เคมีไฟฟ้า
(Electrochemistry)

โครงการจัดตั้งสายวิชาเคมี
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

1

เนื้อหา

- บทนำ
- ปฏิกิริยารีดอกซ์
- เซลล์เคมีไฟฟ้า
  - เซลล์กัลวานิก
  - เซลล์อิเล็กโตรไลติก
- ศักย์ขั้วไฟฟ้า
- ประโยชน์ของเซลล์
- การแยกสลายด้วยไฟฟ้า

2

เคมีไฟฟ้า

- การเปลี่ยนแปลงทางเคมีทำให้เกิดพลังงานไฟฟ้า

$$A + B \rightarrow C + D \quad (\text{Electricity})$$

- การใช้พลังงานไฟฟ้าทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี

$$C + D \rightarrow A + B \quad (\text{Electricity})$$

ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับเคมีไฟฟ้าเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ เนื่องจากมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้น

3

ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction)

- ปฏิกิริยาที่มีการถ่ายเท e (ให้และรับ) ทำให้เลขออกซิเดชันของธาตุเปลี่ยน

oxidized reduced

$$\underset{0}{Zn(s)} + 2\underset{+1}{H^+}(aq) \rightarrow \underset{+2}{Zn^{2+}}(aq) + \underset{0}{H_2}(g)$$

- Oxidation Reaction
  ถูก oxidized **เสีย** e^- เลขออกซิเดชั่นเพิ่ม
- Reduction Reaction
  ถูก reduced **รับ** e^- เลขออกซิเดชั่นลด

4

ปฏิกิริยารีดอกซ์

$$2Ca(s)+O_2(g) \rightarrow 2CaO(s)$$

$$Ca(s)+2H^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq)+ H_2(g)$$

Oxidation Reaction

- ธาตุที่เกิด oxidation rxn.
  - มีเลข oxidation เพิ่มขึ้น
  - เสียอิเล็กตรอนให้กับตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent: ตัวรับอิเล็กตรอน)
  - เป็นตัวรีดิวซ์

Reduction Reaction

- ธาตุที่เกิด reduction rxn.
  - มีเลข oxidation ลดลง
  - รับอิเล็กตรอนจากตัวรีดิวซ์ (reducing agent: ตัวให้อิเล็กตรอน)
  - เป็นตัวออกซิไดซ์

5

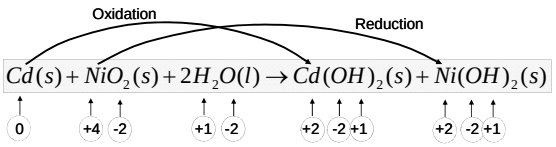
ตัวออกซิไดซ์-ตัวรีดอกซ์

- Common oxidation numbers

H +1 -1																He
Li +1	Be +2									B +3	C +4 +2 -4	N +5 … -3	O -1 -2	F -1		Ne
Na +1	Mg +2									Al +3	Si ±4	P +5 ±3	S +6 ±2	Cl +7… ±1		Ar
Rb +1	Sr +2	Se +3	Ti +4 +3 +2	V +5 +4 +3 +2	Cr +6 +3 +2	…	Cu +2 +1	Zn +2	Ga +3	Ge ±4 +2	As +5 ±3	Se +6 +4 -2	Br +7 +5 ±1		Kr +4 +2	
Cs +1	Ba +2	Y +3	Zr +4	Nb +5 +4	Mo +6 +4 +2	…	Ag +1	Cd +2	In +3	Sn +4 +2	Sb +5 ±3	Te +6 +4 -2	I +7 +5 ±1		Xe +6 +4 +2	

6

ตัวอย่างปฏิกิริยารีดอกซ์



- Ni มีเลขออกซิเดชั่นลดลง (+4 → +2) Reduction
- Cd มีเลขออกซิเดชั่นเพิ่มขึ้น (0 →+2) Oxidation

7

ครึ่งปฏิกิริยา (Half-Reactions)

- แม้ว่ากระบวนการ oxidation และ reduction จะเกิดขึ้นพร้อมๆกัน แต่เราสามารถพิจารณาสองกระบวนการแยกกัน และจะเรียกแต่ละกระบวนการว่า**ครึ่งปฏิกิริยา** ในแต่ละครึ่งปฏิกิริยาจะมีอิเล็กตรอนเกี่ยวข้องด้วย
- เมื่อรวมสองครึ่งปฏิกิริยาจะได้ปฏิกิริยารวม(redox) และจำนวนอิเล็กตรอนจะต้องดุล

$$Sn^{2+}(aq) + 2Fe^{3+}(aq) \rightarrow Sn^{4+}(aq) + 2Fe^{2+}(aq)$$

$$Oxidation: \; Sn^{2+}(aq) \rightarrow Sn^{4+}(aq) + 2e^-$$

$$Reduction: \; 2Fe^{3+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+}(aq)$$

8

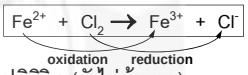
การดุลสมการรีดอกซ์

1. พิจารณาโมเลกุล อะตอม หรือ ไอออนที่ถูกออกซิไดซ์และถูกรีดิวซ์จากเลขออกซิเดชันที่เปลี่ยนไป
2. เขียนครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดออกซิเดชันและรีดักชัน
3. ทำครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองให้สมดุลทั้งจำนวน อะตอม(ยกเว้น O และ H) และจำนวนประจุไฟฟ้า
   - ดุล O ด้วย H_2O
   - ดุล H ด้วย H^+
   - ถ้า ส.ล.ล.เป็นเบส เติม OH^- ทั้งสองฝั่งเพื่อสะเทิน H^+ ในปฏิกิริยา(ถ้ามี)
4. ทำจำนวน e^- ที่ให้และรับในทั้งสองครึ่งปฏิกิริยาให้เท่ากัน
5. รวมครึ่งสมการทั้งสองที่ดุลแล้วให้เป็นสมการสุทธิของปฏิกิริยารีดอกซ์

9

ตัวอย่างการดุลสมการรีดอกซ์ 1

1. **หาตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์จากเลขออกซิเดชันที่เปลี่ยนไป**



2. **เขียนครึ่งปฏิกิริยา(ยังไม่ต้องดุล)**
   - Oxidation: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ Fe^{2+} เป็นตัวรีดิวซ์
   - Reduction: $Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^-$ Cl เป็นตัวออกซิไดซ์
3. **ดุลจำนวนอะตอมและอิเล็กตรอน**
   - Oxidation: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$
   - Reduction: $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$
4. **ดุลจำนวนe^- ของสองครึ่งปฏิกิริยา(เอาสปส.คูณ) แล้วรวมกัน**

$$2Fe^{2+} + Cl_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2Cl^-$$

10

ตัวอย่างการดุลสมการรีดอกซ์ 2

$$H_2S(aq) + NO_3^-(aq) \rightarrow S(s) + NO(g)$$

1. **เขียนครึ่งปฏิกิริยา**
   - Oxidation: $H_2S(aq) \rightarrow S(s)$
   - Reduction: $NO_3^-(aq) \rightarrow NO(g)$
2. **ดุลสมการ**
   - Oxidation
     - ดุลอะตอม ดุล H ด้วย H^+

$$H_2S(aq) \rightarrow S(s) + 2H^+(aq)$$

     - ดุลประจุด้วยอิเล็กตรอน

$$H_2S(aq) \rightarrow S(s) + 2H^+(aq) + 2e^-$$

     - ปฏิกิริยาเกิดในกรด ไม่ต้องดุล H^+ อีก

11

ตัวอย่างการดุลสมการรีดอกซ์ 2 (ต่อ)

- Reduction: $NO_3^-(aq) \rightarrow NO(g)$
  - ดุลอะตอม ดุล O ด้วย H_2O

$$NO_3^-(aq) \rightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$$

  - ดุล H ด้วย H^+

$$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) \rightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$$

  - ดุลประจุด้วยอิเล็กตรอน

$$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$$

3. **รวมครึ่งปฏิกิริยา** (ดุลจำนวน e^- ของทั้งสอง Rxn.)
   - Oxidation: $3H_2S(aq) \rightarrow 3S(s) + 6H^+(aq) + 6e^-$
   - Reduction: $2NO_3^-(aq) + 8H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2NO(g) + 4H_2O(l)$

$$3H_2S(aq) + 2NO_3^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow 2NO(g) + 4H_2O(l) + 3S(s)$$

12

ตัวอย่างการดุลสมการรีดอกซ์ 3

$Cr_2O_7^{2-}(aq) + Br^-(aq) \rightarrow Cr^{3+}(aq) + Br_2(aq)$

1. **เขียนครึ่งปฏิกิริยา**
   - Oxidation: $Br^-(aq) \rightarrow Br_2(aq)$
   - Reduction: $Cr_2O_7^{2-}(aq) \rightarrow Cr^{3+}(aq)$
2. **ดุลสมการ**
   - Oxidation
     - ดุลอะตอม ดุลประจุด้วยอิเล็กตรอน

       $2Br^-(aq) \rightarrow Br_2(aq) + 2e^-$
   - Reduction
     - ดุลอะตอม Cr

       $Cr_2O_7^{2-}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq)$

13

ตัวอย่างการดุลสมการรีดอกซ์ 3 (ต่อ)

- ดุลอะตอม ดุล O ด้วย H_2O

  $Cr_2O_7^{2-}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$
- ดุล H ด้วย H^+

  $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$
- ดุลประจุด้วยอิเล็กตรอน

  $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$

3. **รวมครึ่งปฏิกิริยา** (ดุลจำนวน e^- ของทั้งสอง Rxn.)
   - Oxidation: $6Br^-(aq) \rightarrow 3Br_2(aq) + 6e^-$
   - Reduction: $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$

$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+ + 6Br^-(aq) \rightarrow 3Br_2(aq) + 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$

14

เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Cell)

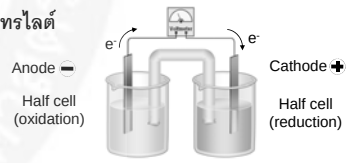
- **เซลล์ไฟฟ้าเคมี** คือ ระบบที่มีการเปลี่ยนแปลงระหว่างพลังงานเคมีและพลังงานไฟฟ้า

  Chemical energy ⇄ Electrical energy
  - **เซลล์กัลวานิก** (Galvanic cell, Voltaic cell, Danial cell) เซลล์ที่ปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นเองและให้พลังงานไฟฟ้า
  - **เซลล์อิเล็กโตรไลติก** (Electrolytic cell) เซลล์ที่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้

15

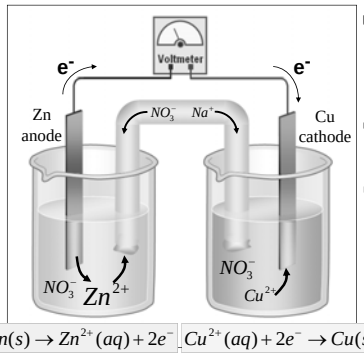
เซลล์กัลวานิก (Galvanic Cell)

- **เพื่อให้เกิดกระแสไฟฟ้า**(มีการไหลของอิเล็กตรอน) สองครึ่งปฏิกิริยาต้องแยกจากกัน (เรียกว่า Half cell) โดยครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองจะเชื่อมกันด้วยตัวนำไฟฟ้าเพื่อให้ครบวงจร
- **ขั้วไฟฟ้า** (electrode) บริเวณที่เกิดครึ่งปฏิกิริยา
  - Anode (มี e^- มาก ขั้วลบ) เสีย e^- เกิด oxidation
  - Cathode (มี e^- น้อย ขั้วบวก) รับ e^- เกิด reduction
  - อิเล็กตรอนจะวิ่งจากขั้วลบไปขั้วบวก
- **สารละลายอิเล็กโทรไลต์**



16

เซลล์กัลวานิก (Galvanic Cell)



$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

เมื่อเกิดปฏิกิริยา
- Anode : สารละลายมีไอออนบวกเพิ่มขึ้น
- Cathode : สารละลายมีไอออนบวกลดลง

- เมื่อเวลาผ่านไปจะเกิดความไม่สมดุลของประจุบวกและลบในสารละลาย
- Salt Bridge เป็นตัวเชื่อมครึ่งเซลล์ทั้งสองเข้าด้วยกัน (เกลือที่แตกตัวง่ายบรรจุในท่อแก้ว) เพื่อให้มีการถ่ายเทไอออนระหว่างครึ่งเซลล์ทั้งสอง เพื่อรักษาสมดุลไอออนในสารละลาย

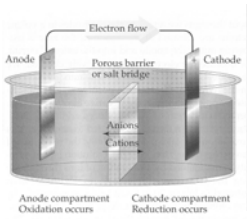
17

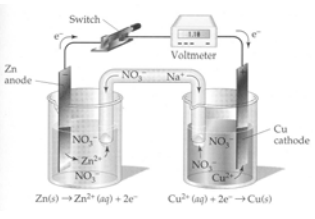
สะพานเกลือ (salt bridge)

- **เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปสักพัก e^- จะหยุดไหลจาก anode ไปที่ cathode เนื่องจาก**
  - anode: ความเข้มข้นไอออนบวกรอบๆขั้ว anode สูง ดึง e- ที่ anode ไม่ให้ไหลไปที่ cathode
  - cathode: ความเข้มข้นไอออนลบรอบๆขั้ว cathode สูง ผลัก e- ไม่ให้มาที่ cathode
- สะพานเกลือคือสารละลายเกลือที่แตกตัวง่าย (KCl, $NaNO_3$) ทำเป็นกึ่งของแข็งใสในแท่งแก้ว มีจุดประสงค์เพื่อป้องกันการสะสมประจุในแต่ละครึ่งเซลล์ไม่ให้มีมากเกินไป และรักษาสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้ารอบๆขั้วไฟฟ้าในสารละลาย

18

ชนิดของสะพานเกลือ

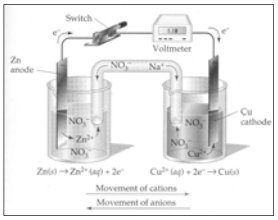




19

เซลล์สังกะสี-ทองแดง (Zn-Cu)

- **Anode :** $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ *oxidation*
- **Cathode:** $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ *reduction*
- Total rxn. $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$



20

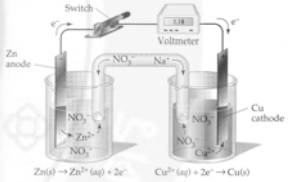
การเขียนแผนภาพของเซลล์แบบย่อ

- **แผนภาพเซลล์** (Cell Diagram)
  - ครึ่งเซลล์ anode อยู่ด้านซ้าย (ขั้ว anode อยู่ซ้ายสุด)
  - ครึ่งเซลล์ cathode อยู่ด้านขวา (ขั้ว cathode อยู่ขวาสุด)
  - ถ้าต่างวัฏภาคกันให้ใช้เครื่องหมาย / ถ้าเหมือนกันใช้ ,
  - ถ้าทราบความเข้มข้นของไอออน(สารละลาย)หรือความดัน(แก๊ส)ให้บอกไว้ภายในวงเล็บ
- **สะพานเกลือ**
  - ถ้ามีสะพานเกลือใช้เครื่องหมาย // กั้นระหว่าง (สารละลายอิเล็กโตรไลท์ของสองครึ่งแยกกัน)
  - ถ้าแผ่นพรุนให้ใช้เครื่องหมาย , (สองครึ่งปฏิกิริยาใช้สารละลายอิเล็กโตรไลท์ร่วมกัน)

21

ตัวอย่างแผนภาพของเซลล์แบบย่อ

- $Zn_{(s)}|Zn^{2+}{}_{(aq)}(1.0\ M)||Cu^{2+}{}_{(aq)}\ (1.0M)|Cu_{(s)}$



- $Al(s)|Al^{3+}(aq)||Pb^{2+}(aq)|Pb(s)$
- $Li(s)|Li^{+}(aq)||Cl_2(g),Cl^{-}(aq)\ |Pt(s)$

22

แรงเคลื่อนไฟฟ้า (emf)

- Electromotive Force (emf) **หรือ** Electrical potential คือแรงเคลื่อนไฟฟ้าหรือศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้น เนื่องจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ในปฏิกิริยารีดอกซ์ สามารถวัดโดยใช้โวลต์มิเตอร์

23

โวลต์ (Volt): หน่วยของความต่างศักย์ทางไฟฟ้า 1V คือความต่างศักย์ที่ใช้ในการทำให้กระแส 1 A ไหลผ่านความต้านทาน 1 Ω สามารถวัดโดยใช้ voltmeter

Volt (V): 1V = 1 Joule/Coulomb

- **กระแสไฟฟ้า** (electric current) คือการไหลของประจุไฟฟ้าซึ่งเกิดขึ้นเมื่อมีความต่างศักย์ทางไฟฟ้าระหว่างจุดสองจุดที่เชื่อมต่อกันด้วยตัวนำ สามารถวัดโดยใช้ ammeter
  - **Ampere (A): 1A = 1 Coulomb/second**

24

ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (Cell potential)

- ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์คือแรงเคลื่อนไฟฟ้า(emf)ของเซลล์ที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ หาได้จากศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์

$$E_{cell} = E_{red}(reduction) + E_{ox}(oxidation)$$
$$E_{cell} = E_{red}(reduction) - E_{red}(oxidation)$$
$$E_{red}(halfcell) = -E_{ox}(halfcell)$$

หาได้จากตาราง ศักย์ไฟฟ้าศักย์รีดักชั่น

25

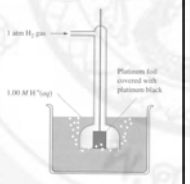
ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน

- ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ ความดัน และ อุณหภูมิ จึงได้มีการกำหนดสภาวะมาตรฐานขึ้น
- : สารละลายความเข้มข้น 1.0 M หรือแก๊สที่ความดัน 1atm อุณภูมิ 25°C
- **ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน**(Standard Cell Potential, E°) ความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดที่สภาวะมาตรฐาน

26

ขั้วไฮโดรเจนมาตรฐาน

- ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์หาได้จากศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์ (E_{ox} & E_{red})
- ศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์หาได้โดยเทียบกับ**ขั้วไฮโดรเจนมาตรฐาน** (Standard Hydrogen Electrode; SHE)
  - $2H^+(aq, 1.0\ M) + 2e^- \longrightarrow H_2(g, 1atm)$
  - || H^+(aq,1.0M) | H_2(g,1atm) | Pt(s)
  - ที่สภาวะมาตรฐาน $E^\circ_{red}=0$ (และในขณะเดียวกัน $E^\circ_{ox}=0$)

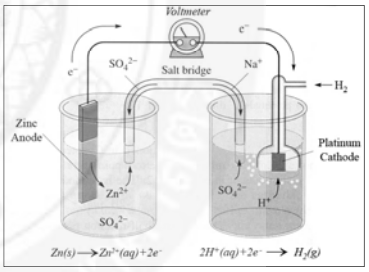


27

ศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐาน

- การหาศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์ทำโดยการวัดเทียบกับ SHE

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{red}(half\text{-}cell) + E^\circ_{ox}(SHE)$$
$$= E^\circ_{red}(half\text{-}cell)$$



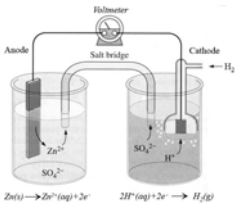
สภาวะมาตรฐาน:
- สารบริสุทธิ์
- ความดัน 1 atm
- สารละลาย1M
- อุณหภูมิ 25°C

28

การหาศักย์ครึ่งเซลล์มาตรฐาน

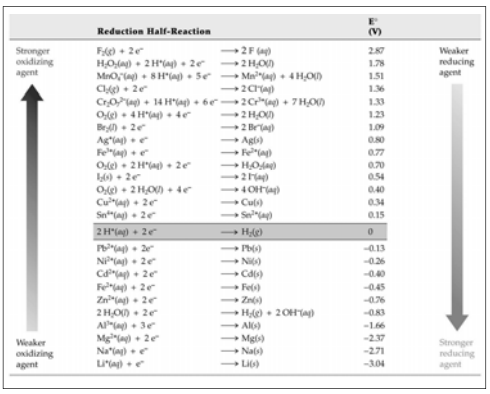
- Zn(s)|Zn^{2+}(aq,1M)||H^+(aq,1M)|H_2(g,1atm)|Pt

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{red}(H^+ \rightarrow H_2) + E^\circ_{ox}(Zn \rightarrow Zn^{2+})$$
$$+0.76\ V = 0 + E^\circ_{ox}(Zn \rightarrow Zn^{2+})$$



29

Standard Reduction Potential



Reduction Half-Reaction		E° (V)
$F_2(g) + 2e^-$	$\longrightarrow 2F^-(aq)$	2.87
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow 2H_2O(l)$	1.78
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	1.51
$Cl_2(g) + 2e^-$	$\longrightarrow 2Cl^-(aq)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^-$	$\longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$	$\longrightarrow 2H_2O(l)$	1.23
$Br_2(l) + 2e^-$	$\longrightarrow 2Br^-(aq)$	1.09
$Ag^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70
$I_2(s) + 2e^-$	$\longrightarrow 2I^-(aq)$	0.54
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^-$	$\longrightarrow 4OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$	0.34
$Sn^{4+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
$2H^+(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Pb(s)$	−0.13
$Ni^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Ni(s)$	−0.26
$Cd^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Cd(s)$	−0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Fe(s)$	−0.45
$Zn^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Zn(s)$	−0.76
$2H_2O(l) + 2e^-$	$\longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	−0.83
$Al^{3+}(aq) + 3e^-$	$\longrightarrow Al(s)$	−1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Mg(s)$	−2.37
$Na^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Na(s)$	−2.71
$Li^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Li(s)$	−3.04

Stronger oxidizing agent ↑ Weaker oxidizing agent

Weaker reducing agent ↓ Stronger reducing agent

30

ศักย์รีดักชั่น (E^0_{red})และ ศักย์ออกซิเดชั่น(E^0_{ox}) ของครึ่งปฏิกิริยาเดียวกันจะมีค่าเท่ากันแต่เครื่องหมายตรงกันข้าม

- $K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$ $E^0_{red} = -2.98$ V
- $K(s) \rightarrow K^+(aq) + e^-$ $E^0_{ox} = +2.98$ V

31

ตัวอย่าง Pt / Sn^{2+}(1M),Sn^{4+}(1M)//Fe^{2+}(1M),Fe^{3+}(1M)/Pt
จงหาค่า E^0_{cell} และปฏิกิริยานี้เกิดได้เองหรือไม่

Anode $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$ $E^0_{ox} = -0.15$ V

Cathode $2Fe^{3+} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+}$ $E^0_{r} = +0.77$ V

$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$

$E^0_{cell} = E^0_{ox} + E^0_{red}$

$E^0_{cell} = -0.15 + 0.77$

$= 0.62$ V

32

การพิจารณาศักย์ไฟฟ้ารีดักชั่น

- ค่าศักย์รีดักชั่นเป็น**บวกมาก** มีแนวโน้มจะ**เกิดรีดักชั่น**(ถูกรีดิวซ์) เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง
- $E^\circ_r(Ag) > E^\circ_r(Cu)$ ดังนั้น Ag จะเกิดรีดักชั่น และสามารถออกซิไดซ์ Cu ได้
  - $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$
  - $Ag^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ag(s)$
- $E^\circ_r(Na) < E^\circ_r(Cu)$ ดังนั้น Na ไม่เกิดรีดักชั่นและไม่สามารถออกซิไดซ์ Cu ได้

33

เซลล์ไฟฟ้า(ตัวรีดิวซ์-ตัวออกซิไดซ์)

- Ag^{2+}/Ag และ Zn^{2+}/Zn
  - Ag^{2+} เกิดรีดักชั่น $E^\circ = 0.80 + 0.76 = +1.56$ V ✓
  - Zn^{2+} เกิดรีดักชั่น $E^\circ = -0.76 - 0.80 = -1.56$ V ✗
  - $Ag^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Ag(s) + Zn^{2+}(aq)$
- Li^+/Li และ Zn^{2+}/Zn
  - Li^+ เกิดรีดักชั่น $E^\circ = -3.05 + 0.76 = -2.29$ V ✗
  - Zn^{2+} เกิดรีดักชั่น $E^\circ = -0.76 + 3.05 = +2.29$ V ✓
  - $Zn^{2+}(aq) + 2Li(s) \rightarrow Zn(s) + 2Li^+(aq)$

Reduction Half-Reaction	E° (V)
$Ag^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.05

34

ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นได้เอง

- ปฏิกิริยา**จะเกิดเอง**ได้หรือไม่พิจารณาจากกฎของฟาราเดย์

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

n = จำนวนโมลอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทในปฏิกิริยาที่ดุลแล้ว

F = ค่าคงที่ของฟาราเดย์

E^0 = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์

ΔG° พลังงานเสรี มีค่าเป็น - ปฏิกิริยาเกิดเอง

ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์ต้องมีเครื่องหมายเป็น + ปฏิกิริยาจะเกิดเอง

35

ตัวอย่างการหาศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยา 1

- ปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่าง $Zn^{2+}(aq)$ และ Sn(S) เกิดขึ้นเองได้หรือไม่

$$Zn^{2+}(aq) + Sn(s) \rightarrow Zn(s) + Sn^{2+}(aq)$$

- $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ $E_{red} = -0.76$ V
- $Sn(s) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + 2e^-$ $E_{ox} = 0.14$ V

$$E_{rxn} = E_{ox}(Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-) + E_{red}(Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn)$$

$$E_{rxn} = +0.14\text{ V} - 0.76\text{ V}$$

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

ปฏิกิริยานี้**เกิดขึ้นเองไม่ได้**เนื่องจาก**ศักย์รวมมีค่าเป็นลบ** แต่ปฏิกิริยาย้อนกลับเกิดเองได้เพราะจะมีศักย์รวมเป็นบวก

36

ตัวอย่างการหาศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยา 2

- ถ้าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาเท่ากับ +1.08 V จงหาศักย์ครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชั่นของปฏิกิริยา

$$2Ag^{2+}(aq) + Co(s) \longrightarrow 2Ag(s) + Co^{2+}(aq)$$

- $Ag^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Zn(s)$ E_{red}= +0.80 V
- $Co(s) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + 2e^{-}$ E_{ox} = ? V

$$E_{rxn} = E_{ox}(Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^{-}) + E_{red}(Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag)$$

$$+1.08\ \text{V} = E_{ox} + 0.80\ \text{V}$$

$$E_{ox} = 1.08 - 0.80 = +0.28\ \text{V}$$

37

ผลของความเข้มข้นต่อค่าศักย์

- ความเข้มข้นของสารอิเล็กโตรไลต์มีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้า
  - $Cu(s)+2Ag^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq)+2Ag(s)$
    - เมื่อ $[Ag^{+}]$ และ $[Cu^{2+}]$ เท่ากับ 1M จะได้ $E_{cell}=E^{\circ}_{cell}$
    - ที่ความเข้มข้นอื่นๆ $E_{cell} \neq E^{\circ}_{cell}$
- ถ้าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานมีค่าน้อย การเปลี่ยนความเข้มข้นอาจเปลี่ยนทิศทางของปฏิกิริยาได้
  - $3Zn(s) + 2Cr^{3+} \longrightarrow 3Zn^{3+} + 2Cr(s)$
    - ที่สภาวะมาตรฐาน E°_{cell}=+0.02 V
    - ถ้า $[Cr^{3+}]>1$ M และ $[Zn^{3+}]<1$ $E_{cell}<0.0$ จะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ

38

ความเข้มข้นและค่าศักย์ของเซลล์

- ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์(หรือความดันของแก๊ส) กับค่าศักย์ไฟฟ้าของ
- เซลล์มีความสัมพันธ์กันและสามารถอธิบายโดย ***สมการของเนินสต์***
- Nernst equation

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{RT}{nF}\ln Q = E^{\circ}_{cell} - \frac{2.303RT}{nF}\log Q$$

- E ค่าศักย์ของเซลล์ที่สภาวะใดๆ
- R ค่าคงที่ของแก๊ส (8.31J/K)
- Q อัตราส่วนผลคูณความเข้มข้น (Reaction Quotient)
- n จำนวน e^{-} ที่มีการถ่ายเทระหว่างสองครึ่งเซลล์
- F ค่าคงที่ Faraday (9.6485×10^{4} C/mol) = ประจุของ e^{-} 1 mole

39

- ที่ 25 °C จะได้

$$E_{cell} = E^{\circ}cell - \frac{0.0257}{n}\ln Q = E^{\circ}cell - \frac{0.0592}{n}\log Q$$

$$E_{cell} = E^{\circ}cell - \frac{0.0592}{n}\log Q$$

40

ตัวอย่างการใช้สมการของเนินสต์

- จงหา E°_{cell} และ E ของเซลล์ไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 25 °C

$Zn(s)|Zn^{2+}(aq,\mathbf{0.35M})||Cu^{2+}(aq,\mathbf{4.7x10^{-5}M})|Cu(s)|Cu(s)$

$$Zn(s)+Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq)+Cu(s)$$

- E° หาจากตารางศักย์มาตรฐาน (ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นหรืออุณหภูมิ)

$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{ox} + E^{\circ}_{red}$

= -(-0.76)+0.34 = 1.10V

Reduction Half-Reaction	E° (V)
$Zn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$	+0.34

41

ตัวอย่างการใช้สมการของเนินสต์ (ต่อ)

- E ที่สภาวะอื่นหาได้จากสมการของเนินสต์

$$E_{cell} = E^{\circ}cell - \frac{0.0592}{n}\log Q$$

$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons eE + fF + \ldots$$

$$Q = \frac{[E]^{e}[F]^{f}\ldots}{[A]^{a}[B]^{b}\ldots}$$

$$Zn(s)+Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq)+Cu(s)$$

$$Q = \frac{[Zn^{2+}][Cu]}{[Cu^{2+}][Zn]} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

ของแข็งและของเหลวบริสุทธิ์มีความเข้มข้นคงที่ ย้ายไปรวมกับ Q ได้

42

ตัวอย่างการใช้สมการของเนินสต์ (ต่อ)

- แทนค่า Q ในสมการของเนินสต์
- จำนวน e^- ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา = 2 = n

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.0592}{n}\log Q$$

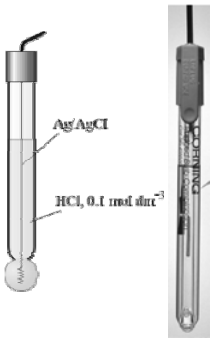
$$= 1.10\,\text{v} - \frac{0.0592}{2}\log\left(\frac{0.35}{0.000047}\right)$$

$$= 0.99\,\text{v}$$

43

การประยุกต์ใช้สมการของเนินสต์

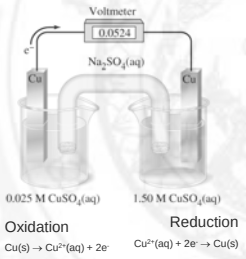
- pH meter
  - Glass electrode แทนครึ่งปฏิกิริยา H_2 มีความไวต่อความเข้มข้นของ H^+
  - ขั้ว glass electrode ประกอบด้วยเส้นลวดเงินเคลือบด้วย AgCl และจุ่มอยู่ในสารละลาย HCl อ้างอิง
  - เมื่อจุ่มขั้วนี้ในสารละลาย ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะขึ้นกับค่า pH ของสารละลาย
  - บริเวณปลายขั้วจะเป็นเยื่อบางๆซึ่งทำหน้าที่คลายสะพานเกลือ
  - ศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะถูกเปลี่ยนเป็นค่า pH



44

เซลล์ความเข้มข้น (Concentration Cells)

- ศักย์ของครึ่งปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโตรไลต์
- เซลล์ความเข้มข้นคือ เซลล์ไฟฟ้าที่มีขั้วไฟฟ้าชนิดเดียวกันจุ่มในสารละลายชนิดเดียวกันแต่ความเข้มข้นต่างกัน
- เมื่อเวลาผ่านไป ความเข้มข้นของไอออนฝั่ง oxidation จะเพิ่มขึ้น ฝั่ง reduction จะลดลง จนถึงที่สมดุล เมื่อความเข้มข้นทั้งสองฝั่งเท่ากัน



$$Cu \mid Cu^{2+}(0.025M) \parallel Cu^{2+}(1.50M) \mid Cu$$

45

การคำนวณของเซลล์ความเข้มข้น

- ปฏิกิริยารีดอกซ์ของเซลล์ความเข้มข้น
  - Anode : $Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq,0.025M) + 2e^-$
  - Cathode : $Cu^{2+}(aq,1.50M) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

  Rxn. $Cu^{2+}(aq, 1.50\ M) \longrightarrow Cu^{2+}(aq, 0.025\ M)$
- ใช้สมการเนินสต์

$$E_{cell} = E^\circ cell - \frac{0.0592}{n}\log Q$$

$$E^\circ_{cell} = 0 \quad \leftarrow \text{เนื่องจาก } E_{red} = E_{ox}$$

$$E_{cell} = -\frac{0.0592}{n}\log\frac{[Cu^{2+}]_{Low}}{[Cu^{2+}]_{High}}$$

เกิด oxidation

เกิด reduction

46

การคำนวณของเซลล์ความเข้มข้น (ต่อ)

$$E_{cell} = -\frac{0.0592}{n}\log\frac{[Cu^{2+}]_{Low}}{[Cu^{2+}]_{High}}$$

$$= 0 - \frac{0.0592}{2}\log\left(\frac{0.025}{1.50}\right)$$

$$= 0.053\,\text{v}$$

47

สมดุลของเคมีไฟฟ้า***

- ที่สมดุล $\Delta G = 0$ ดังนั้น $E_{cell} = 0$ $\quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cell}$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{RT}{nF}\ln Q$$

$$0 = E^\circ_{cell} - \frac{RT}{nF}\ln K$$

$$E^\circ_{cell} = \frac{RT}{nF}\ln K = \frac{2.303\ RT}{nF}\log K$$

48

สมดุลของเคมีไฟฟ้า***

จงหา K ของ $3Ti^{+}(aq) \rightarrow Ti^{3+}(aq) + 2Ti(s)$ $E°=-1.59$ V

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{2.303\,RT}{nF}\log K$$

$$-1.59 = \frac{0.05916}{2}\log K$$

E เป็นลบเกิดขึ้นไม่ได้
K น้อยมาก แทบไม่มีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น

$$\log K = -53.8 \rightarrow K = 10^{-53.8} = 1.585 \times 10^{-54}$$

49

สมดุลของเคมีไฟฟ้า***

- $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(s) + Cu(s)$ $E°=1.10V$
  - $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^{-}$ oxidation
  - $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu(s)$ reducton

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{2.303\,RT}{nF}\log K$$

$$1.10\ \text{V} = \frac{0.05916\ \text{V}}{2}\log K$$

$$\log K = 37.19 \rightarrow K = 10^{37.19} = 1.549 \times 10^{37}$$

ที่สมดุลจะมี $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] = 1.549 \times 10^{37}$

50

เซลล์ไฟฟ้า Voltaic Cell

- เซลล์ไฟฟ้า คือเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้เองและให้กระแสไฟฟ้า
- แบตเตอรี (battery) คือเซลล์ไฟฟ้าหลายๆอันต่อเชื่อมกันแบบอนุกรม
- เซลล์ไฟฟ้าโดยทั่วไปมีลักษณะต่อไปนี้
  - มีโลหะเป็นขั้วแอโนด
  - มีวัสดุที่มีเลขออกซิเดชั่นสูงเป็นขั้วแคโทด
  - สารอิเล็กโตรไลต์เป็นสารละลายน้ำหรือสารเปียก (moist paste)

51

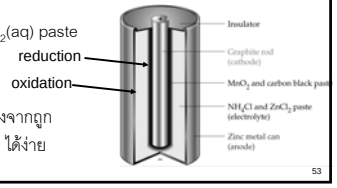
เซลล์ไฟฟ้า Voltaic Cell

- **เซลล์ไฟฟ้าปฐมภูมิ** Primary voltaic cell
  ปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้เมื่อให้กระแสไฟฟ้า นำมาใช้ซ้ำไม่ได้
  - Acidic Dry Cells (แบตเตอรี่แห้ง)
  - Alkaline Dry Cells (ถ่านอัลคาไลน์)
- **เซลล์ไฟฟ้าทุติยภูมิ** Secondary voltaic cell
  ปฏิกิริยาสามารถย้อนกลับเมื่อให้ไฟฟ้าเข้าไป นำมาใช้ซ้ำได้
  - Lead storage Battery (เซลล์สะสมไฟฟ้าตะกั่ว)
  - Ni-Cd Cell
  - Zn-AgO Cell
  - Zn/HgO Cell
  - Air Batteries
  - Fuel Cells

52

Acidic Dry Cells (Leclanché cell)

- Primary Cell **ความต่างศักย์** 1.5 V
  - Rxn: $Zn(s) + 2MnO_2(s) + 2NH_4^{+}(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2NH_4OH(aq) + 2MnO(OH)(s)$ $E°= 1.26$ V ?
  - Anode: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$ $E°= 0.763$V
  - Cathode: $2MnO_2(s) + 2NH_4^{+}(aq) + 2H_2O(l) + 2e^{-} \rightarrow 2NH_4OH(s) + 2MnO(OH)(s)$ $E° = 0.5$ V
- Electrolyte $NH_4Cl(aq) + ZnCl_2(aq)$ paste



ขั้วสังกะสีผุง่ายเนื่องจากถูกออกซิไดซ์โดยNH_4^{+} ได้ง่าย

53

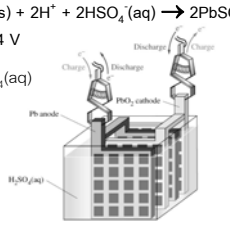
Alkaline Dry Cells

- Primary Cell **ความต่างศักย์** 1.5 V
- พัฒนาจาก Leclanché cell
  - Rxn: $Zn(s) + 2MnO_2(s) \rightarrow ZnO(s) + Mn_2O_3(s)$ $E°= 1.54$ V
  - Anode: $Zn(s) + 2OH^{-}(aq) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2e^{-}$
  - Cathode: $2MnO_2(s) + H_2O(l) + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}(aq) + Mn_2O_3(s)$
- Electrolyte NaOH, KOH, $Zn(OH)_2$ paste

54

เซลสะสมไฟฟ้าตะกั่ว (Pb/Pb^{2+})

- Secondary Cell ความต่างศักย์ 1.5 V x 6 cells
  - Anode: $Pb(s) + HSO_4^-(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2e^-$
  - Cathode: $PbO_2(s) + 3H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$
  - Rxn: $Pb(s) + PbO_2(s) + 2H^+ + 2HSO_4^-(aq) \longrightarrow 2PbSO_4(S) + 2H_2O(l)$ $E°= 1.924$ V
- Electrolyte 38% $H_2SO_4(aq)$



55

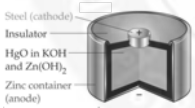
เซลสะสมไฟฟ้าตะกั่ว (Pb/Pb^{2+}) (ต่อ)

- Discharge (ให้กระแสไฟฟ้า)
  - Anode: $Pb(s) + HSO_4^-(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2e^-$
  - Cathode: $PbO_2(s) + 3H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$
- Recharge (ใส่กระแสไฟฟ้า)
  - Anode: $PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + HSO_4^-(aq)$
  - Cathode: $PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow PbO_2(s) + 3H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2e^-$

56

Rechargeable Cells

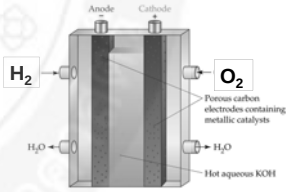
- NiCad cell – Cd/NiO2 (1.30 V)
  - Rxn: $Cd(s)+NiO_2(s)+2H_2O \rightarrow Cd(OH)_2+2Ni(OH)_2(s)$
  - Anode: $Cd(s) + 2OH^- \longrightarrow Cd(OH)2 + 2e^-$
  - Cathode: $NiO2(s) + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + 2OH^-$
  - Electrolyte: KOH
- Mercury Cell – Zn/HgO (1.35 V)
  - Rxn: $Zn(s) + HgO(s) + H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + Hg(l)$
  - Anode: $Zn(s) + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$
  - Cathode: $HgO(s) + H_2O + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-$
  - Electrolyte: KOH



57

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cells)

- Fuel Cells (0.9-1.0 V)
  - Rxn: $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$
  - Anode: $H_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$
  - Cathode: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$
  - Electrolyte: KOH



58

การแยกสลายด้วยไฟฟ้า (Electrolysis)

- ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นเองไม่ได้ (non-spontaneous) สามารถทำให้เกิดได้โดยการใส่กระแสไฟฟ้าเข้าไป
- Electrolysis คือกระบวนการที่ทำให้กระบวนการเคมีเกิดขึ้นโดยการป้อนกระแสไฟฟ้าเข้าไปในปฏิกิริยา
- Electrolytic cells คือเซลล์เคมีไฟฟ้าที่เกิด electrolysis
  - เซลล์ที่มีค่า E เป็นลบ
  - ต้องป้อนกระแสที่มีความต่างศักย์เท่ากับหรือมากกว่าค่าศักย์ของเซลล์
  - ในบางปฏิกิริยาจำเป็นต้องใส่ศักย์ให้มากขึ้น เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา (overpotential) เนื่องจากปัจจัยทางจลนศาสตร์ (เกิดช้า ต้องกระตุ้นให้เกิดเร็วขึ้น)

59

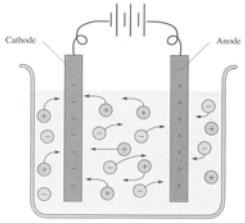
กระบวนการที่เกิดขึ้นในเซลล์อิเล็กโตรไลต์

- ในกระบวนการอิเล็กโตรไลต์มีปฏิกิริยาออกซิเดชั่น-รีดักชั่นที่อาจเกิดขึ้นได้หลายปฏิกิริยา
  - ตัวถูกละลาย(ไอออนหรือโมเลกุล)
  - ตัวทำละลาย
  - ขั้วไฟฟ้า
- การตัดสินว่าปฏิกิริยาไหนจะเกิดต้องดูจากค่าศักย์ครึ่งเซลล์ของปฏิกิริยานั้น

60

Electrolytic Cells

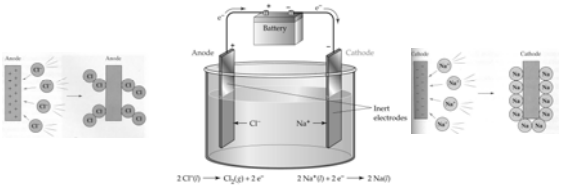
- **Anode:** เกิด oxidation (ขั้วบวก)
- **Cathode:** เกิด reduction (ขั้วลบ)



61

Electrolysis ของสารประกอบไอออนิกที่หลอมเหลว

โซเดียมคลอไรด์ที่หลอมเหลว



62

Electrolysis ของสารประกอบไอออนิกที่หลอมเหลว

cathode : $2Na^+(l) + 2e^- \longrightarrow 2Na(s)$

anode : $2Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

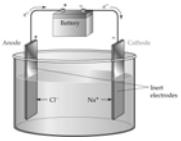
Rx. : $2Na^+(l) + 2Cl^-(l) \longrightarrow 2Na(s) + Cl_2(g)$

ที่cathode ได้โลหะ Na และที่ anode ได้แก๊ส Cl_2

ใช้เตรียมโลหะบริสุทธิ์ในอุตสาหกรรม

63

Electrolysis สารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย



สารละลาย NaCl

- Electrodes: ขั้วเฉื่อย (Ti)

ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้

- Anode (oxidation)
  - Solute: $2Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$ E_{ox} $E°$= -1.36 V ✖
  - Solvent: $2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ $E°$= -0.82 V ✓*
- Cathode (reduction)
  - Solvent: $2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^- + 4e^-$ E_{red} $E°$= -0.42 V ✓
  - Solute: $Na^+ + e^- \longrightarrow Na(s)$ $E°$= -2.71 V ✖

64

ปริมาณสารสัมพันธ์กับเคมีไฟฟ้า

- ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไฟฟ้ากับปริมาณสารที่เกิดปฏิกิริยาเคมี
  - $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag(s)$
    ต้องการ e^- 1 โมลเพื่อทำให้เกิด Ag 1 โมล
  - $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
    ต้องการ e^- 2 โมลเพื่อทำให้เกิด Cu 1 โมล
  - ประจุของ 1 e^- = 1.602×10^{-19} Coulombs
  - Faraday, F = ประจุของ e^- 1 โมล (6.02×10^{23} e^-)
    = 9.65×10^4 Coulombs
- Coulombs = Amperes x seconds (C = A x s)

65

ตัวอย่างปริมาณสารสัมพันธ์

- ครึ่งปฏิกิริยา $Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$
  ถ้าใส่กระแสไฟฟ้าขนาด 1.24 A เป็นเวลา 25.0 นาที จะได้ Cr(s) กี่กรัม
  - 1mol e- = 9.65×10^4 C

$$\text{mol } e^- = \frac{C}{9.65\times10^4 \text{ C/mol}} = \frac{A\times s}{9.65\times10^4 \text{ C/mol}}$$

$$= 1.24\,\tfrac{\text{C}}{\text{s}} \times \left(60\,\tfrac{\text{s}}{\text{min}} \times 25 \text{ min}\right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } e^-}{9.65\times10^4 \text{ C}}\right) = 0.0193$$

  - 3 โมล e^- เกิด Cr(s) 1 โมล
  - 0.0193 โมล e^- เกิด Cr(s) 0.0193 x 1/3 = 0.00643 โมล
    = 0.00643 x 52.0 = 0.335 g

66

การประยุกต์ใช้

- การผลิตโลหะที่มีความว่องไวสูง
  - Electrolysis ของ NaCl หลอมเหลว
    - $Na^+(l) + e^- \rightarrow Na(l)$
    - $2Cl^-(l) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$
- การทำโลหะให้บริสุทธิ์
  - โลหะทองแดง 99% $\rightarrow$ 99.98%
    - Anode: $Cu(s, 99\%) \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
    - Cathode: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s, 99.98\%)$
- การชุบโลหะ (Electroplating)
    - ใช้วัสดุที่ต้องการชุบเป็น cathode
    - เกลือของโลหะ (Ag, Cr, Ni, Au) เป็นสารละลายอิเล็กโตรไลต์

67

แบบฝึกหัด 1

- จงดุลสมการรีดอกซ์ต่อไปนี้
  - $Cl^-(aq) + MnO_4^-(aq) \rightarrow Cl_2(aq) + Mn^{2+}(aq)$
  - $Al(s) + OH^-(aq) \rightarrow Al(OH)_4^-(aq) + H_2(g)$
  - $Zn(s) + NO_3^-(aq) \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}(aq) + NH_3(aq)$
  - $H_2O_2(aq) + ClO_2(aq) \rightarrow ClO_2^-(aq) + O_2(g)$ ในเบส
- จงเรียงลำดับความแรงของตัวรีดิวซ์ต่อไปนี้
  Ni, K, H_2(เบส), H_2, Cr, Fe^{2+}, H_2O, Fe, Li
- จงเรียงลำดับความแรงของตัวออกซิไดซ์ต่อไปนี้
  Li^+, I_2, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, O_2, Ni^{2+}
- Li สามารถเป็นตัวออกซิไดซ์ได้หรือไม่เพราะเหตุใด และ Fe^{3+} เป็นตัวรีดิวซ์ได้หรือไม่

68

แบบฝึกหัด 2

- ปฏิกิริยาต่อไปนี้เกิดขึ้นเองได้หรือไม่
  - $Cl_2(g) + Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2Cl^-$
  - $2Ag(s) + Cu^{2+} \rightarrow 2Ag^+ + Cu(s)$
  - $2MnO_4^- + 16H^+ + 10Br^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Br_2(l) + 8H_2O(l)$
  - $H_2(g) + Zn^{2+} \rightarrow Zn(s) + 2H^+$
  - $3Cr^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + Cr(S)$
  - $H_2O_2(aq) + 2H^+ + Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O(l)$
  - $Cr^{3+} + Fe(s) \rightarrow Cr(S) + Fe^{3+}$

69

แบบฝึกหัด 3

- จากแผนผังเซลล์ จงวาดรูปของเซลล์นี้ ระบุรายละเอียดต่างๆ และคำนวณหาค่า E
  - $Mg(s)|Mg^{2+}(aq)||Sn^{2+}(aq)|Sn(s)$
- จงคำนวณหา E และ E° ของปฏิกิริยา
  - $Al(s)|Al^{3+}(aq,1.25M)||Ag^+(aq,0.050M)|Ag(s)$
- เซลล์ศักย์ไฟฟ้ามีค่า E = +0.37 V จงหาความเข้มข้นของสารละลาย Cu^{2+}
  - $Cu(s) + 2Ag^+(aq,) \rightarrow Cu^{2+}(aq,) + 2Ag(s)$

70