ไฟฟ้าเคมี

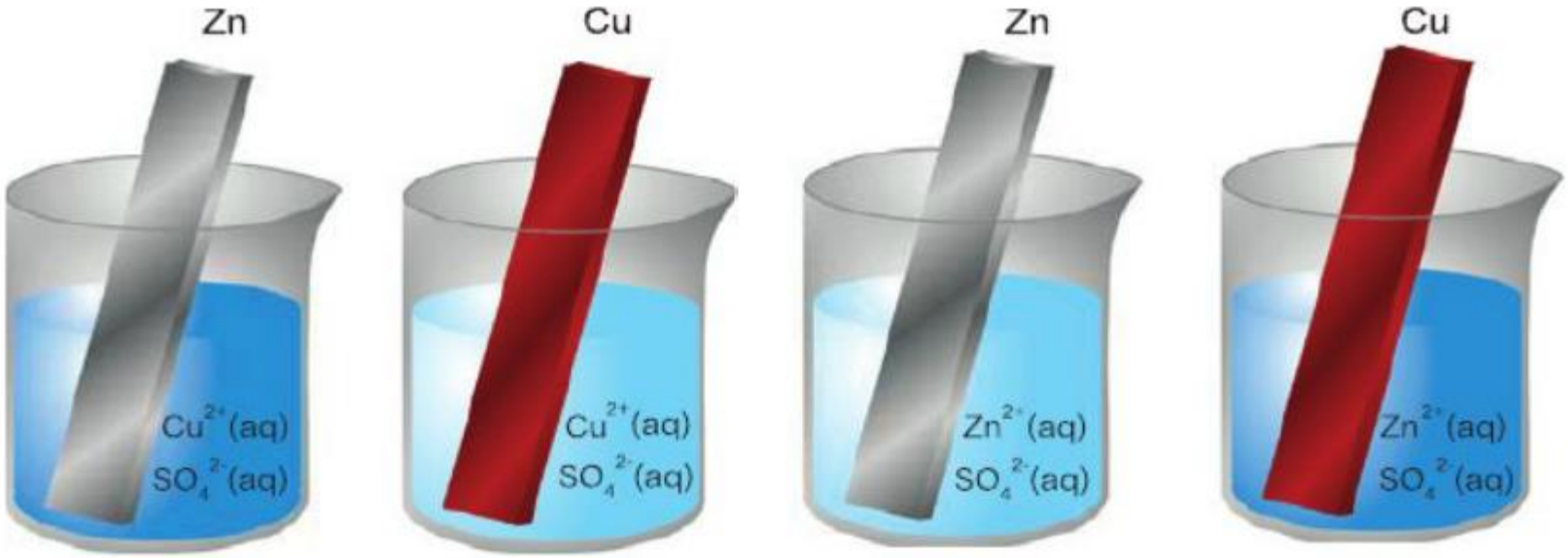
(Electrochemistry)

ครูกิ๊บ เต็มสุข แตงหอม

ไฟฟ้าเคมี Electrochemistry

- คือสาขาวิชาเคมีที่ศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงระหว่างพลังงานไฟฟ้ากับพลังงานเคมี
  - ปฏิกิริยาเคมีที่ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า
  - การผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในสารเคมีเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา

การทดลอง 9.1 ปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับสารละลายของโลหะไอออน หน้า 1 อยากให้ทำ



1

ไม่เกิดการปป.

ไม่เกิดการปป.

ไม่เกิดการปป.

1. มีสารสีน้ำตาลแดงมาเกาะที่ผ่านโลหะ Zn(s) ส่วนที่จุ่มอยู่สารละลายเมื่อใช้ไม้เขี่ยให้สารสีน้ำตาลแดงหลุดออก พบว่าผิวของโลหะ Zn(s) ศึกกร่อนและบางลง และถ้าแช่ไว้นานๆ สีฟ้าของสารละลายจะจางลงด้วย

$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ .....(1)

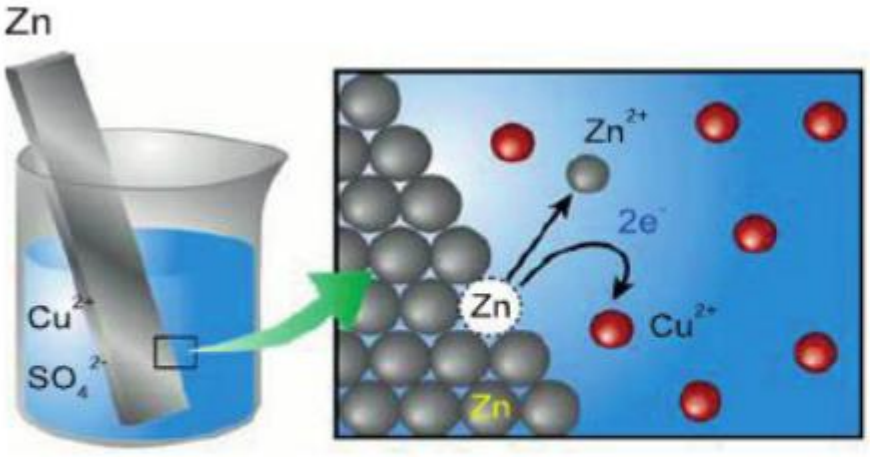
เลขออกซิเดชัน เปลี่ยนแปลงแบบเพิ่มขึ้น

ออกซิเดชัน (oxidation)

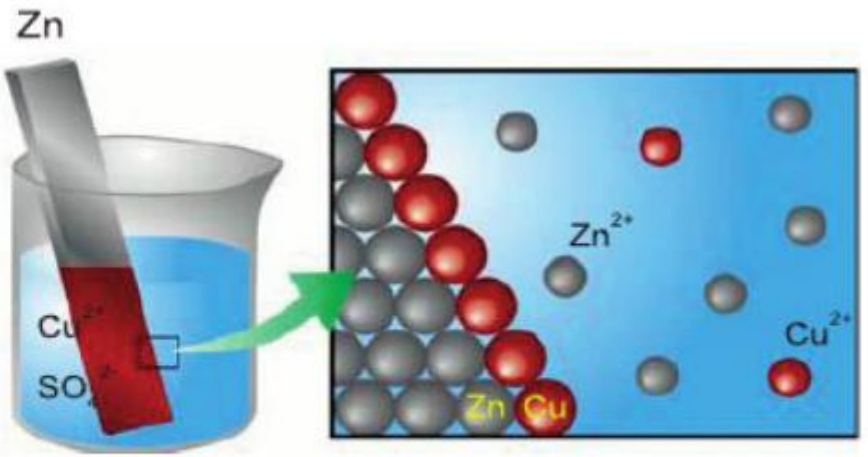
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$ .....(2)

เลขออกซิเดชัน เปลี่ยนแปลงแบบลดลง

รีดักชัน (reduction)



ก. ทันทีที่จุ่ม



ข. เมื่อตั้งไว้ระยะเวลาหนึ่ง

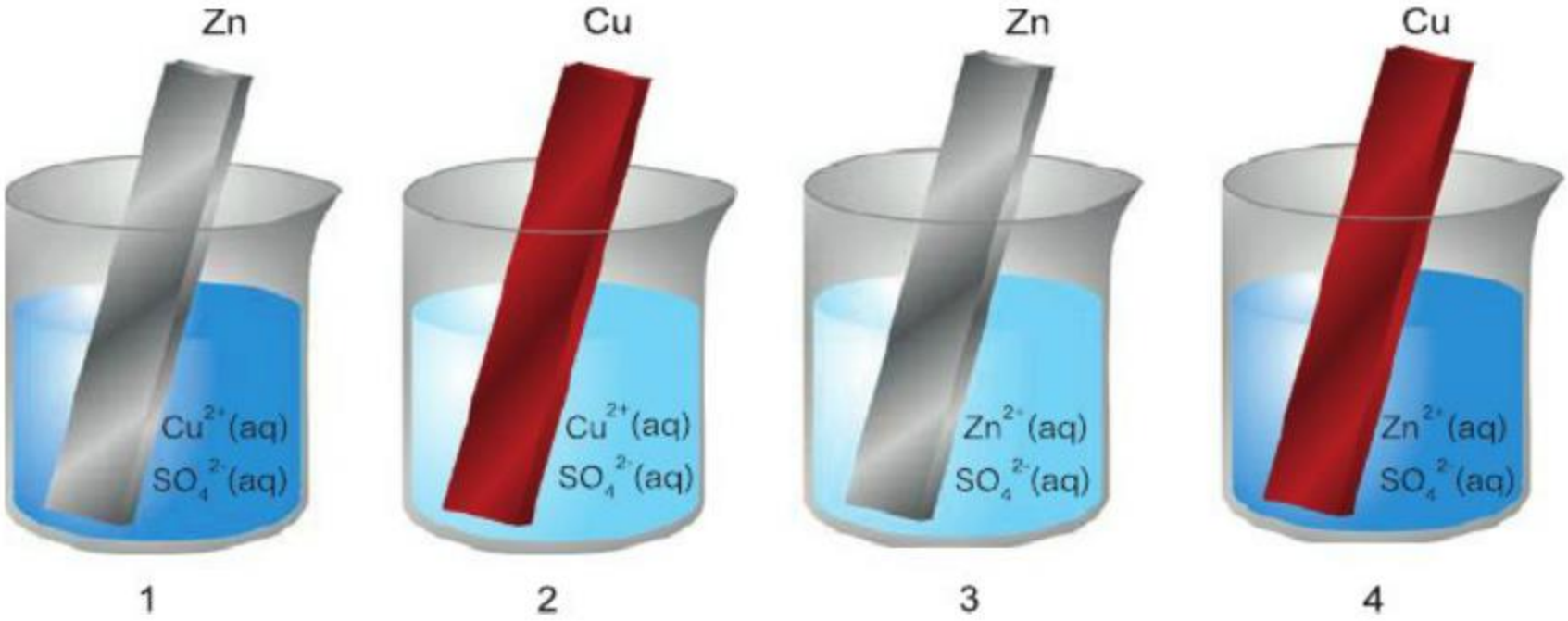
$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

ตัวรีดิวซ์ หรือ ตัวถูกออกซิไดส์ — **ตัวออกซิไดส์ หรือ ตัวถูกรีดิวซ์**

ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox rxn.)

Reducing agent occurs oxidation rxn.

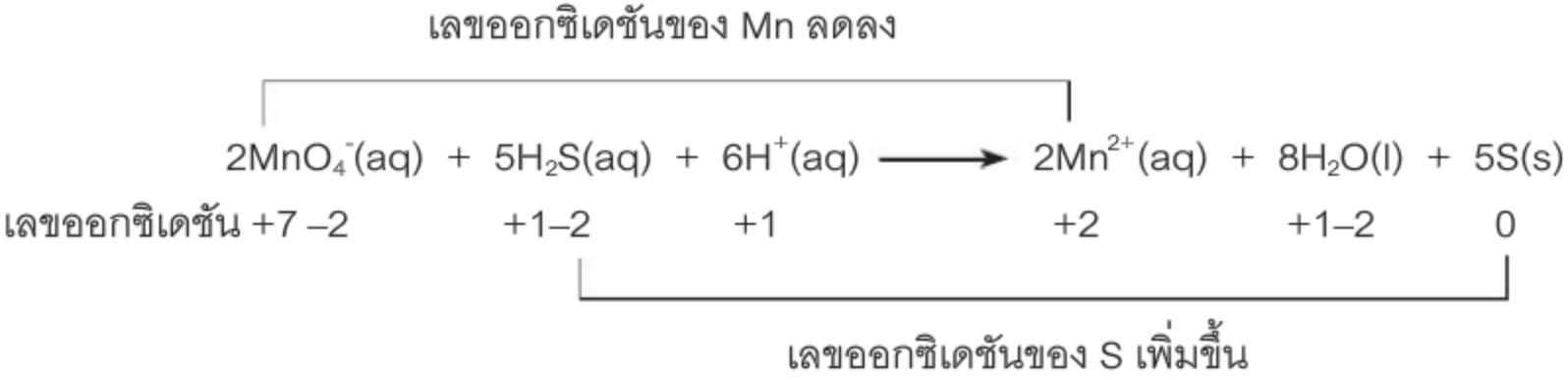
ความสามารถในการให้อิเล็กตรอนของโลหะ (ตัวรีดิวซ์)	ความสามารถในการรับอิเล็กตรอนของไอออนของโลหะ (ตัวออกซิไดส์)
ยาก ↓ ง่าย	ง่าย ↑ ยาก
Ag(s)	$Ag^{+}(aq)$
Cu(s)	$Cu^{2+}(aq)$
Zn(s)	$Zn^{2+}(aq)$



นักเรียนจะรู้ได้อย่างไรว่า ปฏิกิริยาไหนเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ ?

$$2MnO_4^-(aq) + 5H_2S(aq) + 6H^+(aq) \longrightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l) + 5S(s)$$

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยารีด๊อกซ์ไหม ?



เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์

$$Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow CuS(s)$$

ไม่เป็น

เป็นรีดอกซ์ไหม ?

การดุลสมการรีดอกซ์

- การดุลโดยใช้เลขออกซิเดชัน
- การดุลโดยใช้ครึ่งปฏิกิริยา

การดุลโดยใช้เลขออกซิเดชัน

- ทำให้เลขออกซิเดชันของธาตุหรือไอออนที่เพิ่มขึ้นกับ เลขออกซิเดชันของธาตุ หรือไอออนที่ลดลงให้เท่ากัน
- ดุลอะตอมอื่นที่เลขออกซิเดชันไม่เปลี่ยน
- ตรวจสอบความถูกต้อง โดยนับจำนวนอะตอมของธาตุ และประจุไฟฟ้าทั้งสองข้างต้องเท่ากัน

ดุลหรือยัง ?

$$Al(s) + Zn^{2+}(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + Zn(s)$$

เลขออกซิเดชัน 0 +2 +3 0

ตัวรีดิวซ์ เลขออกซิเดชันของ Al เพิ่มขึ้น 3

$$Al(s) + Zn^{2+}(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + Zn(s)$$

เลขออกซิเดชัน 0 +2 +3 0

ตัวออกซิไดส์ เลขออกซิเดชันของ Zn ลดลง 2

เพิ่มขึ้น 2 × (3) = 6

$$2Al(s) + 3Zn^{2+}(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3Zn(s)$$

ลดลง 3 × (2) = 6

$Cr_2O_7^{2-}(aq) + H^+(aq) + H_2S(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + H_2O(l) + S(s)$

เลขออกซิเดชัน +6 –2 +1 +1–2 +3 +1–2 0

ตัวออกซิไดส์ เลขออกซิเดชันของ Cr ลดลง 3

$Cr_2O_7^{2-}(aq) + H^+(aq) + H_2S(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + H_2O(l) + S(s)$

เลขออกซิเดชัน +6 –2 +3 0

ตัวรีดิวซ์ เลขออกซิเดชันของ S เพิ่มขึ้น 2

ลดลง 2 × (3) = 6

$Cr_2O_7^{2-}(aq) + H^+(aq) + 3H_2S(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + H_2O(l) + 3S(s)$

เลขออกซิเดชัน +6 –2 +3 0

เพิ่มขึ้น 3 × (2) = 6

$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 8H^+(aq) + 3H_2S(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l) + 3S(s)$

การดุลโดยใช้ครึ่งปฏิกิริยา

1. หาเลขออกซิเดชันของธาตุหรือไอออนเพื่อใช้กำหนดครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน

2. แยกสมการรีดอกซ์ออกเป็นครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน

3. ดุลจำนวนอะตอมของแต่ละธาตุและผลรวมประจุไฟฟ้าในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา โดยมีลำดับดังนี้
   - 3.1 ดุลจำนวนอะตอมที่ไม่ใช่ O และ H
   - 3.2 ดุลจำนวนอะตอม O โดยการเติม H_2O
   - 3.3 ดุลจำนวนอะตอม H โดยการเติม H^+
   - 3.4 ดุลจำนวนประจุไฟฟ้า โดยการเติมอิเล็กตรอน

4. ทำจำนวนอิเล็กตรอนในแต่ละครึ่งปฏิกิริยาให้เท่ากัน โดยคูณด้วยตัวเลขที่เหมาะสม
5. รวมสองครึ่งปฏิกิริยาเข้าด้วยกันแล้วตัดจำนวนอิเล็กตรอนและโมเลกุล H_2O ออกทั้งสองด้านด้วยจำนวนที่เท่ากัน สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายเบส สมการที่ดุลแล้วควรมี OH^- ปรากฏอยู่ ดังนั้นจึงต้องเติม OH^- ทั้งสองด้านเพื่อให้ OH^- รวมกับ H^+ เกิดเป็น H_2O
6. ตรวจสอบจำนวนอะตอมของแต่ละธาตุและผลรวมประจุไฟฟ้าให้เท่ากันทั้ง 2 ด้านของสมการ

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + I^-(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + I_2(aq)$$

เลขออกซิเดชัน +6 −1 +3 0

ครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน

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

ครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

$$I^-(aq) \longrightarrow I_2(aq)$$

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

$$I^-(aq) \longrightarrow I_2(aq) \qquad \times 3$$

$$6I^-(aq) \longrightarrow 3I_2(aq) + 6e^-$$

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6I^-(aq) + 14H^+(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3I_2(aq) + 7H_2O(l)$$

$$MnO_4^-(aq) + H_2S(aq) + H^+(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + H_2O(l) + S(s)$$

เลขออกซิเดชัน +7 –2 +2 0

ครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน

$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq)$$

ครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

$$H_2S(aq) \longrightarrow S(s)$$

$$MnO_4^- + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

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

$$5\{H_2S(aq) \longrightarrow S(s) + 2H^+(aq) + 2e^-\}$$

$$5H_2S(aq) \longrightarrow 5S(s) + 10H^+(aq) + 10e^-$$

$$2\{MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)\}$$

$$2MnO_4^-(aq) + 16H^+(aq) + 10e^- \longrightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l)$$

$$2MnO_4^-(aq) + 5H_2S(aq) + 6H^+(aq) \longrightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 5S(s) + 8H_2O(l)$$

$$MnO_4^-(aq) + I^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + I_2(aq) + OH^-(aq)$$

เลขออกซิเดชัน +7 −1 +4 0

เกิดในเบส

ครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน

$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s)$$

ครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

$$I^-(aq) \longrightarrow I_2(aq)$$

$$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$$

$$2I^-(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 2e^-$$

$$6I^-(aq) \longrightarrow 3I_2(aq) + 6e^-$$

$$2MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2MnO_2(s) + 4H_2O(l)$$

$$2MnO_4^-(aq) + 6I^-(aq) + 8H^+(aq) \longrightarrow 2MnO_2(s) + 3I_2(aq) + 4H_2O(l)$$

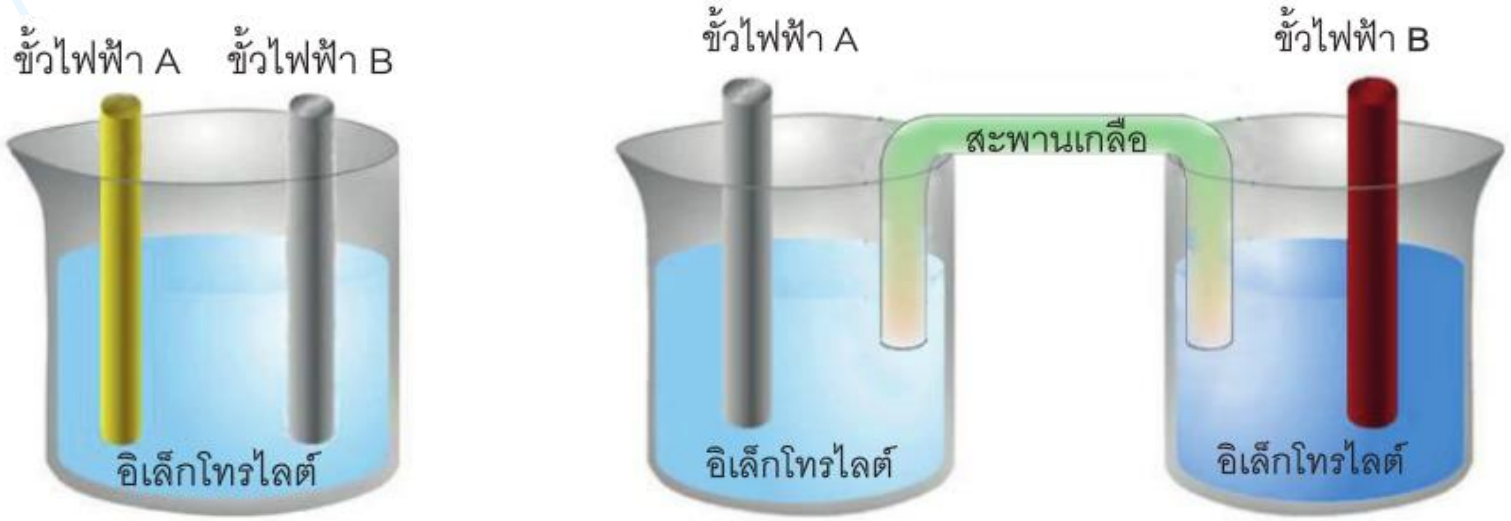
$$2MnO_4^-(aq) + 6I^-(aq) + [8H^+(aq) + 8OH^-(aq)] \longrightarrow 2MnO_2(s) + 3I_2(aq) + 4H_2O(l) + 8OH^-(aq)$$

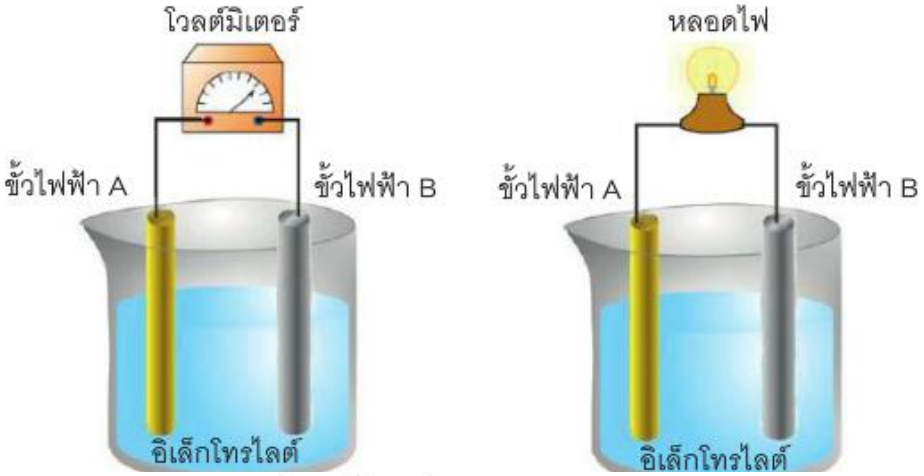
$$2MnO_4^-(aq) + 6I^-(aq) + 8H_2O(l) \longrightarrow 2MnO_2(s) + 3I_2(aq) + 4H_2O(l) + 8OH^-(aq)$$

$$2MnO_4^-(aq) + 6I^-(aq) + 4H_2O(l) \longrightarrow 2MnO_2(s) + 3I_2(aq) + 8OH^-(aq)$$

เซลล์ไฟฟ้าเคมี

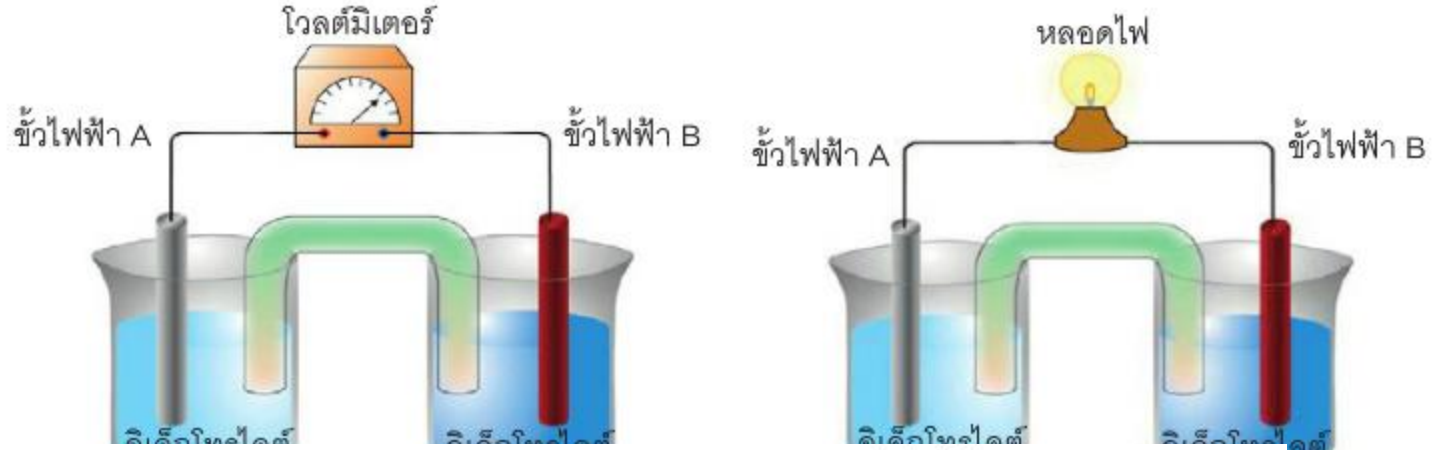
- องค์ประกอบหลัก
- 1 ขั้วไฟฟ้า (electrode) อย่างน้อยสองขั้ว ชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกัน ทำจากวัสดุที่ยอมให้อิเล็กตรอนหรือกระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้
- 2 อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) อาจอยู่ในสถานะใดก็ได้ ส่วนใหญ่เป็นสารละลายเกลือไอออนิกที่ละลายน้ำ เช่น สารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ซึ่งอาจเขียนในรูป $K^+(aq)$ และ $Cl^-(aq)$

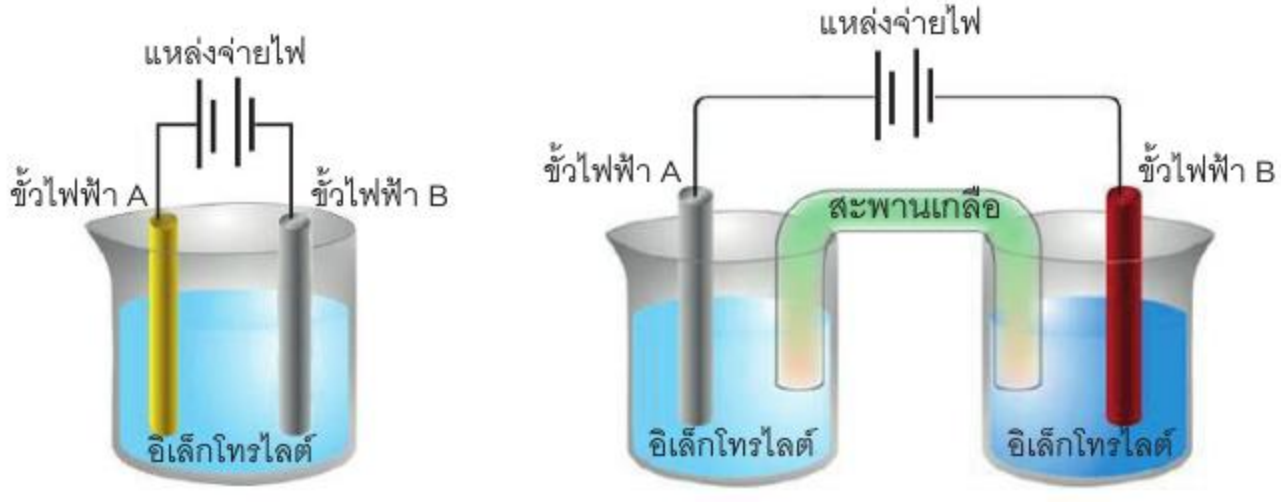




เซลล์กัลวานิก

(galvanic cell)

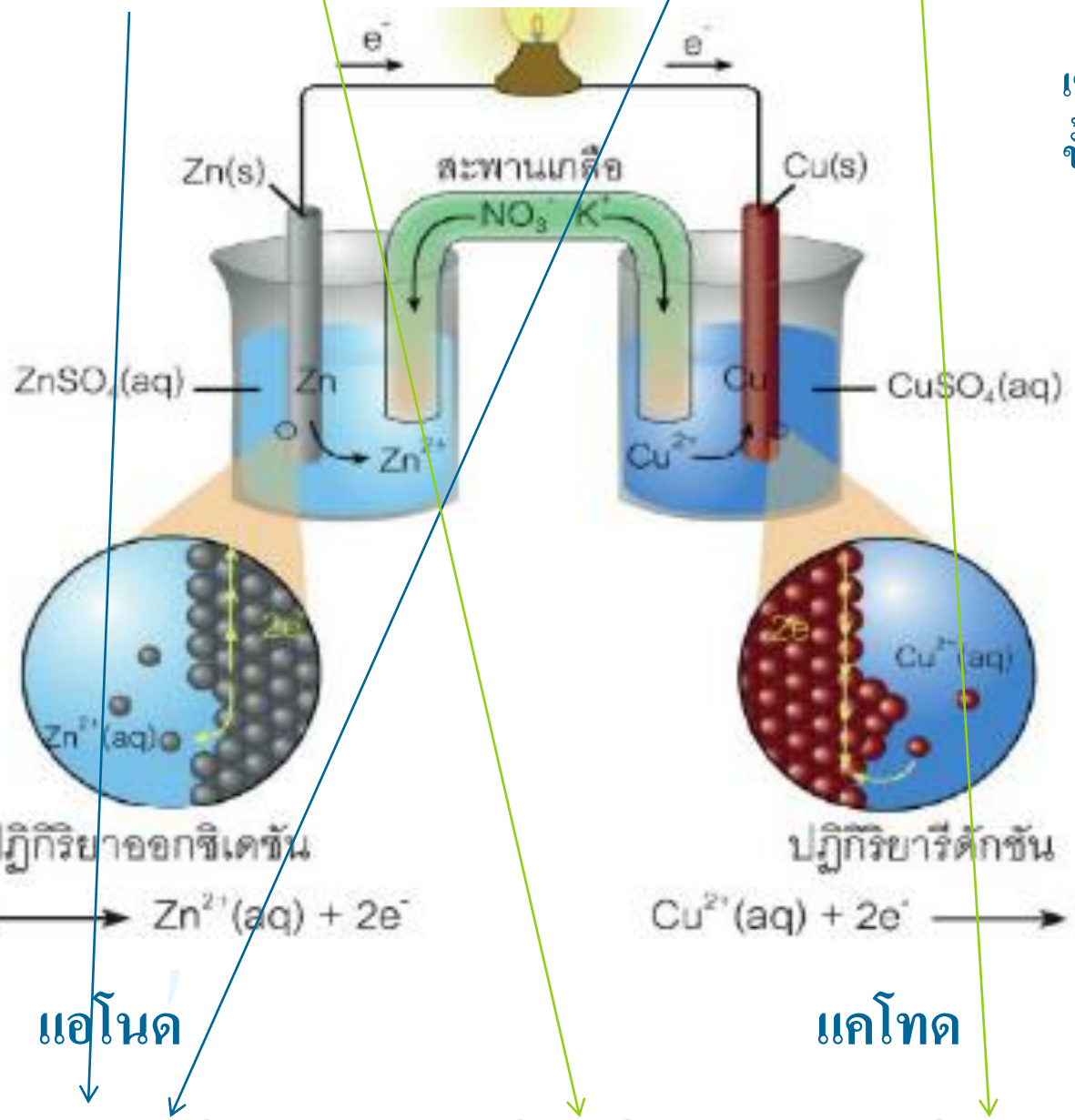




เซลล์อิเล็กโทรไลต์

(electrolytic cell)

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



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

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

เข็มเบนไปทางขั้วรีดักชัน

แอโนด

แคโทด

$Zn(s)|Zn^{2+}(aq, 1\ mol/dm^3)||Cu^{2+}(aq, 1\ mol/dm^3)|Cu(s)$

1. เขียนครึ่งเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน(ขั้วแอโนด) ไว้ทางซ้าย คั่นด้วยสะพานเกลือ (||) แล้วเขียนครึ่งเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน(ขั้วแคโทด) ไว้ทางขวา

2. ในแต่ละครึ่งเซลล์ ให้เขียนขั้วไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไว้ทางซ้ายสุด ส่วนขั้วไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันให้เขียนไว้ทางขวาสุด และใช้เส้นเดี่ยว (|) คั่นระหว่างสารที่มีสถานะต่างกัน ถ้าสารอยู่ในสถานะเดียวกันให้คั่นด้วยเครื่องหมายจุลภาค (,) รวมทั้งระบุสถานะของสารโดยใช้ (s คือของแข็ง) (l คือของเหลว) (g คือแก๊ส) (aq คือ สารละลาย) เช่น $Fe(s)|Fe^{2+}(aq)$ หรือ $Pt(s)|Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)$

3. สำหรับครึ่งเซลล์บางชนิด เช่น ครึ่งเซลล์ที่มีแก๊สมาเกี่ยวข้อง จะใช้ขั้วไฟฟ้าเฉื่อยซึ่งทำจากวัสดุนำไฟฟ้าที่ไม่ทำปฏิกิริยากับแก๊สและอิเล็กโทรไลต์ เช่น ขั้วแพลทินัม ขั้วคาร์บอน ซึ่งให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านได้ ส่วนสารในครึ่งเซลล์ที่มีสถานะเป็นแก๊สต้องระบุความดันของแก๊สไว้ในวงเล็บและใช้เครื่องหมายจุลภาคคั่นระหว่างสถานะกับความดัน เช่น $Pt(s)|H_2(g, 1\ atm)|H^+(aq)$

4. การระบุความเข้มข้นของไอออนในสารละลายให้เขียนไว้ในวงเล็บ เช่น

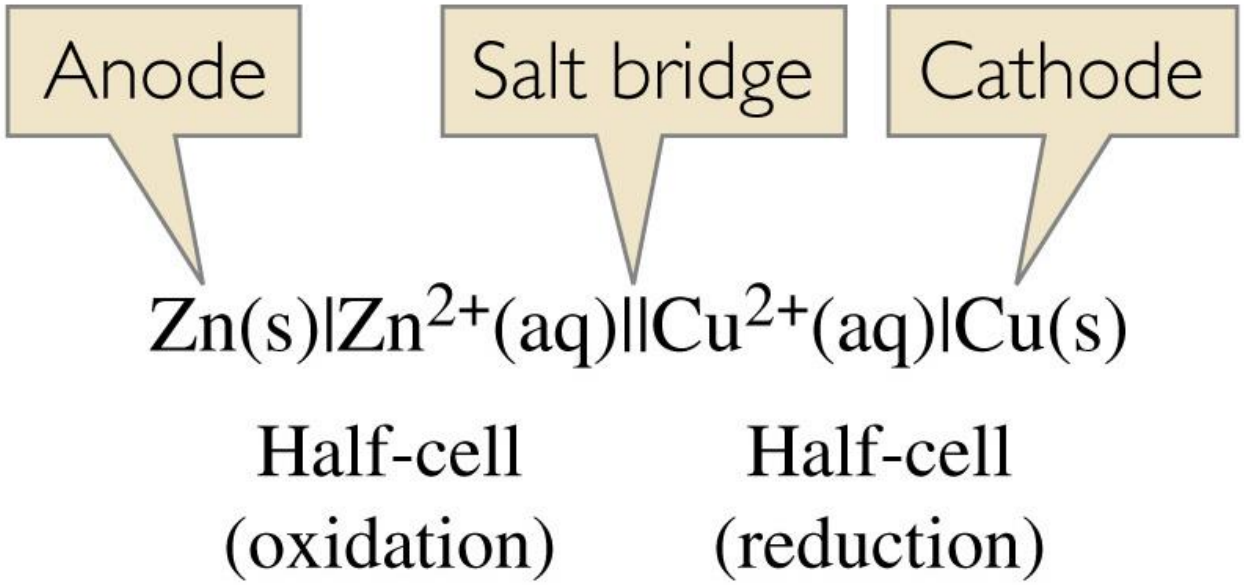
$Mg(s)|Mg^{2+}(aq, 1\ mol/dm^3)||Fe^{3+}(aq, 1\ mol/dm^3)$, $Fe^{2+}(aq, 1\ mol/dm^3)|Pt(s)$

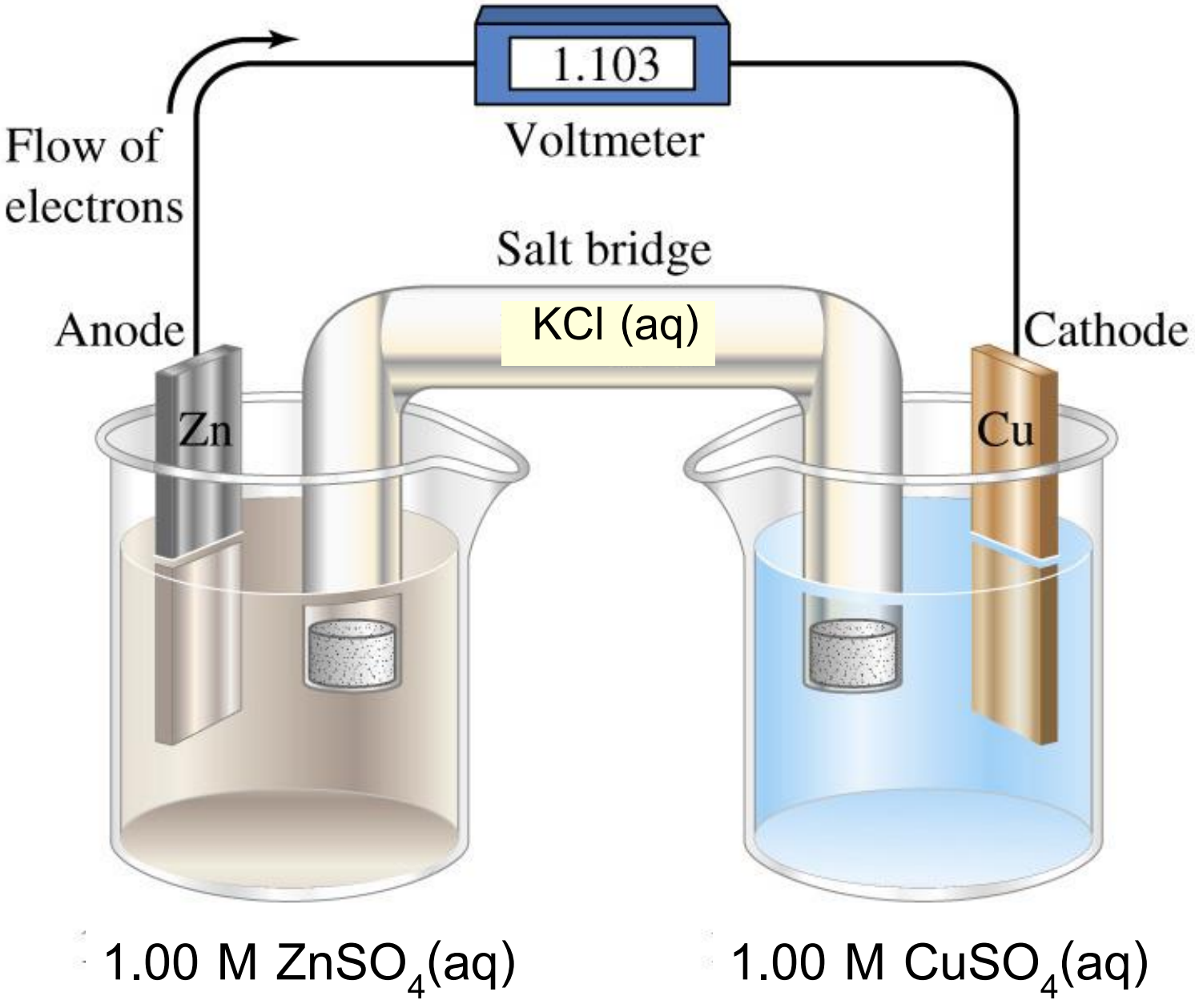
$Zn(s)|Zn^{2+}(aq, 1\ mol/dm^3)||H^+(aq, 1\ mol/dm^3)|H_2(g, 1\ atm)|Pt(s)$

Galvanic cells (Voltaic Cell)

: เป็น electrochemical cell คือการผลิตไฟฟ้าจาก redox reaction โดยการให้อิเล็กตรอนถ่ายเทผ่านตัวนำภายนอก ให้กระแสไฟฟ้า ประกอบด้วย

- แท่ง Zn จุ่มใน $ZnSO_4$ = anode
- แท่ง Cu จุ่มใน $CuSO_4$ = cathode
- มี salt bridge (สารละลาย KCl) ทำให้ครบวงจร




1.103
Voltmeter
Flow of electrons
Salt bridge
KCl (aq)
Anode
Cathode
Zn
Cu
1.00 M $ZnSO_4$(aq)
1.00 M $CuSO_4$(aq)

$Zn(s)|Zn^{2+}(aq, 1\ mol/dm^3)||Cu^{2+}(aq, 1\ mol/dm^3)|Cu(s)$

ต่อโวลต์มิเตอร์ วัดความต่างศักย์ได้ 1.1 โวลต์

แสดงว่า ศักย์ไฟฟ้าขั้วทองแดงสูงกว่า สังกะสี

รีดักชัน ออกซิเดชัน

แคโนด แอโนด

แต่บอกศักย์ไฟฟ้าของแต่ละเซลล์ไม่ได้

ต้องมีครึ่งเซลล์มาตรฐานไว้เปรียบเทียบ

ครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนมาตรฐาน
(Standard Hydrogen Electrode)

- มีศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.00 โวลต์
- ประกอบด้วย โลหะ Pt ฉาบด้วยอนุภาคเล็กๆ ของ อะตอม Pt เรียกว่า Pt black อยู่ในหลอดแก้วที่มีแก๊ส H_2 1atm จุ่มอยู่ในสารละลายกรดเข้มข้น 1 M ที่ temp. 25°C
- เขียนแทนด้วย $Pt(s)|H_2(g, 1\ atm)|H^+(aq, 1\ mol/dm^3)$
- ที่ขั้วจะเกิดปฏิกิริยา

$$2H^+(aq, 1\ mol/dm^3) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g, 1\ atm) \qquad E^\circ = 0.00\ V \text{ ที่ } 25\ ^\circ C$$

- ค่า E คือ ศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ (half-cell potential)
- ค่า E° คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ (Standard potential)
  ขั้วไฟฟ้าต้องจุ่มในสารละลายเข้มข้น 1.0 M ที่อุณหภูมิ $25^{\circ}C$
  ถ้าเป็นแก๊ส ความดันต้องคงที่ที่ 1 atm

เช่น ต้องการหา potential ของ Zn - electrode

แผนภาพเซลล์: $Zn(s) / Zn^{2+}(aq, 1\ M) // H^{+}(aq, 1\ M) / H_2(g, 1\ atm) / Pt(s)$

Anode : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq, 1\ M) + 2e^{-}$ $\quad E^{o}_{Zn/Zn^{2+}} = ?$

Cathode : $2H^{+}(aq, 1\ M) + 2e^{-} \rightarrow H_2(g, 1atm)$ $\quad E^{o}_{H^{+}/H_2} = 0.0\ V$

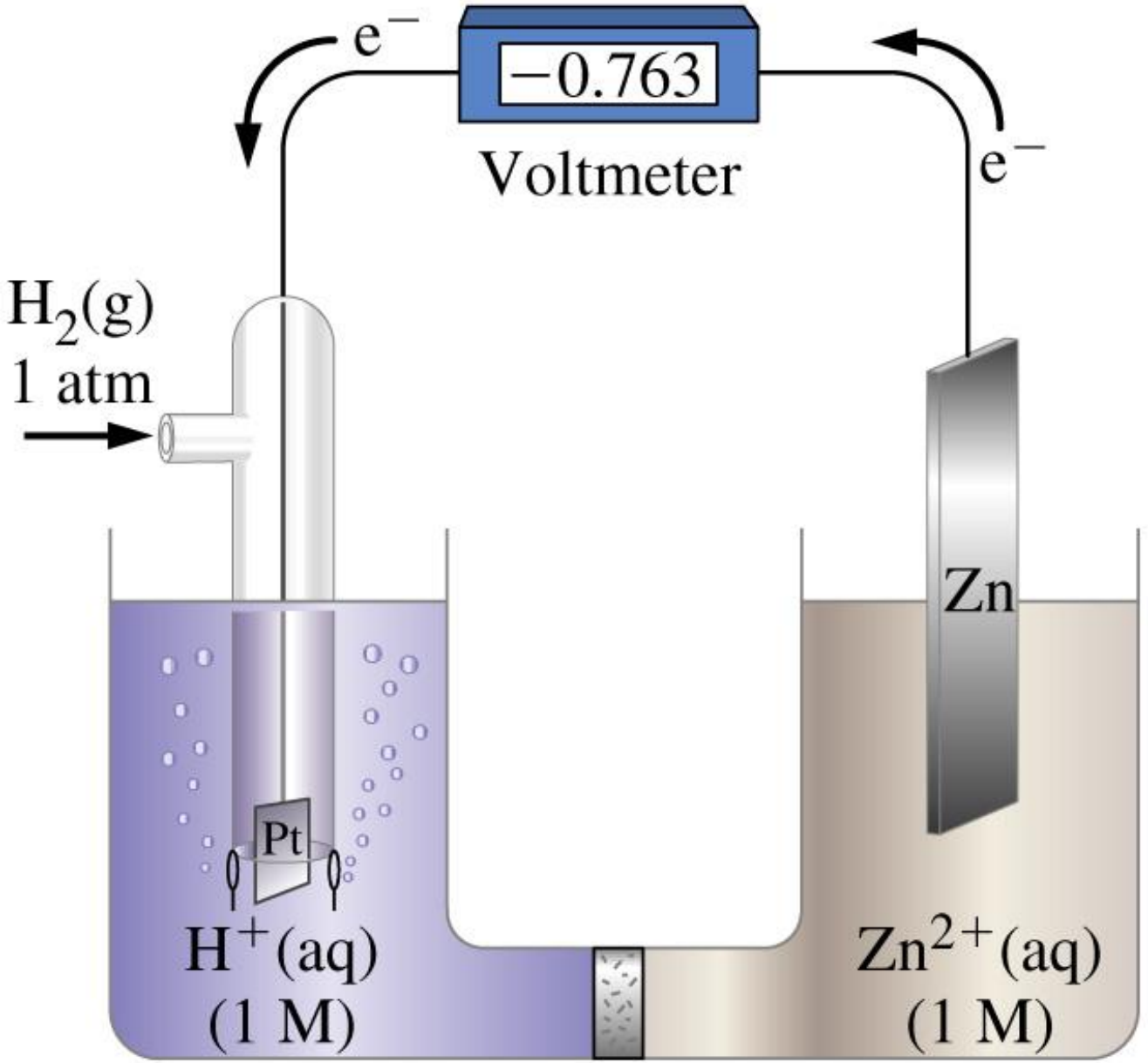
Overall : $Zn(s) + 2H^{+}(aq, 1\ M) \rightarrow Zn^{2+}(aq, 1\ M) + H_2(g, atm)$

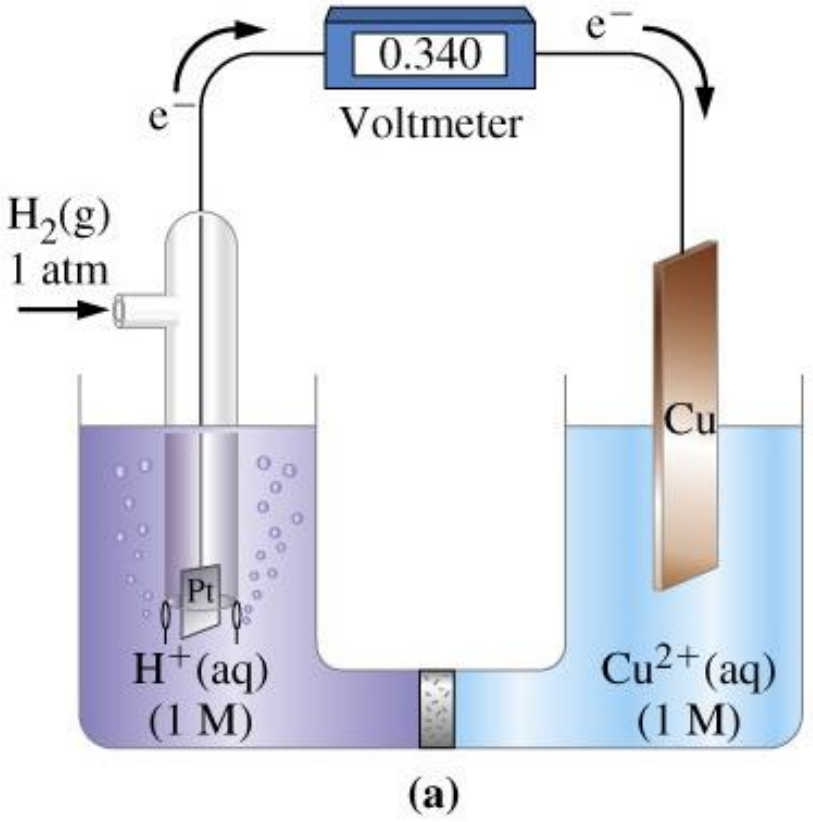
วัดจาก Voltmeter $\quad E^{o}_{cell} = 0.76\ V$ ที่ $25^{o}C$

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

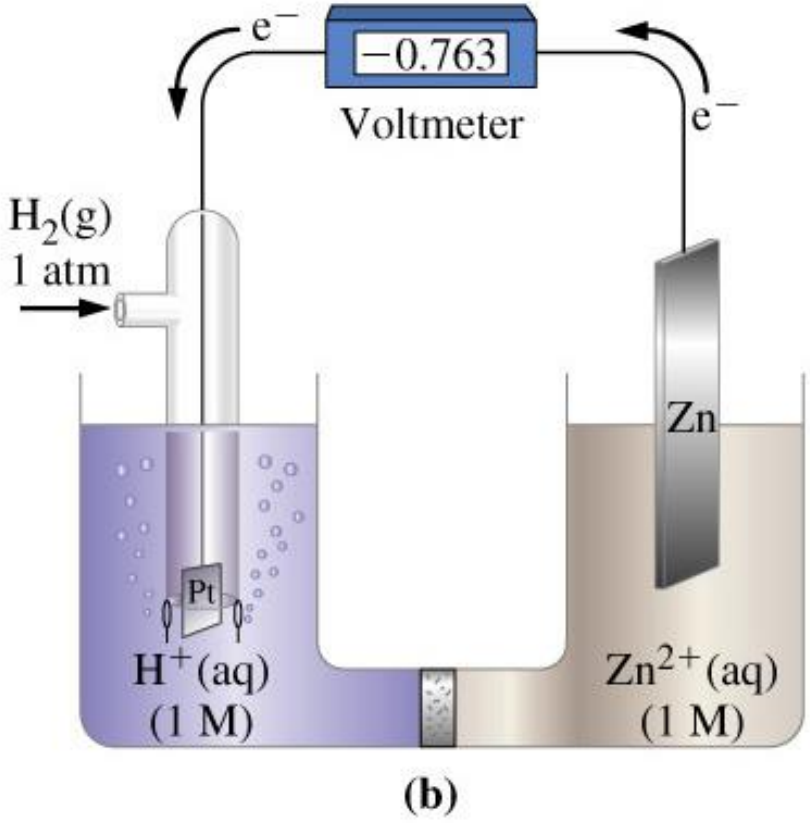
$$0.76 = E^{o}_{Zn/Zn^{2+}} \quad E^{o}_{H^{+}/H_2}$$

$\therefore E^{o}_{Zn/Zn^{2+}} = 0.76\ V$ เรียก “standard oxidation potential”


e⁻
−0.763
Voltmeter
e⁻
H2(g)
1 atm
Zn
Pt
H+(aq)
(1 M)
Zn2+(aq)
(1 M)


0.340
Voltmeter
e⁻
e⁻
H₂(g)
1 atm
Cu
Pt
H⁺(aq)
(1 M)
Cu²⁺(aq)
(1 M)

(a)


−0.763
Voltmeter
e⁻
e⁻
H₂(g)
1 atm
Zn
Pt
H⁺(aq)
(1 M)
Zn²⁺(aq)
(1 M)

(b)

ถ้า H_2 – electrode เป็น cathode = 0.0 V electrode คู่อื่นเป็น anode

เช่น

oxidation : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq, 1\ M) + 2e^-$ $E^o_{Zn/Zn^{2+}} = 0.76\ V$

ถ้าเขียนแบบ

reduction : $Zn^{2+}(aq, 1\ M) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ $E^o_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$

การเขียน standard electrode potential นิยมเขียนเป็น reduction

เรียกว่า *standard reduction potential* (E^o)

∴ สามารถหาค่า standard reduction potential ของ electrode ทุกตัว โดยเทียบกับ H_2 – electrode

เช่น ต้องการหา potential ของ Cu-electrode

แผนภาพเซลล์: $Pt(s) / H_2(g, 1\ atm) / H^+(aq, 1\ M) // Cu^{2+}(aq, 1\ M) / Cu(s)$

Anode : $H_2(g, 1\ atm) \rightarrow 2H^+(aq, 1\ atm) + 2e^-$ $\quad E^o_{H_2/H^+} = 0.0\ V$

Cathode : $Cu^{2+}(aq, 1\ atm) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ $\quad E^o_{Cu^{2+}/Cu} = ?$

Overall : $H_2(g, 1\ atm) + Cu^{2+}(aq, 1\ atm) \rightarrow 2H^+(aq, 1\ atm) + Cu(s)$

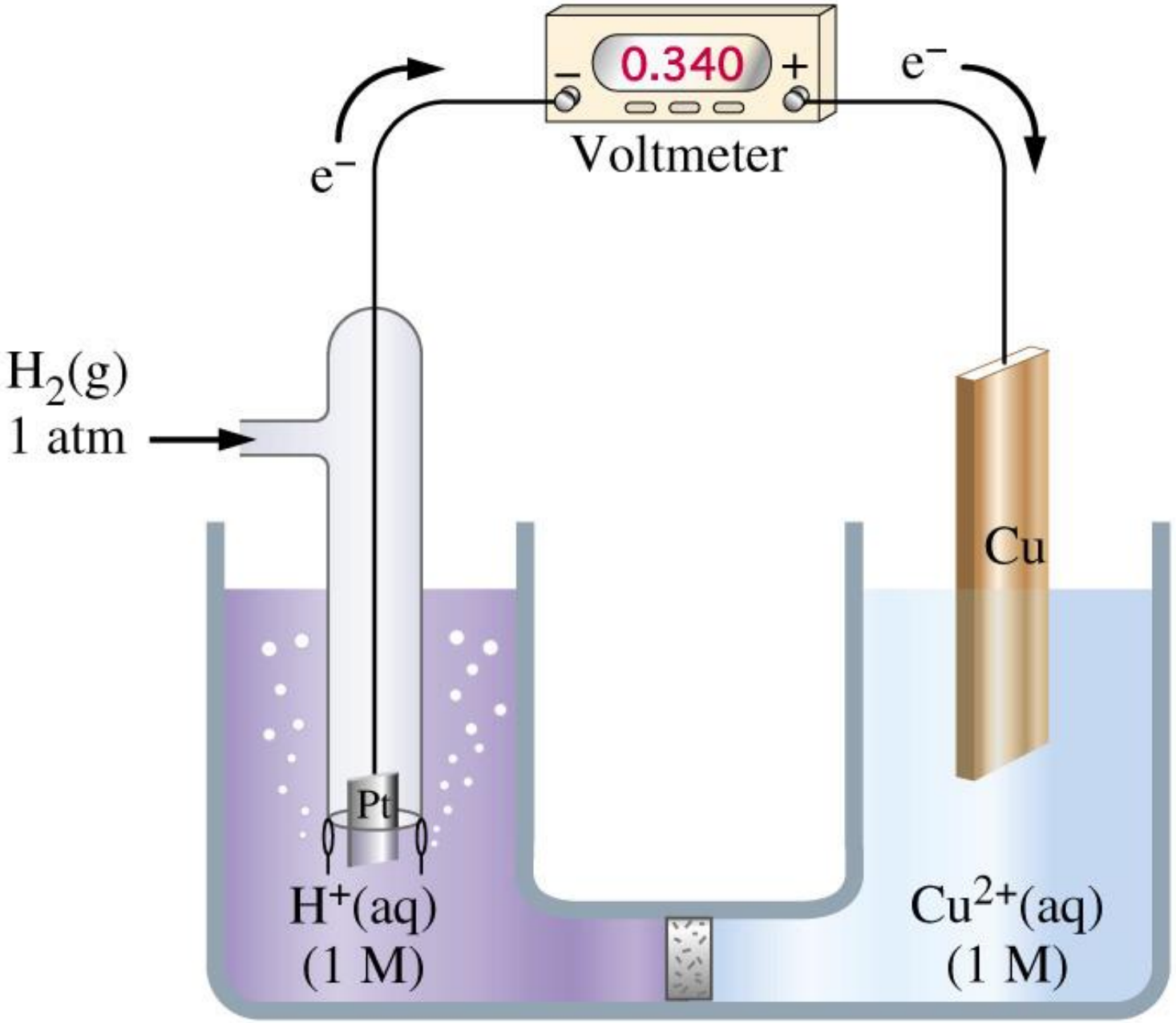
วัดจาก Voltmeter $\quad E^o_{cell} = 0.34\ V$ ที่ 25^oC

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

$$0.34 = 0.0 + E^o_{Cu^{2+}/Cu}$$

ดังนั้นจะได้ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของทองแดงเท่ากับ 0.34 V

และ standard reduction potential คือ $E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34\ V$


0.340
Voltmeter
e⁻
e⁻
H2(g)
1 atm
Pt
Cu
H+(aq)
(1 M)
Cu2+(aq)
(1 M)

ตารางที่ 1 Standard Reduction Potentials at 25°C*

ความสามารถในการเป็นตัวรีดิวซ์เพิ่มขึ้น

Half reaction	E^o (V)
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-2.87
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Co(s)$	-0.28
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+1.50
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Co^{2+}(aq)$	+1.82

ความสามารถในการเป็นตัวออกซิไดซ์เพิ่มขึ้น

หน้า 35-36

ตัวอย่างที่ 1 จงเรียงลำดับ oxidizing agent ต่อไปนี้ จากมากไปน้อย

Co^{3+}, Ag^{+}, Sn^{2+}, Al^{3+}, MnO_4^{-}

ความสามารถในการเป็นตัวออกซิไดส์เพิ่มขึ้น

Half reaction	E^o (V)
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ag^{+}(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$MnO_4^{-}(aq) + 8H^{+}(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.51
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Co^{2+}(aq)$	+1.82

จะได้ $Co^{3+} > MnO_4^{-} > Ag^{+} > Sn^{2+} > Al^{3+}$

$\therefore$ ค่า E^o น้อย (ติดลบมาก) เป็น reducing agent ที่ดี ให้ e^-

ค่า E^o มาก (บวกมาก) เป็น oxidizing agent ที่ดี รับ e^-

ตัวอย่างที่ 2 จงคำนวณหาค่า E^{o}_{cell} เมื่อเซลไฟฟ้ามี

Mg electrode ใน 1.0 M $Mg(NO_3)_2$,

Ag electrode ใน 1.0 M $AgNO_3$

Half reaction	E^{o} (V)
$Mg^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Mg(s)$	-2.37
$Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag(s)$	+0.80

Anode : $Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq, 1\ M) + 2e^{-}$ $E^{o} = +2.37\ V$

Cathode : $2[Ag^{+}(aq, 1\ M) + e^{-} \rightarrow Ag(s)]$ $E^{o} = +0.80\ V$

$2Ag^{+}(aq, 1\ M) + 2e^{-} \rightarrow 2Ag(s)$ $E^{o} = +0.80\ V$

Overall : $Mg(s) + 2Ag^{+}(aq, 1\ M) \rightarrow Mg^{2+}(aq, 1\ M) + 2Ag(s)$

$E^{o}_{cell} = 2.37 + 0.80 = +3.17\ V$ เป็น spontaneous

$\therefore$ การคูณจำนวนโมล ไม่มีผลต่อ E^{o}

การเกิดได้เองของปฏิกิริยารีดอกซ์ (Spontaneity of Redox Reactions)

: ปฏิกิริยารีดอกซ์ จะเกิดได้เองหรือไม่ต้องพิจารณาจาก thermodynamics คือ

$$\Delta G = \text{free energy change}$$

$$= -nFE^{o}_{cell}$$

$$\Delta G^{o} = -nFE^{o}_{cell}$$

F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ 96,500 คูลอมบ์

n คือ จำนวนอิเล็กตรอน

ΔG^{o} เป็นลบ $\rightarrow$ ค่า n , F เป็นบวก $\rightarrow \therefore E^{o}$ ต้องเป็นบวก

ตัวอย่างที่ 3 จงทำนายว่าปฏิกิริยาต่อไปนี้เกิดขึ้นในสารละลายในน้ำที่ 25 ^{o}C ได้หรือไม่ สมมติว่าไอออนทุกชนิดมีความเข้มข้นเริ่มต้น 1.0 M

3.1 $Ca(s) + Cd^{2+}(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + Cd(s)$

Half reaction	E^{o} (V)
$Ca^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Ca(s)$	-2.87
$Cd^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cd(s)$	-0.40

Anode : $Ca(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2e^{-}$ $E^{o} = +2.87$ V

Cathode : $Cd^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cd(s)$ $E^{o} = -0.40$ V

Overall : $Ca(s) + Cd^{2+}(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + Cd(s)$

$E^{o}_{cell} = 2.87 + (-0.40) = +2.47$ V เป็น spontaneous

3.2 $2Br^-(aq) + Sn^{2+}(aq) \rightarrow Br_2(l) + Sn(s)$

Half reaction	E^o (V)
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.14
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1.07

Anode : $2Br^-(s) \rightarrow Br_2(l) + 2e^-$ $E^o = -1.07$ V

Cathode : $Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$ $E^o = -0.14$ V

Overall : $2Br^-(aq) + Sn^{2+}(aq) \rightarrow Br_2(l) + Sn(s)$

$E^o cell = -1.07 + (-0.14) = -1.21$ V เป็น non-spontaneous

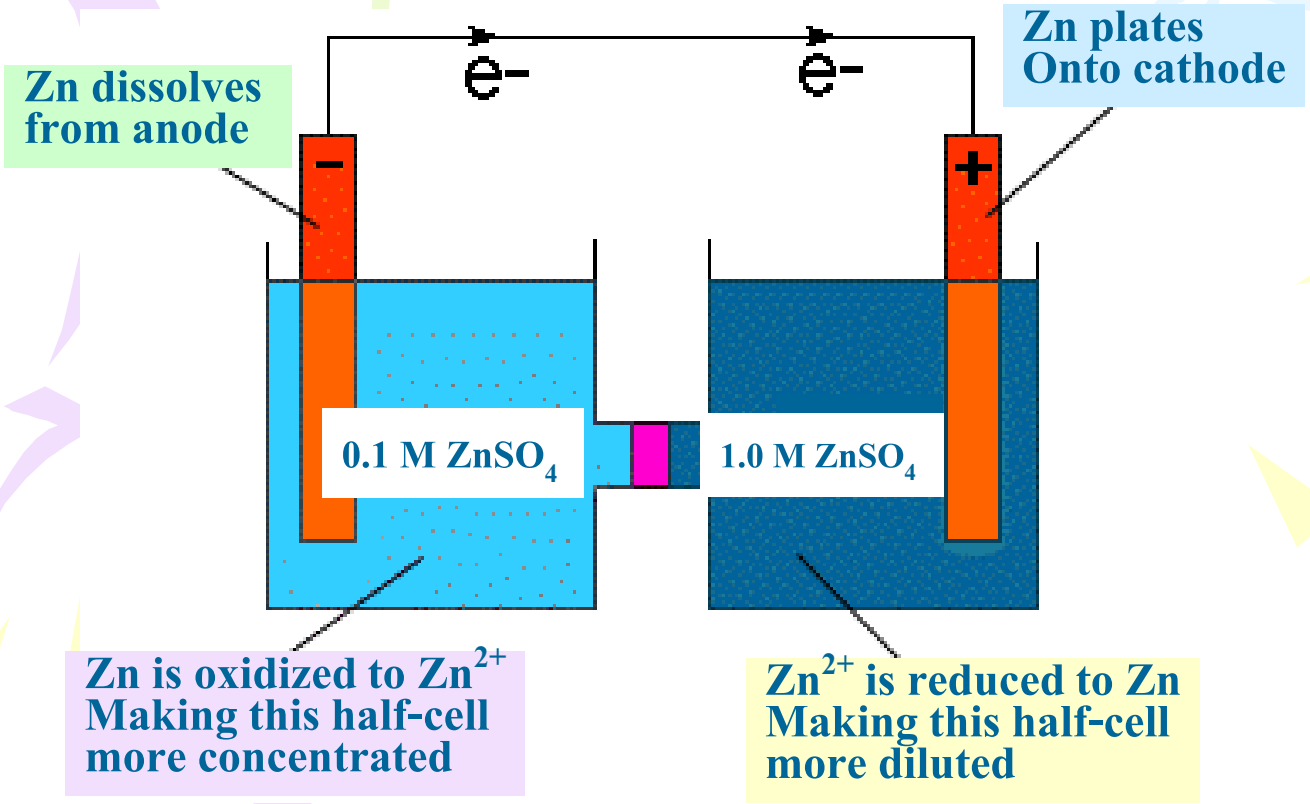
เซลล์ความเข้มข้น (Concentration Cells)

ค่า E แปรตามความเข้มข้น ions

∴ สามารถสร้าง cell จาก half reaction 2 ชนิด ที่มีค่า E ต่างกัน

หรือ สร้าง cell จาก half reaction ของ ions ชนิดเดียวกัน

แต่มีความเข้มข้นต่างกัน เรียกว่า “concentration cells”



ตัวอย่างที่ 9 เมื่อจุ่ม Zn อิเล็กโทรดลงในสารละลาย $ZnSO_4$ ที่มีความเข้มข้น 0.1 M และ 1.0 M

ตามแผนภาพเซลล์ต่อไปนี้ : $Zn(s) / Zn^{2+}(aq, 0.1M) // Zn^{2+}(aq, 1.0M) / Zn(s)$

จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ความเข้มข้นดังกล่าว

oxidation : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq, 0.1\ M) + 2e^-$

reduction : $Zn^{2+}(aq, 1.0\ M) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$

overall : $Zn^{2+}(aq, 1.0\ M) \rightarrow Zn^{2+}(aq, 0.1\ M)$

reduction เกิดที่ Zn^{2+} = 1.0 M ไม่ใช่ 0.1 M เพราะตามหลักของ Le Chatelier ถ้า $[Zn^{2+}]$ สูง reduction จะเกิดมากขึ้น

$$E = -\frac{0.059}{n} \log \frac{[dil.]}{[conc.]}$$

ความต่างศักย์จะน้อยและลดลงไปเรื่อยๆ จนความเข้มข้นทั้งสองเท่ากัน

$$E = E^{o} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]_{dil}}{[Zn^{2+}]_{conc.}}$$

$E^{o} = 0$ เพราะเป็น electrode ชนิดเดียวกัน

$$E = 0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.1}{1.0}$$

$$= 0.0296 \text{ V}$$

ค่า E เป็น บวก ดังนั้นปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เอง

โดยมีอิเล็กตรอนถ่ายเทจากความเข้มข้นของ Zn^{2+} จางกว่า (0.1 M) ไปยังที่มีความเข้มข้นสูงกว่า (1.0 M) โดยจะทำให้ Zn^{2+} 0.1 M เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ แต่ Zn^{2+} 1.0 M จะลดลง จนมีปริมาณเท่ากัน ($E_{cell} = 0$)

ตัวอย่างที่ 10 จงคำนวณ emf ของเซลล์ความเข้มข้นต่อไปนี้

$Mg(s) / Mg^{2+}(aq, 0.2\ M) // Mg^{2+}(aq, 0.4\ M) / Mg(s)$

$$E = -\frac{0.059}{n} \log \frac{[dil.]}{[conc.]}$$

$$= -\frac{0.059}{2} \log \frac{[0.2]}{[0.4]}$$

$$E = 8.88 \times 10^{-3}$$

ค่า E เป็น บวก ดังนั้นปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เอง

อ้างอิง

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร