของไฮโดรเจนแบบมาตรฐาน ตัวอย่างในกรณีของ Ag/AgCl จะเกิดได้ดังนี้.-



$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{Ag}(\text{s})]}{\text{PH}_2^{1/2}[\text{AgCl}(\text{s})]}$$

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} (\ln [\text{H}^+] + \ln [\text{Cl}^-] + \ln [\text{Ag}(\text{s})] - \ln \text{PH}_2^{1/2} - \ln [\text{AgCl}(\text{s})])$$

$$\text{แทนค่า } [\text{H}^+] = 1\text{M.}, \text{PH}_2^{1/2} = 1 \text{ atm.}, [\text{Ag}(\text{s})] \text{ และ } [\text{AgCl}(\text{s})] = \text{constant}$$

$$\text{ดังนั้น } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]$$

$$\text{หรือ } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - 0.059 \log [\text{Cl}^-] \dots \dots \dots (6)$$

จากสมการที่ (6) จะเห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะแปรผันตาม log ความเข้มข้นของ  $\text{Cl}^-$  แต่อย่างไรก็ตามเราอาจจะหาค่าในรูปของศักย์ไฟฟ้าที่แปรตาม log ความเข้มข้นของไอออนของโลหะได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ของ solubility product constant จากค่าของ  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  อิเล็กโทรดจะเกิด solubility

product constant ของ AgCl ได้ดังนี้

$$K_{sp, AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$$

ดังนั้น  $[Cl^-] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]}$

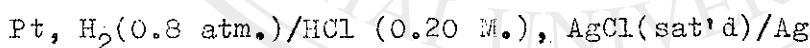
แทนค่า  $[Cl^-] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]}$  ลงในสมการที่ (6) จะได้ค่าศักย์ไฟฟ้าดังนี้.-

$$E_{Ag/AgCl} = E_{Ag/AgCl}^{\circ} - 0.059 \log \frac{K_{sp}}{[Ag^+]}$$

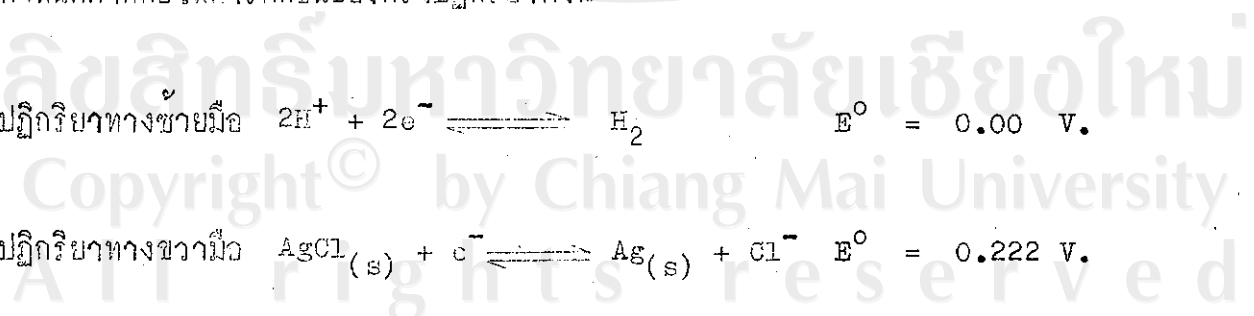
$$E_{Ag/AgCl} = E_{Ag/AgCl}^{\circ} - 0.059 \log K_{sp} + 0.059 \log [Ag^+] \dots (7)$$

จากสมการที่ (7) ถ้า  $E_{Ag/AgCl}$  คงที่ จะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดจะแปรผันตาม  $\log$  ความเข้มข้นของ  $Ag^+$  ภาย

ตัวอย่าง จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของ cell



โดยกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของครึ่งปฏิกิริยาดังนี้



วิธีทำ

ศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาขั้วมือ  $E_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = E_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$

แทนค่า  $E_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = 0.00 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(0.8)}{(0.20)^2}$

$$E_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = -0.038 \text{ V.}$$

ศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาขั้วมือ  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$

แทนค่า  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.222 - 0.059 \log (0.20)$

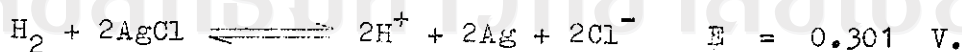
$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = +0.263 \text{ V.}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ขั้วมือ}} - E_{\text{ขั้วมือ}}$$

$$= +0.263 - (-0.038) \text{ V.}$$

$$\therefore E_{\text{cell}} = +0.301 \text{ V.}$$

นั่นคือ ศักย์ไฟฟ้าของ cell มีค่า = +0.301 V. ซึ่งเขียนแทนด้วยสมการได้ดังนี้.-

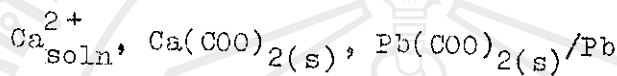


Copyright© by Chiang Mai University

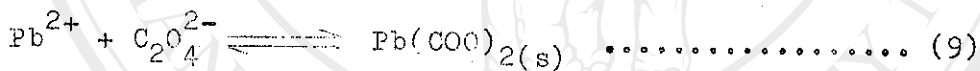
All rights reserved

3. Electrode for the third kind เป็นอิเล็กโทรดที่ใช้

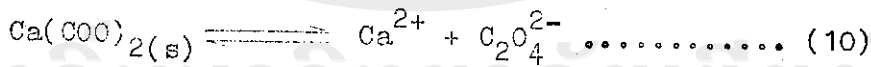
สำหรับวัด Cation ที่ไม่ได้ออกจากการออกซิเดชันหรือรีดักชันโดยตรงกับตัวอิเล็กโทรด อิเล็กโทรดนี้ประกอบด้วยโลหะที่ทำอิเล็กโทรด, เกลือที่ไม่ละลายน้ำของโลหะนั้น, เกลือที่ไม่ละลายน้ำตัวอื่นที่มี anion ชนิดเดียวกัน, และสารละลายของเกลือที่ละลายน้ำได้ โดยมี cation ที่เป็นชนิดเดียวกับกับเกลือที่ไม่ละลายตัวดังข้างนี้.-



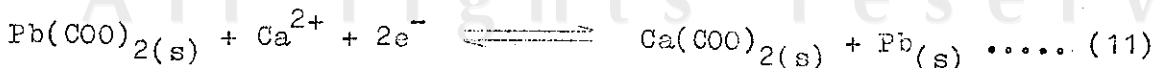
ปฏิกิริยานิวเคลียสเกิดได้โดยเริ่มต้น Pb จะละลายไปเป็น  $\text{Pb}^{2+}$  ซึ่ง  $\text{Pb}^{2+}$  จะรวมกันกับ  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  เกิดเป็น insoluble salt ของ  $\text{Pb}(\text{COO})_2$  ดังสมการ



การเคลื่อนตัวของ oxalate ion จากสารละลายจะเป็นผลทำให้  $\text{Ca}(\text{COO})_2$  เกิดการละลายและแตกตัวออกดังสมการ

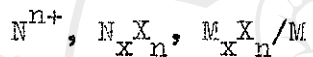
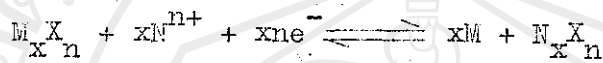


ดังนั้นปฏิกิริยารวม 8, 9, 10 แล้วดับสมการเนื่องจากเมื่อใช้จริง ๆ จะต้องใส่ในรูปครึ่งเซลล์กับอิเล็กโทรดอ้างอิง

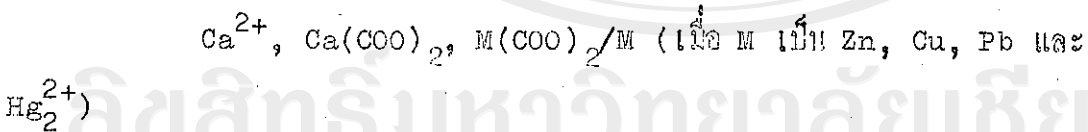
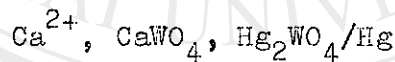
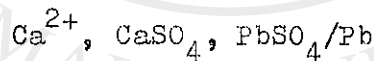
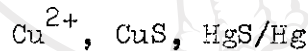
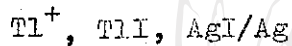


จากสมการ (11) จะเห็นว่าอิเล็กโทรลิตจะเกิดปฏิกิริยาผันกลับที่สัมพันธ์กับ  $Ca^{2+}$  และศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรลิตจะแปรผันตาม  $\log$  ความเข้มข้นของ  $Ca^{2+}$  ค่าย

อิเล็กโทรดชนิดนี้เราสามารถเขียนให้อยู่ในรูปทั่ว ๆ ไปดังนี้.-

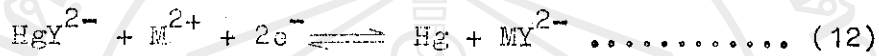


ตัวอย่างของอิเล็กโทรดแบบ third kind ที่ศึกษาโดย Le Blanc และ Harnapp มีดังนี้.-



ต่อมา Reilley และ Schmid ได้ศึกษาอิเล็กโทรดชนิดนี้เมื่อเกลือที่ใส่ทั้งสองชนิดเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้ โดยอยู่ในรูปของเกลือของโลหะกับ EDTA (ethylenediamine tetraacetic acid) หรือ  $H_4Y$  ถ้าศึกษาวิธีการที่ใช้ออกของโลหะที่จะหา

ปริมาณนั้นจะต้องสามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA ได้ดีกว่าเมื่อใช้ปรอท (Hg) ดังนั้นเมื่อเริ่มใช้สารละลายที่มีสารประกอบเชิงซ้อนของปรอท (II) กับ EDTA ( $HgY^{2-}$ ) ถ้าหากในสารละลายมีไอออนของโลหะที่สามารถจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ดีกว่าปรอท (II) กับ EDTA แล้วไอออนเหล่านี้ย่อมจะแทนที่ปรอทได้จึงทำให้มีปรอทหลุดออกมาเป็นอิสระถึงปฏิกิริยาเช่น



(M ที่เกิดได้เช่น  $Ca^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{3+}$ )

ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดแบบ third kind

1. ในกรณีที่ใช้เกลือที่ไม่สามารถจะละลายน้ำได้เช่นสมการที่ (11)

ดังนี้.-

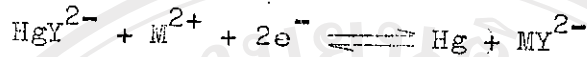


$$E_{Pb/Pb^{4+}} = E_{Pb/Pb^{4+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Ca(COO)_2]^1 [Pb(s)]^1}{[Pb(COO)_2]^1 [Ca^{2+}]}$$

$$\therefore E_{Pb/Pb^{4+}} = E_{Pb/Pb^{4+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log [Ca^{2+}] \dots\dots\dots (13)$$

จงสมการจะได้ว่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดของตะกั่วจะมีค่าแปรผันตาม Log ความเข้มข้นของ  $Ca^{2+}$

2. ในกรณีเมื่อใช้เกลือที่ละลายน้ำได้เข้าในสมการที่ (12) ดังนี้.-



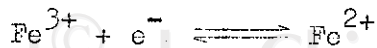
$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}} = E_{\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Mg}][\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}][\text{HgY}^{2-}]}$$

โดยปกติวิธีนี้จะเติม  $\text{HgY}^{2-}$  ที่มากเพื่อทำให้  $\text{HgY}^{2-}$  มีค่าคงที่ ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าจะได้

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}} = E_{\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{M}^{2+}]}{[\text{MY}^{2-}]} \quad \dots (14)$$

จากสมการจะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดของปรอทจะแปรผันตาม  $\log$  ของอัตราส่วนความเข้มข้นของโลหะหนักตัวอื่น ค่าความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะนั้นกับ EDTA อิเล็กโทรดชนิดนี้นิยมใช้ในกรณีที่มีการไตเตรชันกับ EDTA

Metallic electrode นอกจากที่ได้แยกออกเป็น 3 ชนิด ดังกล่าวแล้ว ในบางกรณีที่อาจพบบ่อย ๆ ก็คือการใช้ inert metal เช่น ทองคำ (Au), ทองคำขาว (Pt) เป็น electrode ที่วัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่มี ion อยู่สองค่าออกซิเดชัน (oxidation state) ปกติก็ใช้ในกรณีของการ titration เช่น ในสารละลายต่อไปนี้.-



ค่าศักย์ไฟฟ้าจะแปรผันตามอัตราส่วนของความเข้มข้นของอิออนในรูป  
รีดิวซ์ต่ออิออนในรูปออกซิไดซ์ดังนี้.-

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

หรือ

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \quad \dots(15)$$

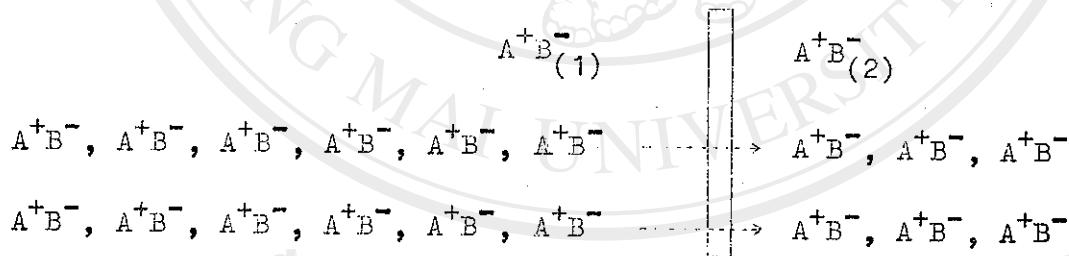
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

หน่วยที่ 3 การแบ่งชนิดและศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดแบบแผ่นเยื่อ (membrane electrode)

อิเล็กโทรดแบบแผ่นเยื่อ (membrane electrode) เป็นอิเล็กโทรดอีกแบบหนึ่งที่ต่างไปจากอิเล็กโทรดโลหะที่กล่าวมาแล้วข้างต้นกล่าวคือ

1. ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากอิเล็กโทรดชนิดนี้ ไม่ได้เกิดจากการถ่ายเทอิเล็กตรอน หรือจากปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันที่เกิดบนโลหะที่ทำอิเล็กโทรดอย่างอิเล็กโทรดโลหะ แต่ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนั้นส่วนใหญ่เกิดจากการเคลื่อนตัวของไอออนในสารละลายที่อยู่คนละด้านของแผ่น เยื่อซึ่งแยกด้วยได้ 2 กรณีคือ

1.1 กรณีที่แผ่น เยื่อนั้นเป็นยอมให้ไอออนบางตัวไอออนเคลื่อนผ่านไปได้ (semipermeable membrane) การเคลื่อนที่ของไอออนจะเคลื่อนจากสารละลายด้านที่มีความเข้มข้นสูงกว่าไปสู่ด้านที่มีความเจือจางกว่า จึงเป็นผลให้ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายทั้งสองด้านของแผ่น เยื่อไม่เท่ากัน (ดังภาพ)

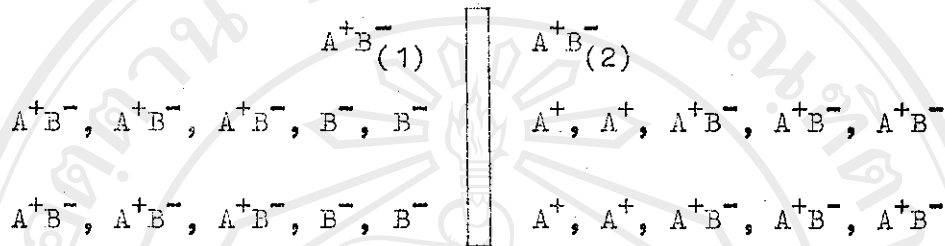


ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright © by Chiang Mai University

จากภาพ ถ้ากำหนดให้สารละลาย  $A^+B^-$  (1) มีความเข้มข้นมากกว่า  $A^+B^-$  (2) และเมมเบรนนี้ยอมให้เฉพาะไอออน  $A^+$  เคลื่อนผ่านได้เท่านั้น จะเกิด

ปรากฏการณ์ที่  $A^+$  จากสารละลาย  $A^+B^-$  (1) ทางซ้ายมือพยายามเคลื่อนผ่านเมมเบรนไปทางขวามือ จะเป็นเหตุให้ทางซ้ายมือมี  $A^+$  เหลือเล็กน้อยและ  $B^-$  จะมีปรากฏเด่นชัดขึ้น และขณะเดียวกันทางขวามือจะมี  $A^+$  มากขึ้นและ  $B^-$  ปรากฏลดน้อยลง (ดังภาพ)



จกภาพจะเห็นว่าประจุทั้งสองด้านแตกต่างกัน เป็นผลทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าได้ต่างกันด้วย

1.2 กรณีที่แผ่นเยื่อนั้นมีสารที่ช่วยทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิออนเฉพาะตัวในสารละลายทั้งสองด้านของแผ่นเยื่อ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนอิออนแบบนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายเช่นกัน จึงเป็นผลให้เกิดศักย์ไฟฟ้าได้เช่นเดียวกับแบบที่ผ่านมา (1.1)

## 2. เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้าที่ใช้กับอิเล็กโตรดแบบแผ่นเยื่อ ต้องใช้

เครื่องมือที่มีความต้านทานสูงมาก ๆ เนื่องจากการเคลื่อนย้ายของอิออนในสารละลายที่ผ่านแผ่นเยื่อนั้นเกิดขึ้นได้โดยง่ายมากจึงเป็นผลให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นน้อย (กระแสที่เกิดขึ้นแปรผันตามอัตราส่วนของประจุของอิออนที่เคลื่อนที่ไปต่อ 1 หน่วยเวลา หรือ  $i = \frac{dq}{dt}$  เมื่อ  $i$  คือ กระแส,  $dq$  คือ ประจุที่เปลี่ยนแปลง,  $dt$  ที่เวลาที่เปลี่ยนแปลงไป) ดังนั้น เมื่อมีกระแสเพียงเล็กน้อยจึงจำเป็นต้องใช้เครื่องมือที่มีความต้านทานสูงมาก ๆ จึงจะวัดค่า

ศักย์ไฟฟ้าได้ถึงความสัมพันธ์  $V = IR$  (เมื่อ  $V$  คือศักย์ไฟฟ้า,  $I$  คือกระแสไฟฟ้า,  $R$  คือความต้านทานของเครื่องวัด)

3. ศักย์ไฟฟ้าอันเนื่องมาจากสารละลายที่มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันไม่สามารถวัดโดยอิเล็กโทรดแบบแผ่นเยื่อ

ชนิดของแผ่นเยื่อ (Type of membrane) ปกติอาจจะเป็นแผ่นเยื่อที่มีองค์ประกอบจากสารเพียงชนิดเดียว (Homogeneous membrane) หรือเป็นแผ่นเยื่อที่มีสารหลายชนิดเป็นองค์ประกอบ (Heterogeneous membrane) แต่ถ้าหากแบ่งตามลักษณะและการทำงานของแผ่นเยื่อแล้วแบ่งประเภทได้ดังนี้.-

1. แผ่นเยื่อที่เป็นรูพรุน (Porous membrane) แผ่นเยื่อชนิดนี้จะยินยอมให้มีการแพร่กระจายของแคทไอออนหรือแอนไอออนที่มีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของรูบนแผ่นเยื่อซึ่งแตกต่างจากการแพร่กระจายของไอออนจะทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าดังกล่าวแล้ว

2. แผ่นเยื่อที่หลอมรวมเป็นแผ่นเรียบ (matrix membrane) แผ่นเยื่อชนิดนี้จะมีกลุ่มของไอออนหลอมรวมกันอยู่โดยอาศัยสารตัวอื่นมาช่วยในการเกาะยึด แผ่นเยื่อชนิดนี้จะยินยอมให้มีการเคลื่อนย้ายไอออนหรือเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายทั้งสองตรงนิวทั้งสองด้านของแผ่นเยื่อ ไอออนที่จะมีการเคลื่อนย้ายหรือแลกเปลี่ยนกันกันไอนั้นจะต้องมีประจุตรงข้ามกันกับกลุ่มของไอออนที่หลอมรวมอยู่ในแผ่นเยื่อ และอาจจะเลือกแลกเปลี่ยนได้เฉพาะตัวไอออนใดไอออนหนึ่งซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของกลุ่มของไอออนที่หลอมรวมอยู่บนแผ่นเยื่อนั้น

การแบ่งชนิดและศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดแบบแผ่นเยื่อ อิเล็กโทรดแบบแผ่นเยื่อโดยทั่ว ๆ ไปใช้เป็นตัวเลือกที่ศึกษาเฉพาะไอออน (Ion selective electrode) ซึ่งแบ่งออกตามชนิดของสารที่ใช้แผ่นเยื่อได้ 4 ชนิด

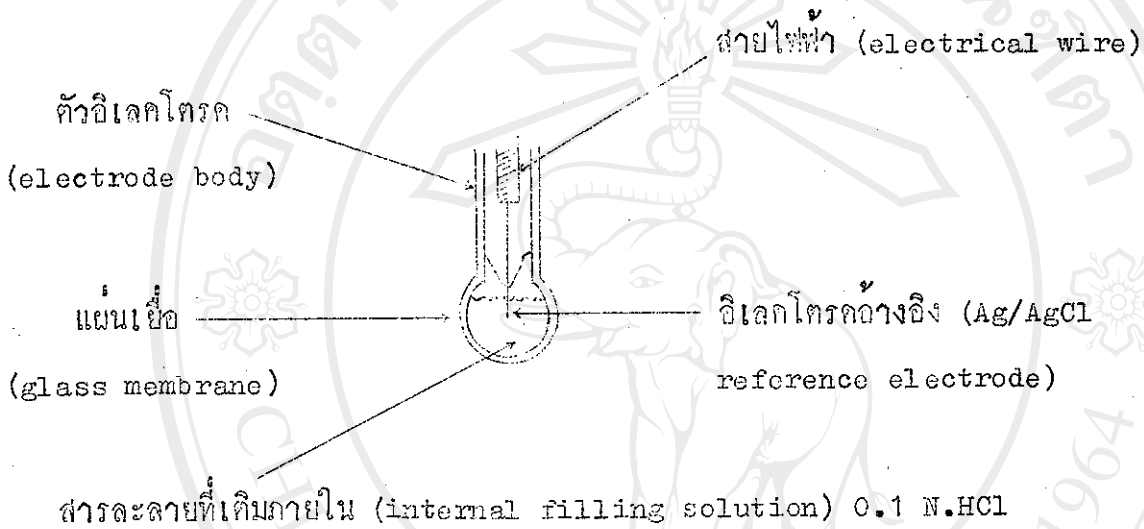
1. Glass membrane electrode
2. Solid state membrane electrode
3. Ion exchange membrane electrode
4. Heterogeneous membrane electrode

1. Glass membrane electrode เป็นอิเล็กโทรดที่แผ่นเยื่อ  
ทำด้วยแก้ว อิเล็กโทรดชนิดนี้จะยอมให้มีการแลกเปลี่ยนเฉพาะไอออนที่มีประจุ + 1  
(Univalent cations) เช่น  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Li^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$   
เป็นต้น ลักษณะการเลือกให้มีการแลกเปลี่ยนเฉพาะไอออนใดไอออนหนึ่งนั้น ขึ้นอยู่กับ  
องค์ประกอบของสารที่ผสมอยู่ในเนื้อแก้วส่วนที่เป็นแผ่นเยื่อ ดังตารางที่แสดงต่อไปนี้.-

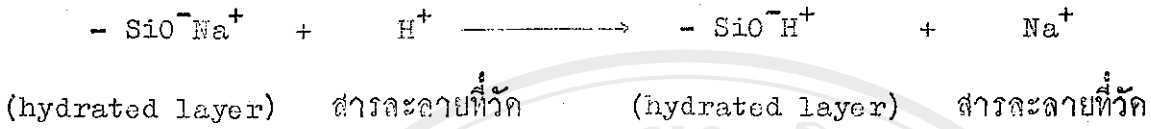
ชนิดของ cation ที่แลกเปลี่ยนได้	องค์ประกอบที่ใช้ในแผ่นเยื่อ	หมายเหตุ
H <sup>+</sup>	22% Na <sub>2</sub> O, 5% CaO, 72% SiO <sub>2</sub>	(ผลิตโดยบริษัท Corning ในสหรัฐอเมริกา) ใช้ได้ดี ในช่วง pH < 11-12
Li <sup>+</sup>	15% Li <sub>2</sub> O, 25% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 60% SiO <sub>2</sub>	
Na <sup>+</sup>	11% Na <sub>2</sub> O, 18% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 71% SiO <sub>2</sub>	
Na <sup>+</sup>	10.4% Li <sub>2</sub> O, 22.6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 67% SiO <sub>2</sub>	ใช้กับ Na <sup>+</sup> ได้ดีมาก แต่ เมื่อทิ้งไว้นาน ๆ ความ สามารถในการแลกเปลี่ยน จะต่ำลง (drift)
K <sup>+</sup>	27% Na <sub>2</sub> O, 5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 68% SiO <sub>2</sub>	
Ag <sup>+</sup>	28.8% Na <sub>2</sub> O, 19.1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 52.1% SiO <sub>2</sub>	ใช้กับ Ag <sup>+</sup> ได้ดีมาก แต่ เสื่อมคุณภาพเร็ว
Ag <sup>+</sup>	11% Na <sub>2</sub> O, 18% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 71% SiO <sub>2</sub>	ใช้กับ Ag <sup>+</sup> ได้ไม่คืบนัก แต่ คงสภาพได้นานกว่า

ลักษณะและการทำงานของ glass membrane electrode

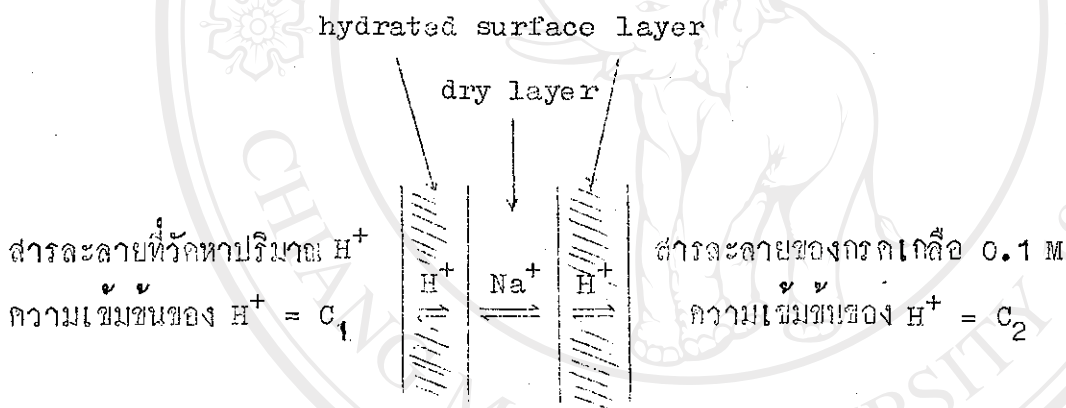
ส่วนสำคัญของ glass membrane electrode ก็คือตรงส่วนที่เป็นกระเปาะแก้วบาง ๆ ที่ปลายสุดของ อิเล็กโทรดดังนี้.-



การทำงานของ glass membrane electrode ชนิดที่เลือกแลกเปลี่ยนเฉพาะไฮโดรเจนไอออน ( $H^+$ ) หรือที่ใช้วัด pH ของสารละลายนั้นสามารถอธิบายได้ดังนี้คือ ก่อนที่เราจะนำ glass electrode ไปวัดปริมาณไฮโดรเจนไอออนของสารละลายใด ๆ เราจำเป็นต้องนำ glass electrode นี้จุ่มในน้ำหรือสารละลายของกรดเกลือเจือจางเพื่อทำให้ผิวคานนอกของแผ่นแก้วอยู่ในสภาพ hydrated layer เสียก่อน จากนั้นจุ่ม glass membrane electrode นี้ลงในสารละลายที่จะวัดหาปริมาณไฮโดรเจนไอออนก็จะเกิดการแลกเปลี่ยนระหว่าง  $Na^+$  ที่อยู่ตรงผิวคานนอกของ hydrated layer กับ  $H^+$  ที่มีในสารละลายได้ดังนี้.-



จากการแลกเปลี่ยนระหว่างแคทไอออนใน hydrated layer ของผิวแผ่นเยื่อกับไฮโดรเจนไอออนที่อยู่ในสารละลายจะก่อให้เกิดศักย์ไฟฟ้าขึ้นได้เพราะว่าการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนไอออนภายใน hydrated layer คำนึงถึงการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนไอออนภายใน hydrated layer คำนึงในค่ากันทำให้มีอำนาจของประจุบวกตรง hydrated layer ทั้งสองค่าแตกต่างกัน (ดังภาพ)



หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือ ถ้าหากไฮโดรเจนไอออนที่อยู่ในสารละลายภายนอกมีน้อยกว่าไฮโดรเจนไอออนที่อยู่ในสารละลายภายในจะทำให้ไฮโดรเจนไอออนที่จะแลกเปลี่ยนกับ Na+ ที่ตรง hydrated layer ภายนอกเกิดได้น้อยกว่า hydrated layer ภายใน จึงเป็นผลให้ตรง hydrated layer ภายนอกมีประจุบวกน้อยกว่า hydrated layer ภายใน (หรือ hydrated layer ภายนอกมีอำนาจเป็นลบ เมื่อ

เปรียบเทียบกับ hydrate layer ภายใน จึงเป็นผลให้เกิดศักย์ไฟฟ้าขึ้น

ส่วนใน dry layer นั้น  $Na^+$  จะทำหน้าที่เป็นตัวส่งผ่านประจุ ระหว่าง hydrated layer ทั้งสองข้าง จึงเป็นผลทำให้มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้ตลอด ใน glass membrane electrode

ศักย์ไฟฟ้าของ glass membrane electrode จึงได้กล่าวมาแล้ว ศักย์ไฟฟ้าตรงผิวสองด้านของ membrane ต่างกัน ดังนั้นถ้าหากมีอิเล็กโทรดจุ่มในสารละลายทั้งสองข้างของแผ่นเยื่อ ก็สามารถจะวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นได้ซึ่งความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนที่มีอยู่ในสารละลายที่เราจะวัด และแสดงความสัมพันธ์ได้ความสมการของ Nernst ดังนี้.-

$$E = (2t_- - 1) \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} + E_j \dots\dots\dots (16)$$

E คือความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้

$t_-$  คือความสามารถของแอนไอออนในสารละลายที่จะมีการแลกเปลี่ยนบนแผ่นเยื่อ (เมื่อแผ่นเยื่อมีการแลกเปลี่ยนเฉพาะแคทไอออน  $t_- = 0$  แต่ถ้าหากแผ่นเยื่อมีการแลกเปลี่ยนเฉพาะแอนไอออน  $t_- = 1$ )

R คือค่าคงที่ของก๊าซ (gas constant) =  $8.314 \text{ joule } ^\circ K^{-1}$

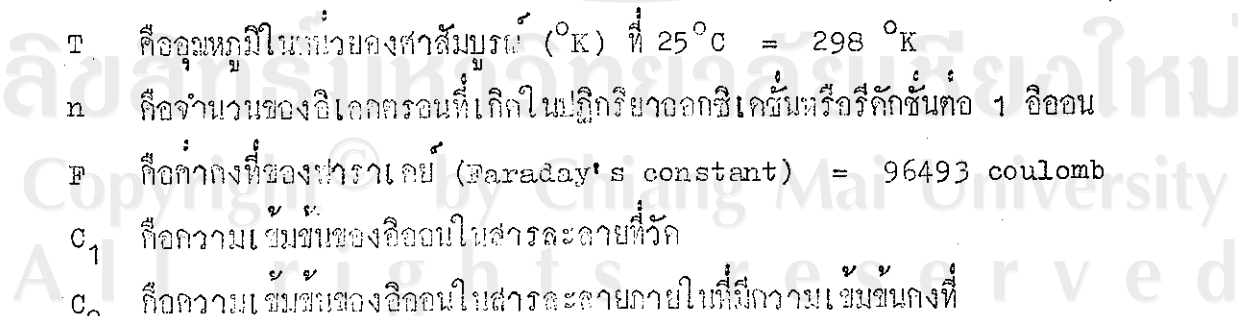
T คืออุณหภูมิในหน่วยองศาสัมบูรณ์ ( $^\circ K$ ) ที่  $25^\circ C = 298^\circ K$

n คือจำนวนของอิเล็กตรอนที่เกิดในปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันต่อ 1 ไอออน

F คือค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday's constant) =  $96493 \text{ coulomb}$

$C_1$  คือความเข้มข้นของไอออนในสารละลายที่วัด

$C_2$  คือความเข้มข้นของไอออนในสารละลายภายในที่มีความเข้มข้นคงที่



$E_j$  คือ liquid junction potential ศักย์อันเนื่องมาจากอิออนพยายามเคลื่อนเข้าหากัน

จากสมการที่ (16) ในกรณีที่วัดค่าปริมาณไฮโดรเจนอิออน ( $H^+$ ) จะได้เป็น

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} + E_j$$

เปลี่ยนเป็น log ฐาน 10  $= -2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{C_2}{C_1} + E_j$

แต่  $C_2$  และ  $E_j$  เป็นค่าคงที่ ดังนั้น

$$E = \text{constant} + 2.303 \frac{RT}{F} \log C_1$$

แทนค่า R, F และ T ที่  $25^\circ C$  จะได้

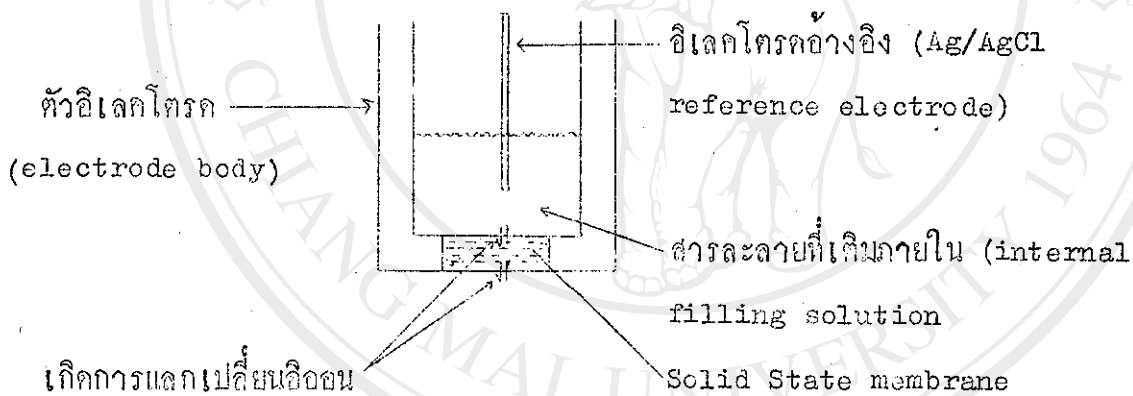
$$E = \text{constant} + 0.059 \log C_1 \dots\dots\dots (17)$$

จากสมการที่ (16)  $C_1$  เป็นความเข้มข้นของอิออนในสารละลายที่จะวัด ดังนั้นจะเห็นว่าค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าในสมการที่ (17) จะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของไฮโดรเจนอิออนในสารละลายที่วัด

2. Solid State membrane electrode เป็นอิเล็กโทรดที่แผ่นเยื่อทำจากเกลือที่ละลายได้น้อยมากของอิออนที่จะศึกษา (sparingly soluble salt) โดยการทำให้อยู่ในรูปผลึกเดี่ยว (single crystal) ด้วยขบวนการทำให้เกาะด้วยกระแส

ไฟฟ้า (electrodeposit) หรืออาจทำให้เป็นแผ่นแข็งโดยการอัดคายความดันสูง ๆ เช่น  $\text{LaF}_3$  membrane จะเลือกให้มีการแลกเปลี่ยนเฉพาะฟลูออไรด์ ( $\text{F}^-$ ) ที่มีอยู่ในสารละลาย เป็นต้น

ลักษณะและการทำงานของ Solid State membrane electrode องค์ประกอบที่สำคัญของ Solid State membrane electrode แสดงได้ดังภาพ



ตรงส่วนของ Solid State membrane จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนเฉพาะตัวที่ผิวทั้งสองด้าน ซึ่งการแลกเปลี่ยนตรงผิวภายในจะเกิดจากไอออนที่อยู่ในสารละลายภายในที่มีความเข้มข้นคงที่ และการแลกเปลี่ยนตรงผิวภายนอกจะเกิดจากไอออนที่อยู่ในสารละลายที่จะศึกษาซึ่งความเข้มข้นไม่คงที่ การแลกเปลี่ยนเกิดขึ้นได้ไม่เท่ากัน จะเป็นผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นตรงผิวของแผ่นเยื่อทั้งสองไม่เท่ากัน ดังนั้น

เมื่อปัดเลคโทรดข้างอิงรวมในสารละลายทั้งภายในและภายนอก (หรือสารละลายที่อยู่ทั้งสองด้านของแผ่นเยื่อ) แล้วก็บ่อนวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นได้

ศักย์ไฟฟ้าของ Solid State membrane electrode

อิเล็กโทรดชนิดนี้ส่วนใหญ่ใช้ศึกษากับพวก halide เช่น  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$  และรวมถึง  $S^{2-}$  ด้วย ดังได้กล่าวแล้วว่าเมื่อการแลกเปลี่ยนของไอออนที่จะศึกษากับผิวแผ่นเยื่อทั้งสองด้านไม่เท่ากัน จะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นต่างกันด้วย เราสามารถวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าซึ่งจะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของไอออนในสารละลายที่จะศึกษา โดยแสดงความสัมพันธ์ได้แก่สมการของ Nernst

$$\Delta E = (2t_- - 1) \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} + E_j$$

ในกรณีที่เกิดการแลกเปลี่ยนของแอนไอออนในแผ่นเยื่อ ดังนั้นจะได้ว่า

$$\begin{aligned} \Delta E &= (2 \times 1) - 1 \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} + E_j \\ &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} + E_j \\ &= 2.303 \frac{RT}{nF} \log C_2 - 2.303 \frac{RT}{nF} \log C_1 + E_j \end{aligned}$$

แต่  $C_2$  และ  $E_j$  เป็นค่าคงที่ ∴ จะได้

$$\Delta E = \text{constant} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log C_1$$

กรณี monovalent  $n = 1$  และแทนค่า  $R, T, F$  ที่  $25^{\circ}\text{C}$

$$E = \text{constant} - 0.059 \log C_1 \dots\dots\dots (18)$$

กรณี divalent  $n = 2$

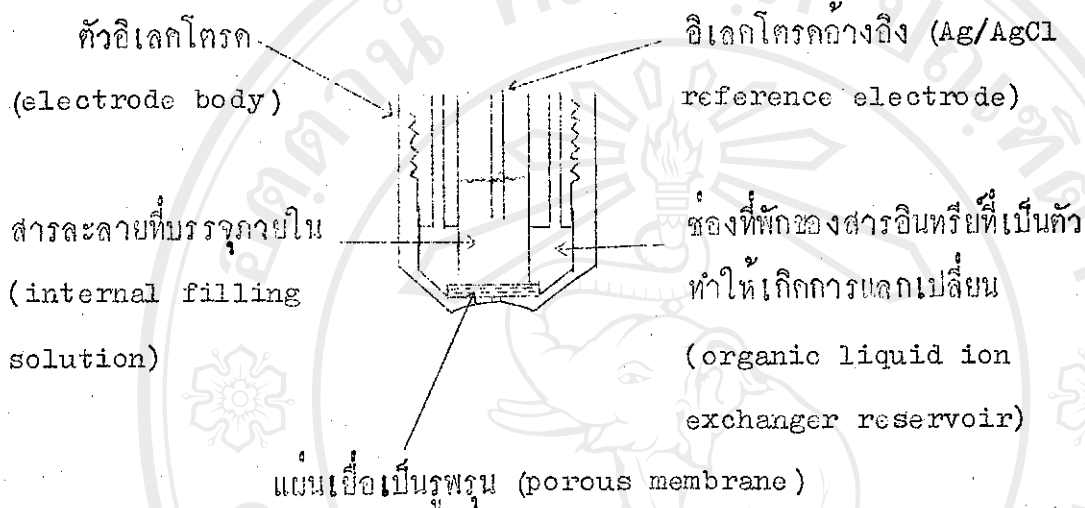
$$E = \text{constant} - \frac{0.059}{2} \log C_1$$
$$E = \text{constant} - 0.029 \log C_1 \dots\dots\dots (19)$$

จากสมการที่ (18), (19) จะเห็นว่าค่าความต่างศักย์ที่วัดได้แปรตามความเข้มข้นของไอออนในสารละลายที่จะศึกษา

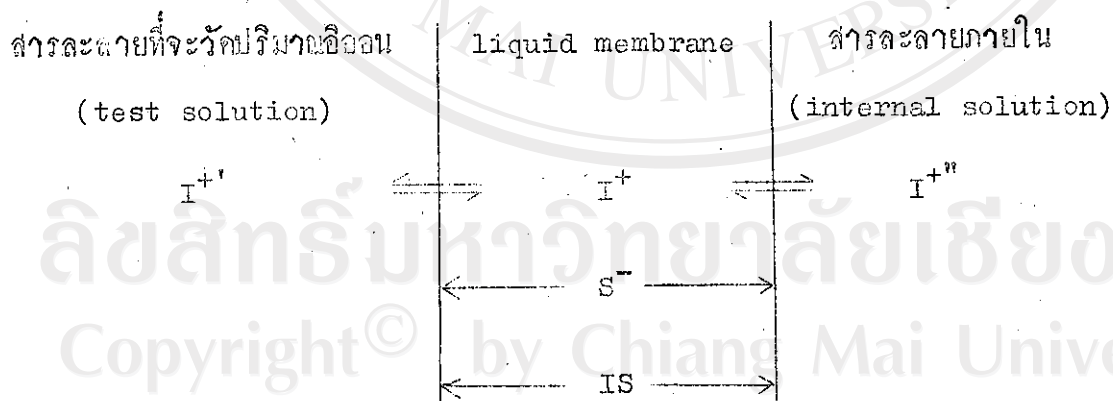
### 3. Liquid membrane electrode or liquid membrane

ประกอบด้วยแผ่น membrane บาง ๆ ที่มีรูพรุน (porous) โดยมีสารอินทรีย์ที่เป็นตัวทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchanging material) ร่วมกับไอออนที่เหมาะสมเป็นเกลือที่เป็นกลางในสภาวะของเหลวซึมเข้าไปในรูพรุนของแผ่นเยื่อนั้น ดังนั้นเมื่อจุ่มอิเล็กโทรดนี้ลงในสารละลายที่จะศึกษาก็หากมีไอออนที่เหมาะสมนั้นอยู่ในสารละลายด้วยแล้วไอออนนั้นจะมีการแลกเปลี่ยนกับไอออนที่อยู่ในรูพรุนของเกลือในแผ่นเยื่อได้ จึงทำให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วทั้งสองด้านของแผ่นเยื่อ ตัวอย่างเช่นในกรณี liquid membrane ที่ศึกษาเฉพาะ  $\text{Ca}^{2+}$  ตัวสารอินทรีย์ที่ใช้คือ di-n-octylphenyl phosphonate เป็นสารละลายและมี Calcium didecyl phosphate เป็นตัวทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนของ  $\text{Ca}^{2+}$  ในสารละลายที่จะศึกษากับในแผ่นเยื่อ

ลักษณะและการทำงานของ liquid membrane electrode



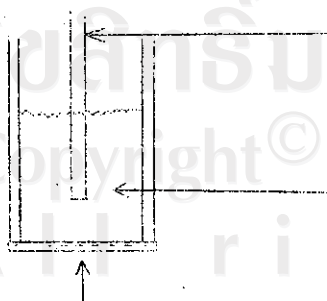
ส่วนสำคัญที่ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนคือ ทรงแผ่นเยื่อซึ่งอธิบายการทำงานในแผ่นเยื่อได้ดังภาพ



- $I^+$  เป็นไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ อยู่ในในแผ่นเยื่อ
- $I^{+'}$  เป็นไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ อยู่ในในสารละลายที่ศึกษา
- $I^{+''}$  เป็นไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ อยู่ในในอิเล็กโทรดและทราบความเข้มข้นที่แน่นอน
- $S^-$  เป็น exchange site ที่มีประจุลบ เคลื่อนอยู่ในในแผ่นเยื่อเท่านั้น
- IS เป็นส่วนที่รวมกันเป็นเกลือเชิงซ้อน (complexed or associated species)

จากภาพ จะมีการแลกเปลี่ยนระหว่าง  $I^{+'}$  กับ  $I^+$  และ  $I^+$  กับ  $I^{+''}$  ซึ่งอัตราการแลกเปลี่ยนเกิดขึ้นได้ไม่เท่ากันจึงเป็นผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ตรงผิวสองด้านไม่เท่ากัน ทั้งนี้เมื่อมีอิเล็กโทรดอ้างอิงจุ่มในสารละลายทั้งสองด้านของแผ่นเยื่อ ก็ย่อมจะวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าได้

Liquid membrane electrode อีกแบบหนึ่งโดยการนำสารอินทรีย์ที่เป็นตัวทำใหเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนผสมในสารละลาย polyvinyl chloride ปล่อยให้แข็งตัวแล้วใช้เป็นแผ่นเยื่อซึ่งเรียกว่า "PVC matrix membrane" แผ่นเยื่อนี้จะเลือกให้มีการแลกเปลี่ยนไอออนเฉพาะตัวใดตัวหนึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารอินทรีย์ที่ใช้ ลักษณะของอิเล็กโทรดแบบนี้แสดงในภาพ



อิเล็กโทรดอ้างอิง (Ag/AgCl reference electrode)  
สารละลายที่บรรจุภายใน (internal filling solution)

P.V.C. matrix membrane

ศักย์ไฟฟ้าของ Liquid membrane electrode

อิเล็กโตรดชนิดนี้สามารถใช้วัดปริมาณไอทั้งแคโทดิกอนและแอนไอออน ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารอินทรีย์ที่เป็นตัวทำใหเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน (Organic liquid ion-exchanger) เท่าที่ศึกษาได้ในปัจจุบันได้แก่  $Ca^{2+}$ ,  $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$  และ  $BF_4^-$  ถึงแม้ว่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนของไอออนในสารละลายทั้งสองด้านกับไอออนในแผ่น เยื่อเกิดได้ไม่เท่ากันจึงเป็นผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ผิวแผ่นเยื่อทั้งสองด้านต่างกัน เมื่อวัดความต่างศักย์ไฟฟ้าตรงสารละลายทั้งสองจะได้อ่านค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะแปรผันตามความเข้มข้นของไอออนที่อยู่ในสารละลายที่จะศึกษาแสดงได้ความสัมพันธ์ของ Nernst ดังนี้

$$E = (2t_- - 1) \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} + E_j$$

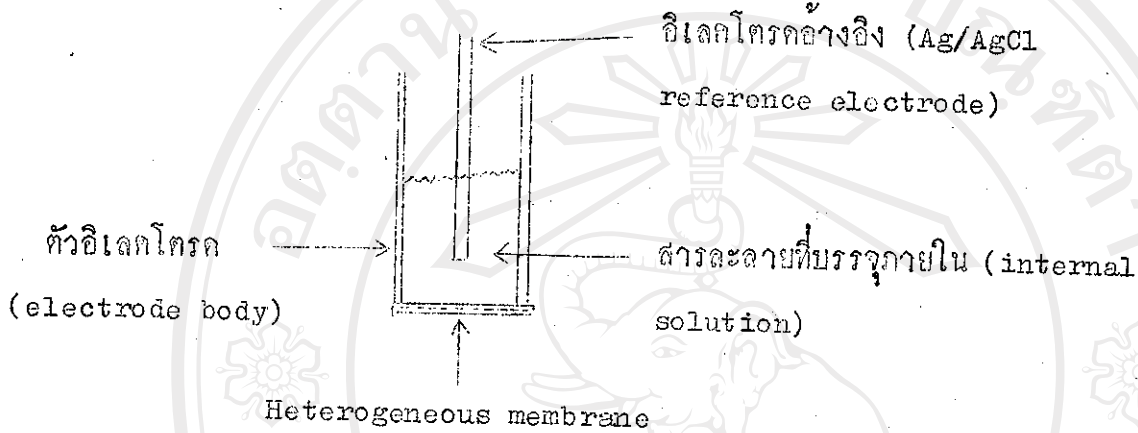
ถ้าเกิดการแลกเปลี่ยนเฉพาะแคโทดิกอนจะได้  $E = \text{constant} + \frac{0.059}{n} \log C_1$

ถ้าเกิดการแลกเปลี่ยนเฉพาะแอนไอออนจะได้  $E = \text{constant} - \frac{0.059}{n} \log C_1$

4. Heterogeneous membrane electrode โดยปกติ

Heterogeneous membrane จะประกอบด้วยเกลือที่จะละลายน้ำได้โดยง่ายของไอออน ที่ต้องการศึกษามาผสมอยู่ในสารอื่นเพื่อทำให้เกาะยึดเป็นแผ่นเช่น น้ำของผสมของเกลือ Silver halides หรือพวก MS (เมื่อ M เป็น divalent heavy metal) ซึ่งเป็นไอออนที่เราจะศึกษาแล้วเติม  $Ag_2S$  อีกให้เป็นแผ่น ( $Ag_2S$  เป็นตัวที่เติมลงไปเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้าของแผ่นเยื่อ) โดยมี inert matrix เป็นตัวช่วยในการเกาะยึด inert matrix ที่ใช้กันได้แก่ Silicone rubber, Polyvinyl chloride, Polyethylene, paraffin wax ฯลฯ

ลักษณะและการทำงานของ Heterogeneous membrane electrode



การแลกเปลี่ยนไอออนบน heterogeneous membrane เกิดขึ้น  
ทำนองเกี่ยวกับการแลกเปลี่ยนไอออนโดยแผ่นเยื่อชนิดอื่นคือ ส่วนผสมที่จะเป็นตัวแลกเปลี่ยน  
ไอออนจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนเฉพาะตัวที่มีอยู่ในสารละลายทั้งสองด้านของแผ่นเยื่อและ  
เนื่องจากความเข้มข้นของไอออนในสารละลายทั้งสองไม่เท่ากัน เกิดการแลกเปลี่ยนได้  
ไม่เท่ากันจึงทำให้ศักย์ไฟฟ้าตรงผิวทั้งสองของแผ่นเยื่อต่างกันสามารถวัดความต่างศักย์  
ไฟฟ้าได้

ศักย์ไฟฟ้าของ Heterogeneous membrane electrode

อิเล็กโทรดชนิดนี้สามารถใช้วัดหาปริมาณทั้งแคตไอออนและแอนไอออน  
ได้เช่นเดียวกัน ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะแปรผันตามความเข้มข้นของไอออนที่มีใน  
สารละลายที่จะศึกษาแสดงโดยความสัมพันธ์ของ Nernst ดังนี้.-

ถ้าเกิดการแลกเปลี่ยนเฉพาะแคทไอออนจะได้  $E = \text{constant} + \frac{0.059}{n} \log C_1$

ถ้าเกิดการแลกเปลี่ยนเฉพาะแอนไอออนจะได้  $E = \text{constant} - \frac{0.059}{n} \log C_1$

### ประโยชน์ที่ได้จากแผ่นเยื่ออิเล็กโทรด

แผ่นเยื่ออิเล็กโทรดส่วนใหญ่ใช้ศึกษาเฉพาะไอออนหรือเรียกว่า "อิเล็กโทรดที่ศึกษาเฉพาะไอออน" (Ion Selective Electrode หรือ I.S.E.) มีการนำมาใช้กันแพร่หลายในปัจจุบันเพราะสามารถทำการวิเคราะห์ที่รวดเร็ว สะดวก และมีความสามารถจะวิเคราะห์ได้แม้ในปริมาณต่ำมาก ๆ ถึง 1 ในล้านส่วน (Part per million หรือ ppm) ขอบเขตในการวิเคราะห์แสดงไว้ดังตารางต่อไปนี้.-

### ประโยชน์ที่ได้จากการใช้ Ion Selective Electrode

ไอออนที่ศึกษา

ผลจากการศึกษาไอออน

อัมโมเนียม ( $\text{NH}_4^+$ )

เป็นการวัดหาปริมาณของยูเรีย ที่มีในโคทิกและปัสสาวะ โดยทางอ้อม

โบรไมด์ ( $\text{Br}^-$ )

วัดหาปริมาณของโบรไมด์ในทางเภสัชกรรมและในขบวนการถ่ายภาพ

ไอออนที่ศึกษา

ผลจากการศึกษาไอออน

แคลเซียม ( $Ca^{2+}$ )	ศึกษาในอุตสาหกรรมการผลิตสีและน้ำย้อม
คลอไรด์ ( $Cl^-$ )	ศึกษาในทางอาหาร, ทางเภสัชกรรม, ศึกษาความเค็มของน้ำทะเล ฯลฯ
คัลเซียม ( $Ca^{2+}$ )	ศึกษาความกระด้างของน้ำ, ศึกษาปริมาณ $Ca^{2+}$ ที่มีในเบียร์-น้ำนม-คิน ฯลฯ
ทองแดง ( $Cu^{2+}$ )	ศึกษาในขบวนการชุบโลหะ, น้ำทิ้งจากบ่อแร่, สี ฯลฯ
ฟลูออไรด์ ( $F^-$ )	ศึกษาปริมาณของฟลูออไรด์ในยาสีฟัน, พลาสติก, ซีเมนต์ หรืออาจใช้ศึกษาหาปริมาณของอลูมิเนียม, ฟอสเฟต โดยทางอ้อม
ไฮโดรเจนไอออน ( $H^+$ )	ศึกษาความเป็นกรดและเบสของสารละลายในน้ำ
ไอโอดีน ( $I^-$ )	ศึกษาในทางเภสัชกรรมและสารละลายของสารกับมันกัรังสี
ตะกั่ว ( $Pb^{2+}$ )	ศึกษาเกี่ยวกับสภาวะแวดล้อมเป็นพิษในน้ำ, อากาศ, ศึกษาคุณภาพของน้ำมันนิโตรเจน และอาจศึกษาหาปริมาณซัลเฟตในสีทาโดยทางอ้อม
ไนเตรท ( $NO_3^-$ )	ศึกษาหาปริมาณของไนเตรทในปุ๋ย, น้ำทิ้ง, อาหาร, ยา, วัฏธวะเปิด ฯลฯ

ไอออนที่ศึกษา

ผลจากการศึกษาไอออน

โปรมตสเคียม ( $K^+$ )	ศึกษาขบวนการในสิ่งที่มีชีวิต
โซเดียม ( $Na^+$ )	ศึกษาหาปริมาณโซเดียมในผัก, ในขบวนการของสิ่งมีชีวิต
ซัลไฟด์, เงิน ( $S^{2-}$ , $Ag^+$ )	ใช้เป็นเครื่องบอกสภาวะอากาศเป็นพิษ และอาจจะใช้หาปริมาณธาตุนี้ได้โดยทางอ้อม

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved