

## แผนการสอนสัปดาห์ที่ 7

บทเรียนที่ 4.1 ความรู้ทั่วไปของเคมีไฟฟ้า

จำนวนชั่วโมง 3

จุดประสงค์การสอน (จุดประสงค์ทั่วไป)

1. เพื่อให้เข้าใจหลักพื้นฐานของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

ผลการเรียนรู้ (จุดประสงค์เฉพาะ)

1. บอกเลขออกซิเดชัน
2. บอกการดุลสมการรีดอกซ์
3. บอกเซลล์เคมีไฟฟ้า

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. การบรรยาย และอภิปราย
2. กิจกรรมกลุ่มในชั้นเรียน (Work@class)

สื่อการสอน/อุปกรณ์การสอน

1. หนังสือ เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ. สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2563.
2. เอกสาร powerpoint
3. [http://web.rmutp.ac.th/woravith/?page\\_id=135](http://web.rmutp.ac.th/woravith/?page_id=135)
4. <http://facebook.com/chemographics>
5. <http://slideshare.net/woravith>

การวัดผล

1. ประเมินจากกิจกรรมในชั้นเรียน
2. ประเมินจากกิจกรรมแบบฝึกหัด หรืองานที่มอบหมาย
3. ประเมินจากการสรุปประเด็นสำคัญ หรือการนำเสนอผลของการสืบค้นที่ได้รับมอบหมาย
4. ประเมินจากการสอบย่อยรายหน่วยเรียน

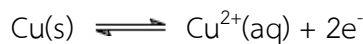
## หน่วยที่ 4 เคมีไฟฟ้าเบื้องต้น

### บทเรียนที่ 4.1 ความรู้ทั่วไปของเคมีไฟฟ้า

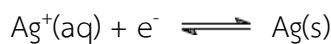
#### บทนำ

เคมีไฟฟ้า (electrochemistry) เป็นการศึกษาที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับการวัดสมบัติทางไฟฟ้า เช่น ศักย์ไฟฟ้า กระแสไฟฟ้า หรือประจุไฟฟ้าของสารที่สนใจ โดยอาศัยการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารตั้งต้นในปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (oxidation-reduction reaction) หรือเรียกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) โดยหลักสำคัญของปฏิกิริยารีดอกซ์ คือ ปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของสารตั้งต้นเมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยปฏิกิริยารีดอกซ์ประกอบด้วยครึ่งปฏิกิริยา (half-reaction) สองประเภท คือ

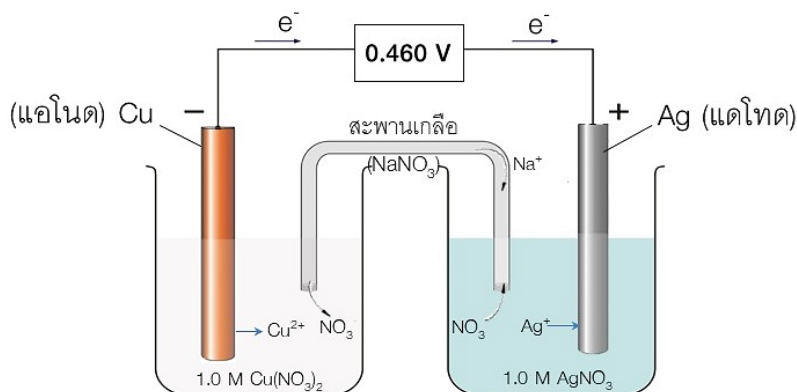
1) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) คือ ปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน โดยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน เรียกว่า ตัวรีดิวซ์ (reducing agent) ซึ่งเมื่อเกิดปฏิกิริยาจะมีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น เนื่องจากการสูญเสียอิเล็กตรอนไป เช่น การเปลี่ยนจาก Cu เป็น  $\text{Cu}^{2+}$  มีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น +2 ตามลำดับ และเรียก Cu ซึ่งเป็นสารที่สูญเสียอิเล็กตรอนแล้วมีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้นว่า ตัวรีดิวซ์ หรือ ตัวถูกออกซิไดส์



2) ปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) คือ ปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน โดยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน เรียกว่า ตัวออกซิไดส์ (oxidizing agent) ซึ่งเมื่อเกิดปฏิกิริยาจะมีเลขออกซิเดชันลดลง เนื่องจากการรับอิเล็กตรอนเข้ามา เช่น การเปลี่ยนจาก  $\text{Ag}^+$  เป็น  $\text{Ag}^0$  มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันลดลงจาก +1 เป็น 0 ตามลำดับ และเรียก  $\text{Ag}^+$  ซึ่งเป็นสารที่ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนแล้วมีเลขออกซิเดชันลดลงว่า ตัวออกซิไดส์ หรือ ตัวถูกรีดิวซ์

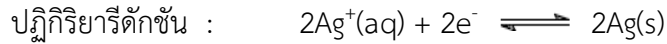
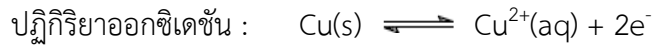


สำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่สมบูรณ์ต้องเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันขึ้นพร้อมๆ กัน ดังภาพที่ 4.1 เมื่อนำแผ่นโลหะทองแดง (Cu) จุ่มลงในสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  พบว่าที่แผ่นโลหะ Cu มีของแข็งสีขาวบนเทาของ Ag มาเกาะอยู่ที่ผิว และว่าโลหะ Cu เกิดการสึกกร่อน ส่วนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสารละลายใสไม่มีสีเป็นสารละลายสีฟ้า

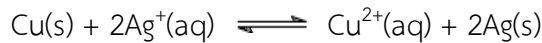


ภาพที่ 4.1 เซลล์เคมีไฟฟ้า

การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้อธิบายได้ว่าการที่โลหะทองแดงสีกร่อนเป็นเพราะโลหะทองแดง (Cu) ให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนเป็น  $\text{Cu}^{2+}$  ซึ่งมีสีฟ้าและเมื่อ  $\text{Ag}^+$  ในสารละลายรับอิเล็กตรอนเข้ามาจะกลายเป็น  $\text{Ag}^0$  (โลหะเงิน) มาเกาะอยู่ที่แผ่นโลหะทองแดง โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเขียนสมการได้ดังนี้



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแต่ละสมการ เรียกว่า ครึ่งปฏิกิริยา ซึ่งการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะเกิดขึ้นได้สมบูรณ์ต่อเมื่อต้องนำครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองมารวมกัน เรียกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ ดังสมการ



จากปฏิกิริยารีดอกซ์ข้างต้น สรุปได้ว่า Cu เป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนแก่สารตัวออกซิไดส์ (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน) ส่วน  $\text{Ag}^+$  เป็นตัวออกซิไดส์ (oxidizing agent) ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนจากสารตัวรีดิวซ์ (เกิดปฏิกิริยารีดักชัน)

จากปฏิกิริยารีดอกซ์ดังกล่าวข้างต้น สามารถกล่าวได้อีกอย่างว่า Cu ถูกออกซิไดส์โดย  $\text{Ag}^+$  และในทำนองเดียวกัน  $\text{Ag}^+$  ถูกรีดิวซ์โดย Cu ดังนั้น จึงเรียกตัวรีดิวซ์ ว่าเป็นตัวถูกออกซิไดส์ (oxidized agent) และเรียกตัวออกซิไดส์ ว่าเป็น ตัวถูกรีดิวซ์ (reduced agent)

จากตัวอย่างข้างต้นสรุปได้ว่า การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จะต้องประกอบไปด้วยครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน โดยสารที่ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน (ตัวรีดิวซ์) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (มีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น) ส่วนสารที่ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน (ตัวออกซิไดส์) เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (มีเลขออกซิเดชันลดลง) จำนวนอิเล็กตรอนที่ตัวออกซิไดส์ได้รับจะต้องเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนที่ตัวรีดิวซ์ให้ไปเสมอ ดังนั้น การเข้าใจถึงเลขออกซิเดชันและการดุลสมการรีดอกซ์จึงเป็นขั้นตอนที่สำคัญสำหรับการศึกษเกี่ยวกับปฏิกิริยารีดอกซ์ และการนำหลักการรีดอกซ์ไปใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณที่เรียกว่า การไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox titration)

การไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ เป็นวิธีวิเคราะห์โดยอาศัยวิธีการไทเทรตระหว่างสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดส์ จุดยุติสามารถสังเกตได้จากการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ หรือการใช้เครื่องวัดสมบัติทางไฟฟ้า

#### 4.1.1 เลขออกซิเดชัน

เลขออกซิเดชัน (oxidation number) คือค่าประจุไฟฟ้า (อาจเป็นประจุไฟฟ้าจริงหรือประจุไฟฟ้าเสมือน) ของแต่ละอะตอมในสูตรเคมี โดยพิจารณาจากจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทอย่างสมบูรณ์ (พันธะไอออน) หรือใช้ร่วมกันระหว่างอะตอมของธาตุ (พันธะโคเวเลนต์) หลักในการกำหนดเลขออกซิเดชัน สรุปได้ดังตารางที่ 4.1

### ตารางที่ 4.1 แนวทางการกำหนดเลขออกซิเดชัน

สถานะ	เลขออกซิเดชัน	ตัวอย่าง
1. อะตอมของธาตุในสภาวะอิสระ (ไม่ว่าธาตุนั้นจะอยู่ในรูปที่เป็นอะตอมเดี่ยวหรือหลายอะตอม)	0	C, Au, O <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> , He, และ P <sub>5</sub>
2. ไอออนอะตอมเดี่ยว	เท่ากับประจุของไอออน	Fe <sup>3+</sup> มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +3 Fe <sup>2+</sup> มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +2 S <sup>2-</sup> มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ -2 Br <sup>-</sup> มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ -1 H <sup>+</sup> มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +1
3. ธาตุหมู่ 1A (โลหะแอลคาไล)	+1	
4. ธาตุหมู่ 2A (โลหะแอลคาไลน์เอิร์ท)	+2	
5. ธาตุหมู่ 7A (แฮโลเจน) ในสารประกอบต่าง ๆ	ส่วนใหญ่เป็น -1	F มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ -1 ค่าเดียวเท่านั้น
6. อะตอมออกซิเจน (O) ในสารประกอบ	ส่วนใหญ่เป็น -2	
ยกเว้น 6.1 สารประกอบเปอร์ออกไซด์	เท่ากับ -1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> และ Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
ยกเว้น 6.2 สารประกอบซูเปอร์ออกไซด์	เท่ากับ -1/2	KO <sub>2</sub>
ยกเว้น 6.3 สารบางชนิด	เท่ากับ +2	OF <sub>2</sub>
7. อะตอมไฮโดรเจน (H) ในสารประกอบ	ส่วนใหญ่เป็น +1	
ยกเว้น 7.1 สารประกอบไฮไดรด์	เท่ากับ -1	LiAlH <sub>4</sub> และ NaBH <sub>4</sub>
8. ผลรวมของเลขออกซิเดชันของอะตอมทั้งหมดในสูตรเคมีใด ๆ	เท่ากับ ประจุนสุทธิ	
8.1 โมเลกุลที่เป็นกลาง (ไม่มีประจุ)	0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub>
8.2 โมเลกุลที่มีประจุ (ไอออน)	เท่ากับประจุของไอออน	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> เท่ากับ -1 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> เท่ากับ -2 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> เท่ากับ +1

จากหลักในการกำหนดเลขออกซิเดชันดังกล่าวข้างต้น เราอาจพอสรุปวิธีการหาเลขออกซิเดชันอย่างง่าย โดยอาศัยการพิจารณาธาตุที่ทราบเลขออกซิเดชันแน่นอน หรือธาตุที่ส่วนใหญ่พอจะกำหนดเลขออกซิเดชันได้ก่อน จากนั้นจึงพิจารณาธาตุที่มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่าหรือที่เราไม่ทราบเลขออกซิเดชัน โดยพิจารณาจากผลรวมของเลขออกซิเดชันต้องเท่ากับ 0 ในกรณีที่มีโมเลกุลเป็นกลาง แต่ถ้าเป็นไอออนผลรวมของเลขออกซิเดชันต้องเท่ากับประจุไอออนที่แสดง

#### ตัวอย่าง 4.1 จงหาเลขออกซิเดชันของอะตอมในโมเลกุลต่อไปนี้

##### 1) KMnO<sub>4</sub>

**วิธีคิด** K หมู่ 2A มีเลขออกซิเดชัน = +1

O ส่วนใหญ่มีเลขออกซิเดชัน = -2

Mn มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า

ผลรวมของเลขออกซิเดชันต้องเท่ากับ 0 ดังนั้น

$$(+1) \times 1 + (\text{Mn}) \times 1 + (-2) \times 4 = 0$$

$$(\text{Mn}) \times 1 = -1 + 8$$

$$\text{Mn} = +7$$

2)  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 

วิธีคิด K หมู่ 2A มีเลขออกซิเดชัน = +1

H ส่วนใหญ่ มีเลขออกซิเดชัน = +1

O ส่วนใหญ่มีเลขออกซิเดชัน = -2

I มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า

ผลรวมของเลขออกซิเดชันต้องเท่ากับ 0 ดังนั้น

$$(+1) \times 1 + (+1) \times 1 + (\text{I}) \times 2 + (-2) \times 6 = 0$$

$$(\text{I}) \times 2 = -1 - 1 + 12 = +10$$

$$\text{I} = +5$$

3)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 

วิธีคิด K หมู่ 2A มีเลขออกซิเดชัน = +1

O หมู่ 6A ส่วนใหญ่มีเลขออกซิเดชัน = -2

Cr มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า

ผลรวมของเลขออกซิเดชันต้องเท่ากับ 0 ดังนั้น

$$(+1) \times 2 + (\text{Cr}) \times 2 + (-2) \times 7 = 0$$

$$(\text{Cr}) \times 2 = -2 + 14 = +12$$

$$\text{Cr} = +6$$

**ตัวอย่าง 4.2** จงหาเลขออกซิเดชันของอะตอมในโมเลกุลที่มีประจุต่อไปนี้

1)  $\text{SO}_3^{2-}$ 

วิธีคิด O หมู่ 6A ส่วนใหญ่มีเลขออกซิเดชัน = -2

S มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า

ผลรวมของเลขออกซิเดชันต้องเท่ากับ -2 ดังนั้น

$$(\text{S}) \times 1 + (-2) \times 3 = -2$$

$$(\text{S}) \times 1 = -2 + 6$$

$$\text{S} = +4$$

2)  $\text{NH}_4^+$ 

วิธีคิด H ส่วนใหญ่มีเลขออกซิเดชัน = +1

N มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า

ผลรวมของเลขออกซิเดชันต้องเท่ากับ +1 ดังนั้น

$$(\text{N}) \times 1 + (+1) \times 4 = +1$$

$$(\text{N}) \times 1 = +1 - 4$$

$$\text{N} = -3$$

#### 4.1.2 การดุลสมการรีดอกซ์

หลักการสำคัญของปฏิกิริยารีดอกซ์ คือ การถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารที่เป็นตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดส์ โดยจำนวนอิเล็กตรอนที่ตัวออกซิไดส์ได้รับต้องเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนที่ตัวรีดิวซ์ให้ไปเสมอ โดยการดุลสมการรีดอกซ์อาจทำได้ 2 วิธี ดังนี้

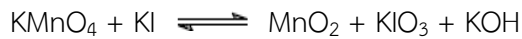
##### 1) การดุลสมการรีดอกซ์โดยวิธีเลขออกซิเดชัน

วิธีนี้เป็นการดุลสมการรีดอกซ์โดยอาศัยค่าที่เปลี่ยนแปลงไปของเลขออกซิเดชันของตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดส์ โดยสรุปเป็นขั้นตอนดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ขั้นตอนการดุลสมการรีดอกซ์โดยวิธีเลขออกซิเดชัน

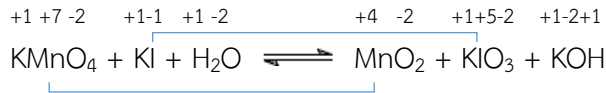
ขั้น	วิธี	คำอธิบาย
ขั้นที่ 1	เขียนสมการที่ยังไม่ดุล	ถ้าเป็นไปได้ควรเขียนสมการที่ยังไม่ดุลของปฏิกิริยาในรูปแบบไอออน (ionic form)
ขั้นที่ 2	แยกสมการออกเป็นสองครึ่งปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน	<ul style="list-style-type: none"> <li>- กำหนดเลขออกซิเดชันของแต่ละอะตอม</li> <li>- เขียนครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน</li> <li>- เติม <math>e^-</math> แต่ละครึ่งปฏิกิริยาตามจำนวนเลขออกซิเดชันที่แปลง (โดยต้องพิจารณาจำนวนอะตอมของธาตุที่มีค่าออกซิเดชันเปลี่ยนแปลงด้วย)</li> </ul>
ขั้นที่ 3	ดุลจำนวนอะตอมของธาตุในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา <ol style="list-style-type: none"> <li>1) กรณีสารละลายเป็นกรด</li> <li>2) กรณีสารละลายเป็นเบส</li> </ol>	<p>ดุลจำนวนอะตอมของธาตุที่ไม่ใช่ H และ O ในแต่ละครึ่งปฏิกิริยาให้เท่ากันก่อน</p> <p>1.1) ดุลประจุด้วยการเติม <math>H^+</math> ด้านเดียวกับ <math>e^-</math> (ประจุทั้งสองด้านต้องเท่ากัน)</p> <p>1.2) ดุลจำนวนอะตอม O ด้วยการเติม <math>H_2O</math> เท่ากับจำนวนอะตอมของ O ที่ขาด</p> <p>2.1) ดุลประจุด้วยการเติม <math>OH^-</math> (ประจุทั้งสองด้านต้องเท่ากัน)</p> <p>2.2) ดุลจำนวนอะตอม O ด้วยการเติม <math>H_2O</math> เท่ากับจำนวนอะตอมของ O ที่ขาด</p>
ขั้นที่ 4	ทำจำนวน $e^-$ ของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองให้เท่ากัน	คูณด้วยจำนวน $e^-$ ของครึ่งปฏิกิริยาด้านตรงข้าม
ขั้นที่ 5	รวมครึ่งปฏิกิริยาทั้งสอง	สมการรวมต้องไม่มี $e^-$ เหลือ และลบโมเลกุลที่เหมือนกันออก
ขั้นที่ 6	ทำเลขสัมประสิทธิ์เป็นตัวเลขอย่างต่ำ	ตรวจสอบว่าจำนวนอะตอมและประจุทั้งสองข้างของสมการเท่ากัน

**ตัวอย่าง 4.3** จงดุลสมการรีดอกซ์โดยวิธีเลขออกซิเดชัน (ในสารละลายกรด)



วิธีคิด

ขั้นที่ 1 เขียนสมการที่ยังไม่ดุล

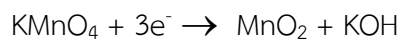


ขั้นที่ 2 แยกสมการออกเป็น 2 ครึ่งปฏิกิริยา และเติม  $e^-$  แต่ละครึ่งปฏิกิริยาตามจำนวนเลขออกซิเดชันที่แปลง

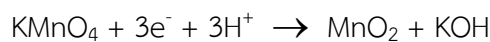
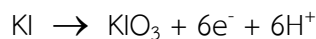


ขั้นที่ 3 ดุลจำนวนอะตอมของธาตุในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา (สารละลายกรด)

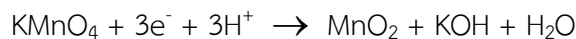
1) ดุลจำนวนอะตอมของธาตุที่ไม่ใช่ H และ O



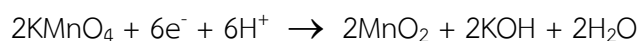
2) ดุลประจุโดยเติม  $\text{H}^+$



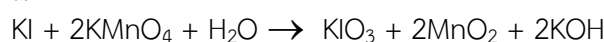
3) ดุลจำนวนอะตอมของ O โดยการเติม  $\text{H}_2\text{O}$  จำนวนเท่ากับ O ที่ขาด



ขั้นที่ 4 ทำจำนวน  $e^-$  ของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองให้เท่ากัน



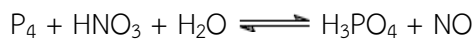
ขั้นที่ 5 รวมครึ่งปฏิกิริยาทั้งสอง



ขั้นที่ 6 ตรวจสอบว่าจำนวนอะตอมและประจุทั้งสองข้างของสมการเท่ากัน

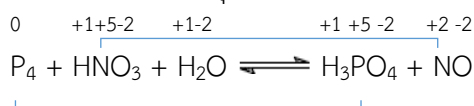


**ตัวอย่าง 4.4** จงดุลสมการรีดอกซ์โดยวิธีเลขออกซิเดชันในสารละลายเบส

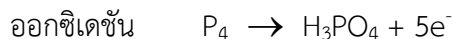


วิธีคิด

ขั้นที่ 1 เขียนสมการที่ยังไม่ดุล

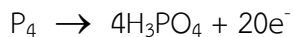


ขั้นที่ 2 แยกสมการออกเป็น 2 ครึ่งปฏิกิริยา และเติม  $e^-$  แต่ละครึ่งปฏิกิริยาตามจำนวนเลขออกซิเดชันที่แปลง

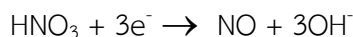
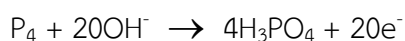


ขั้นที่ 3 คูณจำนวนอะตอมของธาตุในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา (สารละลายเบส)

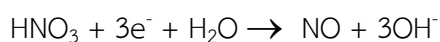
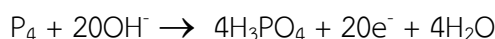
1) คูณจำนวนอะตอมของธาตุที่ไม่ใช่ H และ O



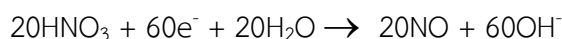
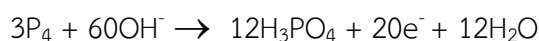
2) คูณประจุโดยเติม  $\text{OH}^-$  ด้านตรงข้ามประจุลบ (ประจุทั้งสองด้านต้องเท่ากัน)



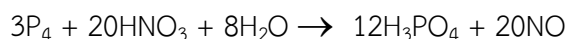
3) คูณจำนวนอะตอมของ O โดยการเติม  $\text{H}_2\text{O}$  จำนวนเท่ากับ O ที่ขาด



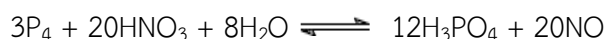
ขั้นที่ 4 ทำจำนวน  $\text{e}^-$  ของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองให้เท่ากัน



ขั้นที่ 5 รวมครึ่งปฏิกิริยาทั้งสอง

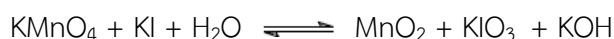


ขั้นที่ 6 ตรวจสอบว่าจำนวนอะตอมและประจุทั้งสองข้างของสมการเท่ากัน



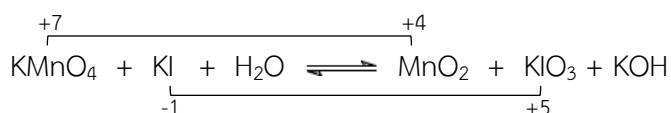
วิธีการดุลสมการรีดอกซ์โดยวิธีเลขออกซิเดชันสามารถทำได้โดยนำค่าที่เปลี่ยนแปลงไปของเลขออกซิเดชันของตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดส์มาคูณไขว้กันเพื่อให้จำนวนเลขออกซิเดชันที่เปลี่ยนแปลงของแต่ละครึ่งปฏิกิริยาเท่ากัน แล้วจึงดุลจำนวนอะตอมทั้งหมดในสมการให้เท่ากัน ดังตัวอย่างต่อไปนี้

**ตัวอย่าง 4.5** จงดุลสมการรีดอกซ์โดยวิธีเลขออกซิเดชัน



วิธีคิด

ขั้นที่ 1 พิจารณาเลขออกซิเดชัน



$\text{KMnO}_4$  เป็นตัวออกซิไดส์ เพราะเลขออกซิเดชันของ Mn ลดลง 3 หน่วย (ลดลงจาก +7 เป็น +4)

KI เป็นตัวรีดิวซ์ เพราะเลขออกซิเดชันของ I เพิ่มขึ้น 6 หน่วย (เพิ่มขึ้นจาก -1 เป็น +5)

ขั้นที่ 2 ปรับค่าสัมประสิทธิ์ของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์ให้เท่ากัน โดยคูณไขว้

- นำเลขออกซิเดชันที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวออกซิไดส์ไปไว้ข้างหน้าตัวรีดิวซ์
- นำเลขออกซิเดชันที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวรีดิวซ์ไปไว้ข้างหน้าตัวออกซิไดส์



ดังนั้น เติม 6 ข้างหน้า  $\text{KMnO}_4$  และเติม 3 ข้างหน้า  $\text{KI}$



ขั้นที่ 3 ดุลจำนวนอะตอมทั้งหมดในสมการให้เท่ากัน โดยเติมเลขสัมประสิทธิ์เพื่อดุลอะตอมทั้งสองข้าง ได้ดังนี้



ทำให้เป็นเลขลงตัวอย่างต่ำ



## 2) การดุลสมการรีดอกซ์โดยวิธีครึ่งปฏิกิริยา

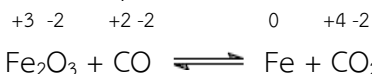
การดุลสมการรีดอกซ์โดยใช้วิธีครึ่งปฏิกิริยา (half reaction method) หรือวิธีการไอออน-อิเล็กตรอน (ion-electron method) เป็นวิธีที่ดุลสมการโดยจะดุลครึ่งปฏิกิริยาที่เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันก่อน ทำจำนวนอิเล็กตรอนที่ให้และรับให้เท่ากัน แล้วจึงรวมสมการครึ่งปฏิกิริยาเข้าด้วยกัน พอสรุปเป็นขั้นตอนดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ขั้นตอนการดุลสมการรีดอกซ์โดยวิธีครึ่งปฏิกิริยา

ขั้น	วิธี	คำอธิบาย
ขั้นที่ 1	เขียนสมการที่ยังไม่ดุล	ถ้าเป็นไปได้ควรเขียนสมการที่ยังไม่ดุลของปฏิกิริยาในรูปไอออน (ionic form)
ขั้นที่ 2	แยกสมการออกเป็นสองครึ่งปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน	กำหนดเลขออกซิเดชันของแต่ละอะตอม เขียนครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน
ขั้นที่ 3	ดุลจำนวนอะตอมของธาตุในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา	ดุลจำนวนอะตอมของธาตุที่ไม่ใช่ H และ O ในแต่ละครึ่งปฏิกิริยาให้เท่ากันก่อน
	1) กรณีสารละลายเป็นกรด	1.1) ดุลจำนวนอะตอม O ด้วยการเติม $\text{H}_2\text{O}$ - ข้างที่ขาด O ให้เติม $\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับจำนวนอะตอมของ O ที่ขาด
		1.2) ดุลจำนวนอะตอม H ด้วยการเติม $\text{H}^+$ - ข้างใดขาด H ให้เติม $\text{H}^+$ เท่ากับจำนวนอะตอมของ H ที่ขาด
	2) กรณีสารละลายเป็นเบส	1.3) เติม $\text{OH}^-$ ทั้งสองด้าน โดยจำนวน $\text{OH}^-$ ที่เติมเท่ากับจำนวน $\text{H}^+$ - รวม $\text{H}^+$ กับ $\text{OH}^-$ ในด้านเดียวกันเข้าด้วยกันเป็น $\text{H}_2\text{O}$
ขั้นที่ 4	ดุลประจุโดยเติม $e^-$ ในครึ่งปฏิกิริยา	เติมจำนวน $e^-$ ให้จำนวนประจุทั้งสองด้านเท่ากัน
ขั้นที่ 5	ทำจำนวน $e^-$ ของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองให้เท่ากัน	คูณด้วยจำนวน $e^-$ ของครึ่งปฏิกิริยาด้านตรงข้าม
ขั้นที่ 6	รวมครึ่งปฏิกิริยาทั้งสอง	สมการรวมต้องไม่มี $e^-$ เหลือ และลบโมเลกุลที่เหมือนกันออก
ขั้นที่ 7	ทำเลขสัมประสิทธิ์เป็นตัวเลขอย่างต่ำ	ตรวจสอบว่าจำนวนอะตอมและประจุทั้งสองข้างของสมการเท่ากัน

**ตัวอย่าง 4.6** ดุลสมการปฏิกิริยารีดอกซ์ต่อไปในสารละลายกรดวิธีคิด

ขั้นที่ 1 เขียนสมการที่ยังไม่ดุล

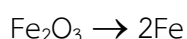
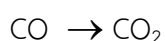


ขั้นที่ 2 แยกสมการออกเป็น 2 ครึ่งปฏิกิริยา

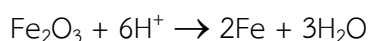
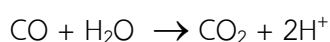


ขั้นที่ 3 ดุลจำนวนอะตอมของธาตุในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา (สารละลายกรด)

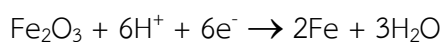
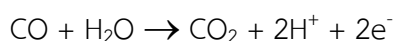
1) ดุลจำนวนอะตอมของธาตุที่ไม่ใช่ H และ O



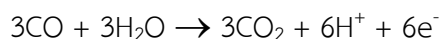
2) ดุลจำนวนอะตอมของ H, O โดยเติม  $\text{H}_2\text{O}$  เพื่อดุล O และเติม  $\text{H}^+$  เพื่อดุล H



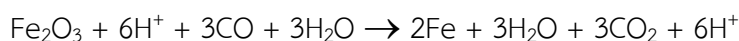
ขั้นที่ 4 ดุลประจุโดยเติม  $e^-$  ในครึ่งปฏิกิริยา



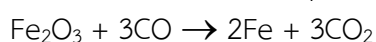
ขั้นที่ 5 ทำจำนวน  $e^-$  ของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองให้เท่ากัน



ขั้นที่ 6 รวมครึ่งปฏิกิริยาทั้งสอง



ขั้นที่ 7 ตรวจสอบว่าจำนวนอะตอมและประจุทั้งสองข้างของสมการเท่ากัน

**ตัวอย่าง 4.7** ดุลสมการปฏิกิริยารีดอกซ์ต่อไปในสารละลายเบสวิธีคิด

ขั้นที่ 1 เขียนสมการที่ยังไม่ดุล

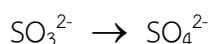


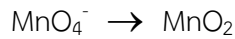
ขั้นที่ 2 แยกสมการออกเป็น 2 ครึ่งปฏิกิริยา



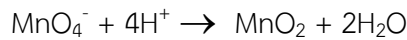
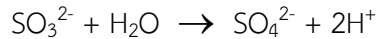
ขั้นที่ 3 ดุลจำนวนอะตอมของธาตุในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา (สารละลายเบส)

1) ดุลจำนวนอะตอมของธาตุที่ไม่ใช่ H และ O

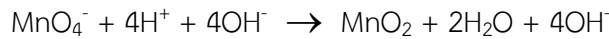
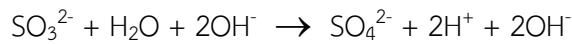




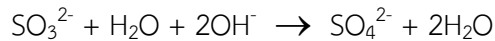
2) ดุลจำนวนอะตอมของ O โดยเติม  $\text{H}_2\text{O}$  และดุล H และเติม  $\text{H}^+$



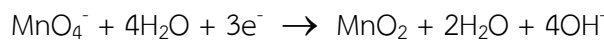
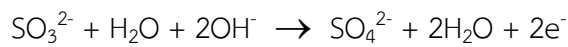
3) เติม  $\text{OH}^-$  จำนวนเท่ากับ  $\text{H}^+$  โดยเติม  $\text{OH}^-$  ทั้งสองด้าน



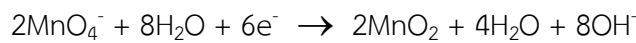
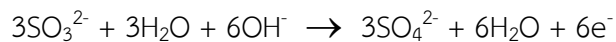
รวม  $\text{H}^+$  กับ  $\text{OH}^-$  ในด้านเดียวกันเข้าด้วยกันเป็น  $\text{H}_2\text{O}$



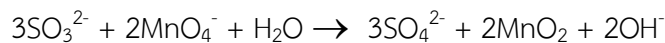
ขั้นที่ 4 ดุลประจุโดยเติม  $e^-$  ในครึ่งปฏิกิริยา



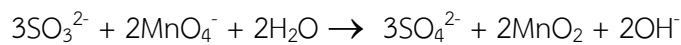
ขั้นที่ 5 ทำจำนวน  $e^-$  ของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองให้เท่ากัน



ขั้นที่ 6 รวมครึ่งปฏิกิริยาทั้งสอง



ขั้นที่ 7 ตรวจสอบว่าจำนวนอะตอมและประจุทั้งสองข้างของสมการเท่ากัน



### 4.2.3 เซลล์เคมีไฟฟ้า

เซลล์เคมีไฟฟ้า (electrochemical cell) เป็นอุปกรณ์ที่ต่อครบวงจรเพื่อแสดงให้เห็นว่าภายในเซลล์มีการให้และรับอิเล็กตรอน เซลล์เคมีไฟฟ้าแบ่งออกเป็น 2 ประเภท

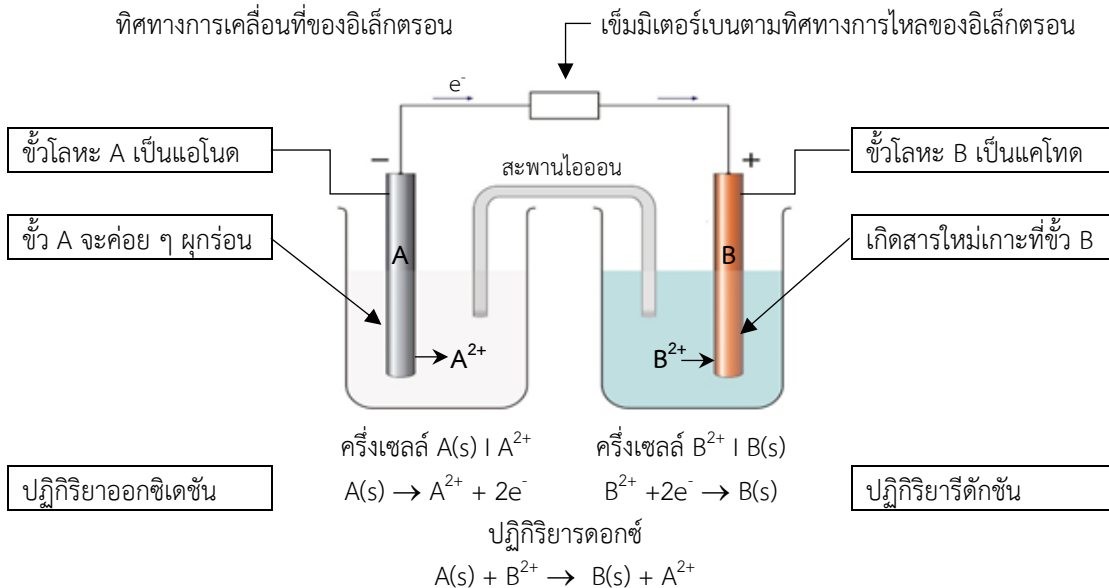
1) เซลล์เคมี (chemical cell) เป็นเซลล์เคมีไฟฟ้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งกระแสไฟฟ้าเกิดจากการทำปฏิกิริยาเคมีของสารภายในเซลล์ สามารถแบ่งเป็นสองชนิดคือ เซลล์กัลวานิก และเซลล์ความเข้มข้น

2) เซลล์อิเล็กโทรไลต์ (electrolytic cell) เป็นเซลล์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานเคมี ซึ่งต้องผ่านกระแสไฟฟ้าภายนอกเข้าไปในเซลล์เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น เซลล์สำหรับแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า หรือการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า เป็นต้น

ตารางที่ 4.4 เปรียบเทียบเซลล์กัลวานิกและเซลล์อิเล็กโทรไลต์

เซลล์กัลวานิก	เซลล์อิเล็กโทรไลต์
1. จากปฏิกิริยาเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า	1. จากพลังงานไฟฟ้าเป็นปฏิกิริยาเคมี
2. เป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้เอง	2. เป็นปฏิกิริยาที่ไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าทำให้เกิดปฏิกิริยา
3. ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เป็นบวกเสมอ	3. ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เป็นลบ
4. ขั้วแอโนดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นขั้วลบ และขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นขั้วบวก	4. ขั้วแอโนดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นขั้วบวก และขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นขั้วลบ

โดยทั่วไปแล้วส่วนประกอบหลักของเซลล์เคมีไฟฟ้าประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า (electrode) สองขั้ว คือ ขั้วแอโนด (anode) และแคโทด (cathode) ที่จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้



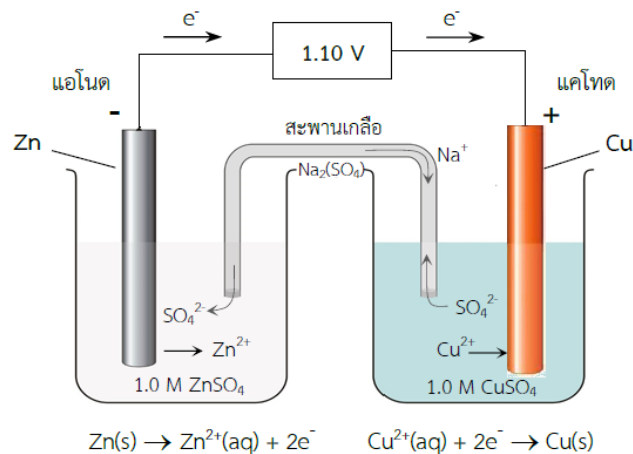
ภาพที่ 4.2 กรอบแนวคิดเซลล์เคมีไฟฟ้าประเภทเซลล์กัลวานิก

#### 4.2.3.1 เซลล์กัลวานิก

เซลล์กัลวานิก (galvanic cell) หรือเซลล์โวลตาอิก (voltaic cell) เป็นเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ทำหน้าที่สร้างกระแสไฟฟ้าจากการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งส่วนสำคัญของเซลล์ต้องประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าจำนวนสองขั้วที่จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ต่อครึ่งเซลล์ด้วยสะพานเกลือเพื่อรักษาสมดุลของไอออน โดยลักษณะสำคัญของเซลล์กัลวานิก คือ การถ่ายโอนอิเล็กตรอนผ่านตัวกลางที่เป็นลวดตัวนำไฟฟ้าซึ่งที่ต่อระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองขั้ว การที่สารที่ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน (ตัวรีดิวซ์) และสารที่ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน (ตัวออกซิไดส์) สัมผัสกันโดยตรงจะไม่สามารถแสดงกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นได้ ดังนั้น กระแสไฟฟ้าจะเกิดขึ้นได้เมื่อมีลวดตัวนำไฟฟ้าต่อเชื่อมเข้าไประหว่างขั้วไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ให้อิเล็กตรอน (oxidation half-cell) และครึ่งเซลล์ที่รับอิเล็กตรอน (reduction half-cell) และมีสะพานเกลือ (salt bridge) ต่อเชื่อมระหว่างครึ่งเซลล์ทั้งสอง เพื่อให้สามารถวัดกระแสไฟฟ้าระหว่างครึ่งเซลล์ทั้งสองได้ โวลต์มิเตอร์ต่อเชื่อมกับลวดตัวนำไฟฟ้า ดังภาพที่ 4.3 อิเล็กตรอนจะถูกถ่ายโอนผ่านตัวกลางภายนอกจากขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ขั้วแอโนด) ไปยังขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (ขั้วแคโทด) จึงทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าผ่านโวลต์มิเตอร์ สรุปได้ว่า

ขั้วแอโนด คือ ขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

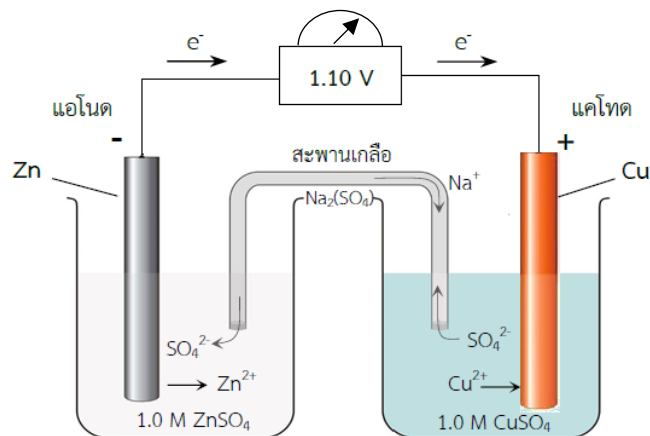
ขั้วแคโทด คือ ขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน



ภาพที่ 4.3 องค์ประกอบของเซลล์กัลวานิก. ที่มาจาก เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ (หน้า 215) โดย วรวิทย์ จันทรสุวรรณ, 2563, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

จากภาพที่ 4.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นที่ขั้วแอโนด ขั้วโลหะ Zn จะค่อยๆ กร่อนแล้วเกิดเป็น  $Zn^{2+}$  ละลายลงมาในสารละลายที่มี  $Zn^{2+}$  และ  $SO_4^{2-}$  ส่วนที่ขั้วแคโทด  $Cu^{2+}$  จากสารละลาย เกิดปฏิกิริยารีดักชันกลายเป็น Cu (โลหะทองแดง) เกาะอยู่ที่ผิวของขั้วแคโทด เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป จะพบว่าในครึ่งเซลล์ออกซิเดชันสารละลายจะมีประจุบวก ( $Zn^{2+}$ ) มากกว่าประจุลบ ( $SO_4^{2-}$ ) และในทางตรงกันข้าม ครึ่งเซลล์รีดักชันสารละลายจะมีประจุลบ ( $SO_4^{2-}$ ) มากกว่าประจุบวก ( $Cu^{2+}$ ) จึงเกิดความไม่สมดุลทางไฟฟ้าขึ้น จึงต้องใช้สะพานเกลือเชื่อมต่อระหว่างครึ่งเซลล์ทั้งสอง

เนื่องจากครึ่งเซลล์ทั้งสองเชื่อมต่อกับวงจรภายนอก ครึ่งเซลล์ที่มีศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน ( $E^0$ ) สูงกว่าจะเกิดรีดักชัน และครึ่งเซลล์ที่มีศักย์ไฟฟ้ารีดักชันต่ำกว่าจะ (ถูกบังคับให้) เกิดออกซิเดชัน ความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้านี้ เรียกว่า แรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force; emf) มีหน่วยเป็น โวลต์ (volt)



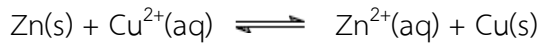
ครึ่งเซลล์	ออกซิเดชัน	รีดักชัน
ขั้วไฟฟ้า	แอโนด (ลบ)	แคโทด (บวก)
ครึ่งปฏิกิริยา	$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$
ปฏิกิริยารีดอกซ์	$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$	
แผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้า	$Zn(s)   Zn^{2+}(aq)    Cu^{2+}(aq)   Cu(s)$	

จากตัวอย่างปฏิกิริยารีดอกซ์ในเซลล์กัลวานิก จะได้ว่า

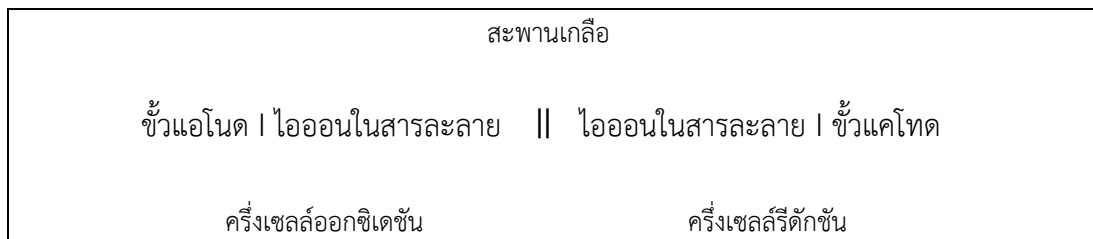
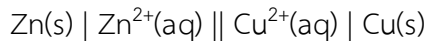
- ขั้วที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เรียกว่า ขั้วแอโนด คือ ขั้ว Zn (โดย Zn จะทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ เนื่องจากเมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วมีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น)
- ขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน เรียกว่า ขั้วแคโทด คือ ขั้ว Cu (โดย  $\text{Cu}^{2+}$  จะทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดส์ เนื่องจากเมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วมีเลขออกซิเดชันลดลง)
- ขั้วบวก คือ ขั้วที่มีอิเล็กตรอนหนาแน่นน้อยกว่า หรือขั้วอิเล็กตรอนไหลเข้า ได้แก่ ขั้ว Cu
- ขั้วลบ คือ ขั้วที่มีอิเล็กตรอนหนาแน่นมากกว่า หรือขั้วอิเล็กตรอนไหลออก ได้แก่ ขั้ว Zn
- อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากขั้วลบไปยังขั้วบวก (ขั้ว Zn ไปยังขั้ว Cu)

### แผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้า

แผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบเซลล์กัลวานิก เป็นการเขียนสัญลักษณ์ของเซลล์กัลวานิกแทนการเขียนปฏิกิริยารีดอกซ์ เช่นจากปฏิกิริยารีดอกซ์



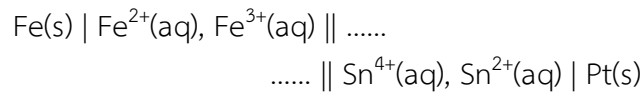
สามารถเขียนแผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้า ได้ดังนี้



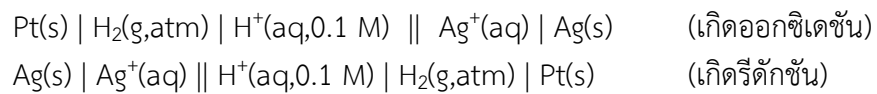
ภาพที่ 4.4 แผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้า

หลักการเขียนแผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังนี้

- 1) เขียนครึ่งเซลล์ออกซิเดชันไว้ด้านซ้าย และครึ่งเซลล์รีดักชันไว้ด้านขวา
- 2) เขียนเครื่องหมาย || แทนสะพานเกลือ คั่นระหว่างครึ่งเซลล์ออกซิเดชันและครึ่งเซลล์รีดักชัน
- 3) ส่วนครึ่งเซลล์ออกซิเดชัน ให้เขียนขั้วแอโนดก่อน (ซ้าย) และตามด้วยไอออนในสารละลาย (ขวา) โดยคั่นด้วยเครื่องหมาย | เช่น  $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
- 4) ส่วนครึ่งเซลล์รีดักชัน ให้เขียนไอออนในสารละลายก่อน (ซ้าย) และตามด้วยขั้วแคโทด โดยคั่นด้วยเครื่องหมาย | เช่น  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)}$
- 5) หากต้องการระบุความเข้มข้นให้เขียนไว้ในวงเล็บแล้ววางหลังไอออนในสารละลาย เช่น  $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 0.1 \text{ M}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 0.1 \text{ M}) \mid \text{Cu(s)}$
- 6) สำหรับครึ่งเซลล์ที่ประกอบด้วยโลหะกับแก๊ส ใช้เครื่องหมาย | ชิดคั่นระหว่างขั้วไฟฟ้ากับแก๊สและระหว่างไอออนในสารละลาย เช่น  $\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) \mid \text{H}^+(\text{aq})$
- 7) สำหรับครึ่งเซลล์ที่มีไอออนในสารละลายมีมากกว่า 1 ชนิด ให้ใช้เครื่องหมาย (,) คั่นระหว่างไอออนทั้งสอง เช่น



8) หากมีความดันเกี่ยวข้อง ให้ระบุความดันในวงเล็บ แล้ววางหลังแก๊สนั้น เช่น



**ตัวอย่าง 4.8** จงเขียนแผนภาพของเซลล์กัลวานิกต่อไปนี้

- $$\text{Cu(s)} + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Pb(s)}$$

$$\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Pb(s)}$$
- $$\text{Fe(s)} + \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$$

$$\text{Fe(s)} \mid \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Sn}^{4+}(\text{aq}), \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Pt(s)}$$
- $$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Ag(s)}$$

$$\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq}) \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) \mid \text{Ag(s)}$$
- $$\text{Zn(s)} + \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cd(s)}$$
 ในสารละลาย 0.1 M
 
$$\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq},0.1 \text{ M}) \parallel \text{Cd}^{2+}(\text{aq},0.1 \text{ M}) \mid \text{Cd(s)}$$

**ตัวอย่าง 4.9** จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด ขั้วแคโทดและเขียนปฏิกิริยาของเซลล์

- $$\text{Sn(s)} \mid \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)}$$

แอโนด  $\text{Sn(s)} \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$   
 แคโทด  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$   
 ปฏิกิริยารีดอกซ์  $\text{Sn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$
- $$\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq},0.1 \text{ M}) \parallel \text{H}^+(\text{aq},0.1 \text{ M}) \mid \text{H}_2(\text{g},1 \text{ atm}) \mid \text{Pt(s)}$$

แอโนด  $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$   
 แคโทด  $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$   
 ปฏิกิริยารีดอกซ์  $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- $$\text{Pt(s)} \mid \text{Sn}^{2+}(\text{aq}), \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) \parallel \text{Cr}^{3+}(\text{aq}), \text{Cr}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Pt(s)}$$

แอโนด  $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$   
 แคโทด  $2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$   
 ปฏิกิริยารีดอกซ์  $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$
- $$\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq},0.1 \text{ M}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq},0.1 \text{ M}) \mid \text{Cu(s)}$$

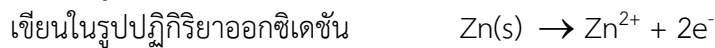
แอโนด  $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$   
 แคโทด  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$   
 ปฏิกิริยารีดอกซ์  $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

### ขั้วไฟฟ้า

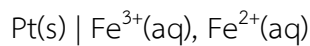
ขั้วไฟฟ้า (electrodes) เป็นขั้วไฟฟ้าที่จุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันในเซลล์เคมีไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเซลล์กัลวานิกแบ่งออกเป็น 2 ประเภทตามความว่องไวต่อปฏิกิริยา ดังนี้

1) ขั้วที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active electrode) คือ ขั้วไฟฟ้าที่มีส่วนในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งอาจเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน เช่น ครึ่งเซลล์  $Zn|Zn^{2+}$  ถ้าโลหะ Zn เป็นฝ่ายที่ให้อิเล็กตรอน (เกิดออกซิเดชัน) โลหะ Zn จะค่อยๆ กร่อน แต่ถ้า  $Zn^{2+}$  เป็นฝ่ายรับอิเล็กตรอน (เกิดรีดักชัน) โลหะ Zn จะเกาะที่ขั้ว โดยขั้วไฟฟ้าประเภทนี้เป็นขั้วโลหะทั่วๆ ไป

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



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

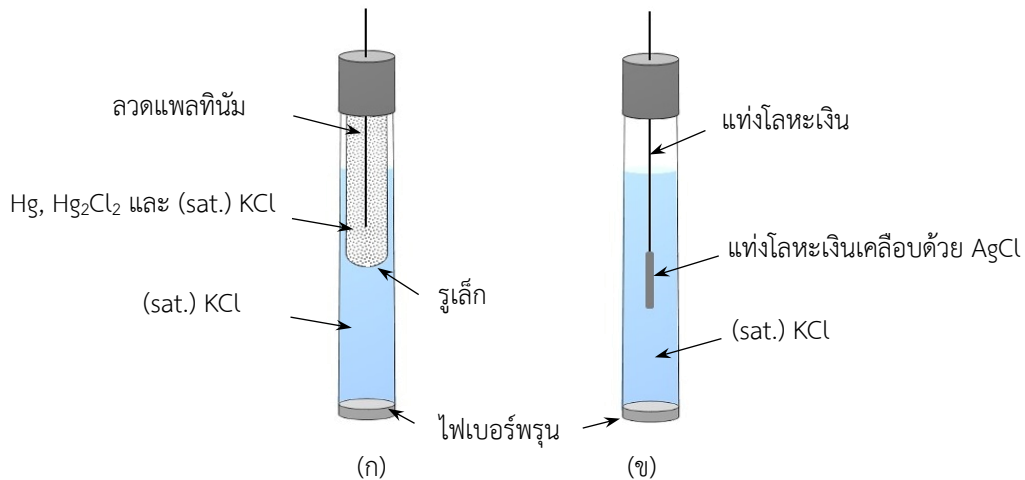


เราอาจแบ่งประเภทขั้วไฟฟ้าตามหน้าที่การใช้งานในเซลล์เคมีไฟฟ้าได้เป็น 3 ชนิด ดังนี้

1) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode : RE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เทียบศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้กับขั้วไฟฟ้าทำงาน ซึ่งขั้วไฟฟ้าอ้างอิงนี้จะต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ ไม่แปรผันกับการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจรและต้องไม่เกิดปฏิกิริยาตอบสนองกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ โดยปกติค่าศักย์ไฟฟ้าของวงจรที่อ่านได้จากอุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้านั้นเป็นค่าที่เกิดจากผลต่างของศักย์ไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทั้งสองวงจร ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าของวงจรที่วัดได้นี้ เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าสัมพัทธ์ (relative potentials) ดังนั้นหากขั้วไฟฟ้าหนึ่งของวงจรเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่มีศักย์ไฟฟ้าคงที่จะทำให้สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอีกขั้วหนึ่ง (ขั้วไฟฟ้าทำงาน) ที่ต่อในวงจรได้ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้ได้แก่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมลอิมิตัว (SCE) เป็นต้น

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมลอิมิตัวประกอบด้วยหลอดแก้วสองชั้น ดังภาพที่ 4.7(ก) หลอดแก้วด้านในบรรจุสารผสมของโลหะปรอทกับเกลือปรอทคลอไรด์ ( $Hg_2Cl_2$ ) ที่กั้นหลอดแก้วมีรูเล็กๆ ในหลอดแก้วชั้นนอกบรรจุสารละลายอิมิตัวของ KCl ที่กั้นหลอดแก้วมีรูอุดด้วยไฟเบอร์พูน (porous fiber) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสะพานเกลือ ส่วนขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีแท่งโลหะเงินจุ่มในสารละลาย KCl ที่มี AgCl ละลายอยู่บนอิมิตัว





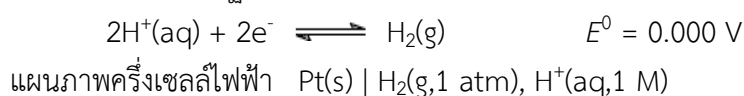
ภาพที่ 4.5 ส่วนประกอบขั้วไฟฟ้า (ก) ขั้วไฟฟ้าคาโลเมอรัมตัว และ (ข) ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์. ที่มาจาก เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ (หน้า 220) โดย วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ, 2563, สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

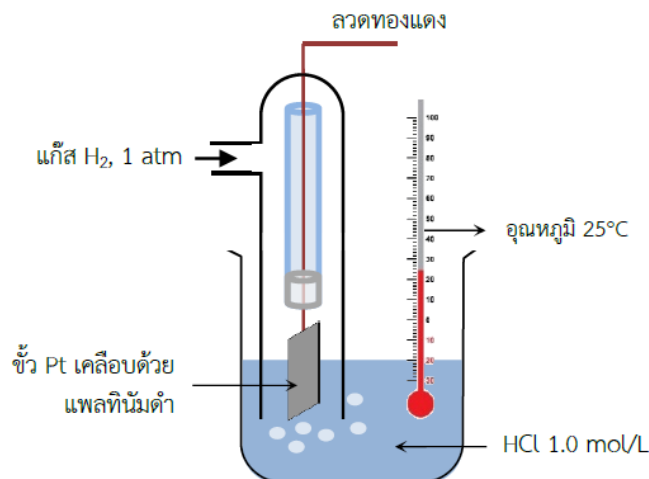
2) ขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีคุณลักษณะเฉพาะ คือต้องเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีและเป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงส่งต่อผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าทำงาน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารตัวอย่าง โดยขั้วไฟฟ้าช่วยนี้ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้น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

3) ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ขั้วไฟฟ้าทำงานเป็นขั้วไฟฟ้าที่สำคัญต่อการวิเคราะห์เพราะเป็นขั้วไฟฟ้าที่เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนบนพื้นผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ กล่าวคือมีการให้หรือรับอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานทำให้เกิดการไหลผ่านของกระแสไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าทำงานประกอบไปด้วยส่วนที่นำไฟฟ้าและส่วนที่เป็นฉนวน ส่วนใหญ่แล้วขั้วไฟฟ้าทำงานนิยมใช้เป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัม แกรไฟต์ กลาสซีคาร์บอน หรือผงคาร์บอน เป็นต้น

### ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน

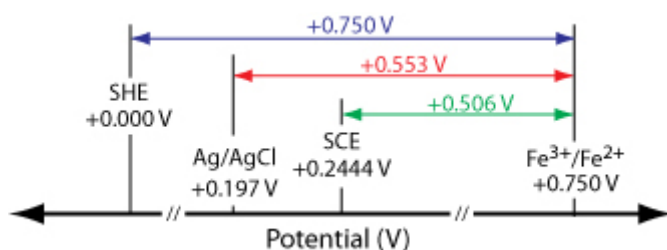
ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน (standard hydrogen electrode; SHE) หรือขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนปกติ (normal hydrogen electrode; NHE) จัดเป็นขั้วไฟฟ้าแก๊ส โดยปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าเกี่ยวข้องกับอนุภาคของแก๊ส  $H_2$  ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ผิวของโลหะแพลทินัม (Pt) ซึ่งทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนไหลผ่านขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐานประกอบด้วยแผ่นโลหะแพลทินัมซึ่งอาจมีผงโลหะแพลทินัมดำ (platinum black) ที่ละเอียดมากเคลือบอยู่เป็นชั้นบางๆ โดยแพลทินัมดำทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 4.5 โดยปฏิกิริยาของครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนมาตรฐานที่ความดัน 1 atm ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มในสารละลาย  $H^+$  ที่มีความว่องไว (activity) เท่ากับ 1 (เทียบได้เท่ากับความเข้มข้นประมาณ 1 mol/L) ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐานมีค่าเท่ากับ 0.000 V ปฏิกิริยาของครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนมาตรฐานเป็นดังนี้





ภาพที่ 4.6 ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน. ที่มาจาก เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ (หน้า 219) โดย วรวิทย์ จันทรสุวรรณ, 2563, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

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

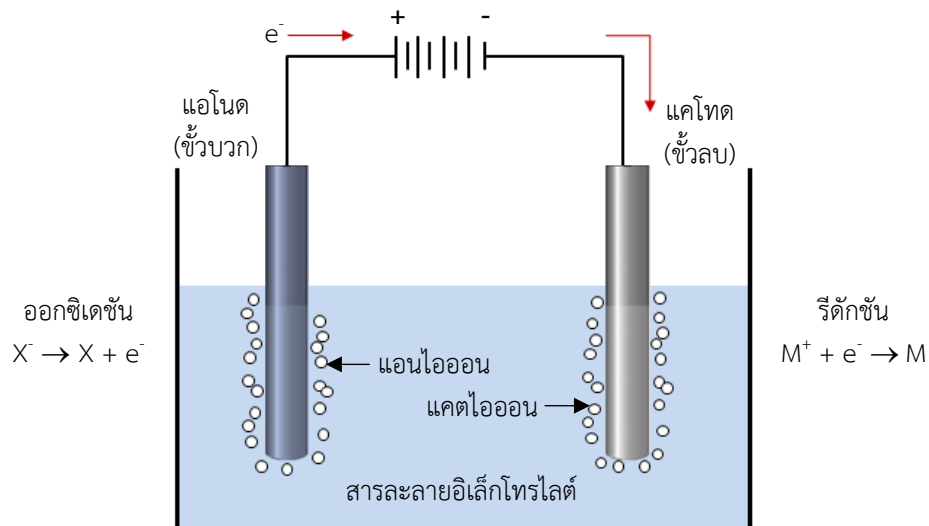


ภาพที่ 4.7 เปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว SHE, Ag/AgCl และ SCE

#### 4.2.3.2 เซลล์อิเล็กโทรไลต์

เซลล์อิเล็กโทรไลต์ (electrolytic cell) คือ เซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดหนึ่งที่ใช้พลังงานไฟฟ้าทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี โดยเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในเซลล์แล้วทำให้สารเคมีเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ เซลล์ประเภทนี้จะมีค่า  $E^0$  น้อยกว่าศูนย์

เซลล์อิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าสองขั้วจุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์และเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จะทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นในเซลล์ เรียกกระบวนการนี้ว่า อิเล็กโทรลิซิส (electrolysis) ดังภาพที่ 4.8

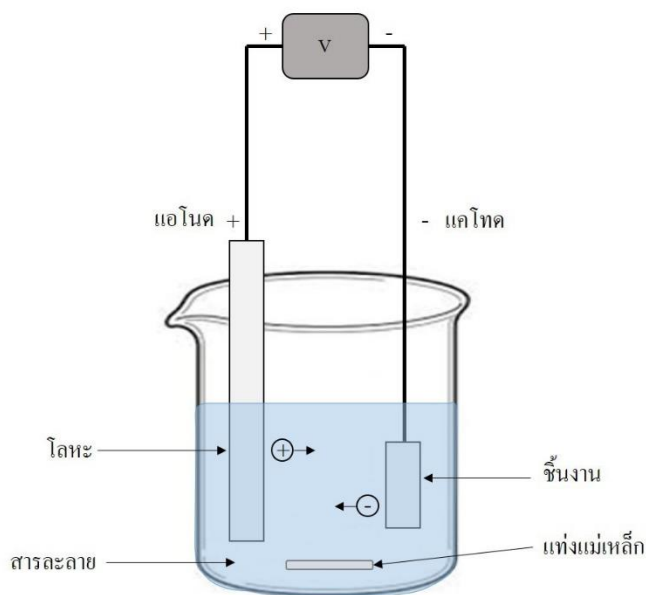


ภาพที่ 4.8 เซลล์อิเล็กโทรไลต์. ที่มาจาก เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ (หน้า 218) โดย วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ, 2563, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

การเกิดปฏิกิริยาเคมีในเซลล์อิเล็กโทรไลต์จะคล้ายกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์กัลวานิก คือ ที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (มีการเสียอิเล็กตรอน) และที่ขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (มีการรับอิเล็กตรอน)

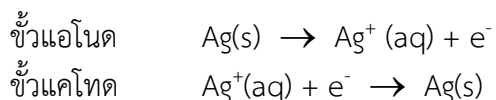
การใช้ประโยชน์ของกระบวนการอิเล็กโทรลิซิสมีหลายอย่างด้วยกัน เช่น การแยกธาตุประกอบของน้ำด้วยไฟฟ้า การแยกสารละลายด้วยกระแสไฟฟ้า การชุบโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า (electroplating) และการทำโลหะให้บริสุทธิ์โดยใช้เซลล์อิเล็กโทรไลต์ เป็นต้น

ตัวอย่างการชุบโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า เป็นกระบวนการของการเกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ และเครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง เมื่อผ่านไฟฟ้ากระแสตรงเข้าไปในเซลล์เคมีไฟฟ้า โดยกระแสไฟฟ้าจะไหลผ่านสารละลายจากขั้วบวก (แอโนด) ไปยังขั้วลบ (แคโทด) ไอออนของโลหะในสารละลายที่มีศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าน้ำจะรับอิเล็กตรอนจากวัตถุ (ชิ้นงาน) ที่ต่ออยู่กับขั้วลบของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าเกิดเป็นอะตอมของโลหะเคลือบติดอยู่ที่ผิวของวัตถุ ที่นำมาชุบ ขณะเดียวกันโลหะที่ขั้วบวกจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ไอออนของโลหะที่ละลายอยู่ในสารละลาย เพื่อชดเชยไอออนของโลหะที่เปลี่ยนแปลงไปเป็นอะตอมของโลหะขณะชุบ ดังนั้น แอโนดจะสึกกร่อนไป ส่วนแคโทดจะมีโลหะมาเกาะเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.9 ตัวอย่างการชุบโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า

ยกตัวอย่างเช่น ต้องการชุบชิ้นงานให้เป็นโลหะเงิน ต่อขั้วไฟฟ้าโลหะเงิน (Ag) เข้ากับขั้วแอโนด (ขั้วบวก) ต่อชิ้นงานที่จะเคลือบเข้ากับขั้วแคโทด (ขั้วลบ) ของแบตเตอรี่ ใช้สารละลาย  $\text{Ag}^+$  เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น  $\text{AgNO}_3$  เมื่อผ่านไฟฟ้ากระแสตรงลงไปในเซลล์ จะพบว่าอิเล็กตรอนจากแบตเตอรี่จะเคลื่อนลงไปที่ขั้วแคโทด ทำให้ขั้วนี้มีปริมาณของอิเล็กตรอนมาก และ  $\text{Ag}^+$  ซึ่งเป็นไอออนบวกก็จะเคลื่อนที่เข้ามาจับอิเล็กตรอนเกิดปฏิกิริยารีดักชันกลายเป็นโลหะเงินเคลือบอยู่บนชิ้นงาน ขณะเดียวกันที่ขั้วแอโนดซึ่งมีโลหะเงินต่ออยู่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้  $\text{Ag}^+$  ลงสู่สารละลายเพื่อชดเชยกับ  $\text{Ag}^+$  ที่ลดลง ทำให้ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์คงที่ และอิเล็กตรอนที่ขั้วแอโนดไหลเข้าไปที่ขั้วบวก (แคโทด) ของแบตเตอรี่ ทำให้กระแสไฟฟ้าครบวงจร ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด และแคโทด เป็นดังนี้



### สรุปท้ายบทเรียน

เคมีไฟฟ้าเป็นการศึกษาที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับไฟฟ้า โดยอาศัยการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างตัวรีดิวซ์ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนแก่ตัวออกซิไดส์ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน เลขออกซิเดชันของสารที่เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยารีดอกซ์ซึ่งเป็นตัวกำหนดชนิดครึ่งปฏิกิริยานั้นว่าเกิดเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน การดุลสมการรีดอกซ์ทำได้สองวิธี คือการดุลด้วยวิธีเลขออกซิเดชันและการดุลโดยครึ่งปฏิกิริยา เซลล์เคมีไฟฟ้าประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าสองชนิดคือ ขั้วแอโนดและแคโทดที่จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เซลล์เคมีไฟฟ้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าเรียกว่า เซลล์เคมี ส่วนเซลล์เคมีไฟฟ้าที่เปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานเคมี เรียกว่า เซลล์อิเล็กโทรไลต์ เซลล์กัลวานิกเป็นเซลล์เคมีไฟฟ้าประเภทหนึ่งที่มีขั้วไฟฟ้าสองขั้วจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อครึ่งเซลล์ด้วยสะพานเกลือเพื่อรักษาสมดุลของไอออน โดยขั้วแอโนดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

## กิจกรรม

ขั้นตอน	วิธีการ
แนะนำโจทย์ปัญหา (P)	แจกใบกิจกรรม 4.1
ไต่ตรองทางแก้ไขเฉพาะตน (E)	แต่ละคนบอกวิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา (10 นาที)
ระดมสมองโดยกลุ่ม (T)	ให้รวมกลุ่ม มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่มระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการร่วมแสดงความคิดเห็น (10 นาที)
สื่อสารทางออก (C)	ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย (10 นาที)
ถอดรหัสปรับใช้ (D)	ผู้สอนสรุป อภิปรายสรุป ความถูกต้องและความผิดพลาด โดยเพิ่มเติมประเด็นที่เกี่ยวข้องให้สมบูรณ์

## แบบฝึกหัดท้ายบทเรียน

- จงหาเลขออกซิเดชันของธาตุในสารประกอบต่อไปนี้
  - 1)  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
  - 2)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
  - 3)  $\text{SO}_3^{2-}$
  - 4)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
  - 5)  $\text{HSO}_3^-$
- จงดุลสมการรีดอกซ์โดยวิธีเลขออกซิเดชัน
  - 1)  $\text{Fe}^{3+} + \text{Ni} \rightarrow \text{Fe} + \text{Ni}^{2+}$  (สารละลายกรด)
  - 2)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{O}_2$  (สารละลายเบส)
  - 3)  $\text{Mn}^{2+} + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Pb}^{2+}$  (สารละลายกรด)
  - 4)  $\text{CrO}_2^- + \text{ClO}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$  (สารละลายเบส)
  - 5)  $\text{Mn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{NO}_2$  (สารละลายกรด)
- จงดุลสมการรีดอกซ์โดยวิธีครึ่งปฏิกิริยา
  - 1)  $\text{I}_2 + \text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{Cl}^-$  (สารละลายกรด)
  - 2)  $\text{MnO}_4^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{BrO}_3^-$  (สารละลายเบส)
  - 3)  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{O}_2$  (สารละลายกรด)
  - 4)  $\text{Cd} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  (สารละลายกรด)
  - 5)  $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{I}_2$  (สารละลายเบส)
- จงวาดภาพแสดงส่วนประกอบของเซลล์กัลวานิกที่เกิดปฏิกิริยาดังสมการ และคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่สภาวะมาตรฐาน
 
$$\text{Mg(s)} \mid \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Fe}^{3+}(\text{aq}), \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Pt(s)}$$
- จากแผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้าต่อไปนี้ จงเขียนปฏิกิริยารีดอกซ์และคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า
  - 1)  $\text{Mg(s)} \mid \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Fe(s)}$
  - 2)  $\text{Fe(s)} \mid \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Cr}^{3+}(\text{aq}), \text{Cr}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Pt(s)}$
  - 3)  $\text{Mn(s)} \mid \text{Mn}^{2+}(0.40 \text{ M}) \parallel \text{Cr}^{3+}(0.35 \text{ M}), \text{Cr}^{2+}(0.25 \text{ M}) \mid \text{Pt(s)}$

## เอกสารอ้างอิง

- วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ. 2563. เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ. สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ศุภชัย ไข่เทียมวงศ์. (2546). *เคมีวิเคราะห์*. (พิมพ์ครั้งที่ 6). สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Brown, T.E., et al., (2015). *Chemistry: The Central Science* (13<sup>th</sup> ed.). Pearson.
- Chandler, D. (2017, April 24). *How to Find an Oxidation Number*. Sciencing. <https://sciencing.com/oxidation-number-5985331.html>
- Christian, G.D., Dasgupta, P.K., & Schug, K.A. (2014). *Analytical Chemistry* (7<sup>th</sup> ed.). John Wiley & Sons.
- Dios, A.C. (n.d.). *Introduction to Electrochemistry*. <https://bouman.chem.georgetown.edu/S02/lect25/lect25.htm>
- Harris, D.C., & Lucy, C.A. (2020). *Quantitative Chemical Analysis* (10<sup>th</sup> ed.). W.H. Freeman and Company.
- Harvey, D. (2019). *Analytical Chemistry 2.1*. <https://chem.libretexts.org/>
- Helmenstine, A.M. (2019, September 22). *How to Balance Redox Reactions*. ThoughtCo. <https://www.thoughtco.com/balance-redox-reactions-607569>
- Karen, P., McArdle, P., & Takats, J. (2016). Comprehensive definition of oxidation state (IUPAC Recommendations 2016). *Pure Appl. Chem.* 88(8). p. 831-839. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2015-1204>
- Loock, H.P. (2011). Expanded Definition of the Oxidation State. *J. Chem. Edu.* 88(3) p. 282-283. DOI: 10.1021/ed1005213
- Petrucci, R.H., Geoffrey H.F., Madura, J.D. & Bissonnette, C. (2016). *General Chemistry: Principles and Modern Applications* (11<sup>th</sup> ed.). Pearson.



## แผนการสอนสัปดาห์ที่ 8

บทเรียนที่ 4.2 ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า

จำนวนชั่วโมง 3

### จุดประสงค์การสอน (จุดประสงค์ทั่วไป)

1. เพื่อให้เข้าใจหลักพื้นฐานของเซลล์เคมีไฟฟ้า

### ผลการเรียนรู้ (จุดประสงค์เฉพาะ)

1. บอกศักย์ไฟฟ้าของเซลล์
2. บอกศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน
3. คำนวณสมการของเนินส์ท์

### วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. การบรรยาย และอภิปราย
2. กิจกรรมกลุ่มในชั้นเรียน (Work@class)

### สื่อการสอน/อุปกรณ์การสอน

1. หนังสือ เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ. สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2563.
2. เอกสาร powerpoint
3. [http://web.rmutp.ac.th/woravith/?page\\_id=135](http://web.rmutp.ac.th/woravith/?page_id=135)
4. <http://facebook.com/chemographics>
5. <http://slideshare.net/woravith>

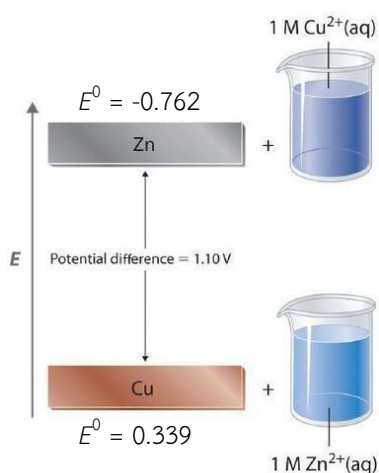
### การวัดผล

1. ประเมินจากกิจกรรมในชั้นเรียน
2. ประเมินจากกิจกรรมแบบฝึกหัด หรืองานที่มอบหมาย
3. ประเมินจากการสรุปประเด็นสำคัญ หรือการนำเสนอผลของการสืบค้นที่ได้รับมอบหมาย
4. ประเมินจากการสอบย่อยรายหน่วยเรียน

## บทเรียนที่ 4.2 ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า

### 4.2.1 ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

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



ภาพที่ 4.10 ความต่างศักย์ไฟฟ้าในเซลล์กัลวานิกของ Zn/Cu. ที่มาจาก *Chemistry: The Central Science*. by T.E., Brown, et al., 2015. Pearson.

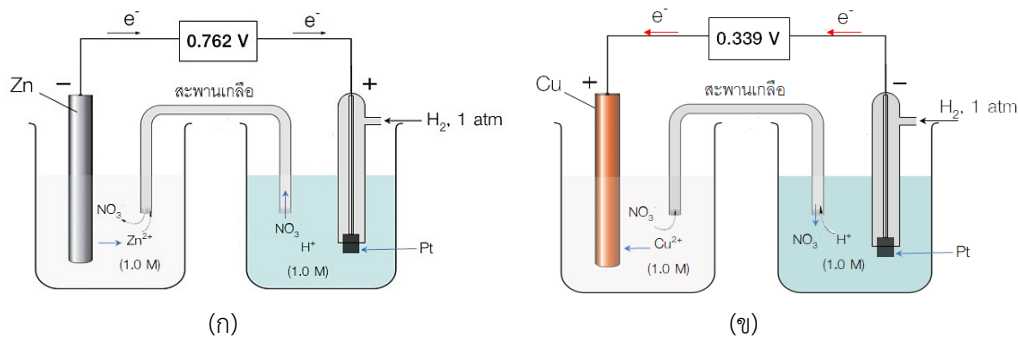
จากภาพที่ 4.10 จากค่า  $E^0$  โลหะ Cu เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่าโลหะ Zn จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ส่วนโลหะ Zn จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าของโลหะ Zn ในสารละลาย  $\text{Cu}^{2+}$  มีค่ามากกว่าของโลหะ Cu ในสารละลาย  $\text{Zn}^{2+}$  โดยความต่างศักย์ไฟฟ้าจะเท่ากับ 1.10 V แต่ถ้าเปลี่ยนโลหะ Cu เป็นโลหะ Co ( $E^0 = -0.282 \text{ V}$ ) และสารละลายในปฏิกิริยารีดอกซ์เป็น  $\text{Co}^{2+}$  จะพบว่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจะเท่ากับ 0.51 V ดังนั้น ความต่างศักย์ไฟฟาระหว่างขั้ว Co และ Zn เท่ากับ 0.59 V

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

โดยปกติไม่สามารถวัดความสามารถของขั้วไฟฟ้าในครึ่งเซลล์ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันได้โดยตรง จะต้องใช้ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน (SHE) มาใช้เปรียบเทียบ ดังนั้น เมื่อต้องการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใด ๆ จะทำได้โดยนำขั้วไฟฟ้านั้นต่อกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะเป็นศักย์ไฟฟ้าของเซลล์นั้น ๆ ซึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ กำหนดเป็นที่ยอมรับระดับสากลให้ใช้สัญลักษณ์  $E^0_{\text{cell}}$  ซึ่งเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ที่

อยู่ในภาวะมาตรฐาน คือขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนเท่ากับ 1.0 mol/L ที่อุณหภูมิ 25°C ถ้าสารมีสถานะเป็นแก๊สกำหนดให้ความดันเท่ากับ 1 atm

พิจารณาเซลล์กัลวานิกภาพที่ 4.11 แสดงเซลล์กัลวานิกของขั้วไฟฟ้า Zn และ Cu



ภาพที่ 4.11 เซลล์กัลวานิก (ก) ขั้วไฟฟ้า SHE ต่อกับขั้ว Zn/Zn<sup>2+</sup> และ (ข) ขั้วไฟฟ้า SHE ต่อกับขั้ว Cu/Cu<sup>2+</sup>

เซลล์กัลวานิกตามภาพที่ 4.11 เมื่อต่อขั้วไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ที่ต้องการหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานกับขั้วไฟฟ้า SHE คำนวณหาศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ ได้ดังนี้

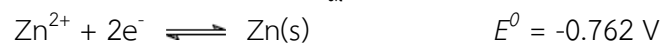
$$E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} \quad \dots(4.1)$$

พิจารณาภาพที่ 4.11(ก) เมื่อต่อครึ่งเซลล์ Zn|Zn<sup>2+</sup> กับขั้วไฟฟ้า SHE พบว่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เท่ากับ 0.762 V แสดงว่าขั้ว Zn|Zn<sup>2+</sup> เป็นขั้วแอโนด (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน) และขั้วไฟฟ้า SHE เป็นขั้วแคโทด (เกิดปฏิกิริยารีดักชัน) คำนวณ  $E^0_{\text{cell}}$  จากสมการ (4.1)

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

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

ดังนั้น ครึ่งปฏิกิริยารีดักชันของ Zn|Zn<sup>2+</sup> มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.762 V แต่โดยทั่วไป การเขียนปฏิกิริยาจะเขียนในรูปรีดักชัน ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริงจะเกิดตรงกันข้ามก็ตาม เนื่องจากการระบุศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ใด ๆ จะเป็นปฏิกิริยารีดักชันเสมอ



จากค่า  $E^0$  แสดงว่า Zn<sup>2+</sup> เป็นตัวออกซิไดส์ที่อ่อนกว่า H<sup>+</sup> (เนื่องจากมีค่า  $E^0$  น้อยกว่า 0) แต่ถ้าเปลี่ยนขั้วไฟฟ้าเป็นขั้ว Cu|Cu<sup>2+</sup> ดังภาพที่ 4.11(ข) พบว่าวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้เท่ากับ 0.339 V แต่ทิศทางการไหลของอิเล็กตรอนจะตรงกันข้ามกับขั้ว Zn|Zn<sup>2+</sup> โดยที่ขั้ว Cu|Cu<sup>2+</sup> ทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด การคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ จากสมการ (4.1)

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

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

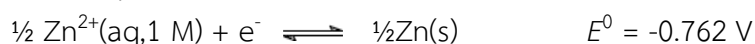
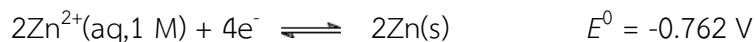
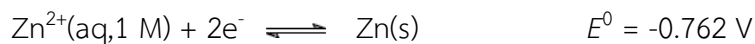
$$E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0.339 \text{ V}$$

ดังนั้น สมการแสดงค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ Cu|Cu<sup>2+</sup> เขียนได้ดังนี้



ในกรณีภาพที่ 4.11(ก) ถ้ากลับขั้วโดยให้  $Zn|Zn^{2+}$  เป็นขั้วแคโทด และขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐานเป็นขั้วแอโนด ศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ที่วัดได้จะเป็น 0.762 V ซึ่งคือ ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว  $Zn|Zn^{2+}$  นั้นเอง แต่เป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยปกติจะพยายามต่อเซลล์ไฟฟ้าให้วัดค่า ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าได้เป็นบวก

เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าเป็นการวัดพลังงานศักย์ต่อประจุไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้าวัดขึ้นมาตรฐานจึงเป็นสมบัติที่ไม่ขึ้นกับปริมาณ (intensive property) ดังนั้น การเปลี่ยนสัมประสิทธิ์ปริมาณสัมพันธ์จึงไม่มีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าวัดขึ้นมาตรฐาน เช่น



**ตัวอย่าง 4.10** จงหา  $E^0$  ของครึ่งเซลล์  $Cu(s)|Cu^{2+}(aq, 1 M)$  เทียบกับ SHE เมื่อต่อขั้ว Cu เป็นขั้วแคโทด กับ SHE เป็นขั้วแอโนด และอ่านค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มาตรฐานได้เท่ากับ 0.339 V

**วิธีคิด** เขียนแผนภาพเซลล์  $Pt(s) | H_2(g, 1 atm) | H^+(aq, 1 M) || Cu^{2+}(aq, 1.0 M) | Cu(s)$

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

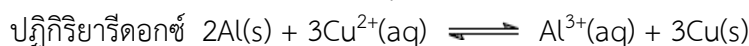
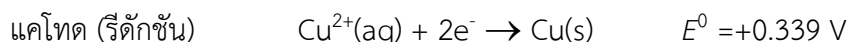
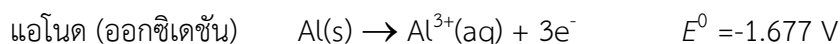
$$E^0_{cell} = E^0_{Cu/Cu^{2+}} - E^0_{H^+/H_2}$$

$$0.339 = E^0_{Cu/Cu^{2+}} - 0$$

$$E^0_{Cu/Cu^{2+}} = 0.339 V$$

**ตัวอย่าง 4.11** จงคำนวณค่า  $E^0_{cell}$  จากแผนภาพของเซลล์  $Al(s) | Al^{3+}(aq) || Cu^{2+}(aq) | Cu(s)$

**วิธีคิด**

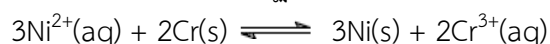


จาก  $E^0_{cell} = E^0_{cathode} - E^0_{anode}$

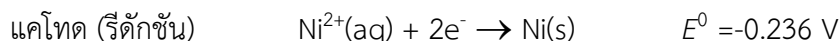
$$E^0_{cell} = 0.339 - (-1.677)$$

$$= 2.016 V$$

**ตัวอย่าง 4.12** จงคำนวณค่า  $E^0_{cell}$  จากปฏิกิริยารีดอกซ์



**วิธีคิด**

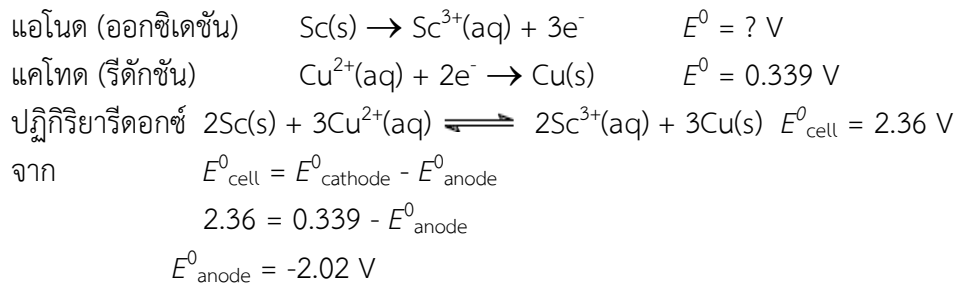


จาก  $E^0_{cell} = E^0_{cathode} - E^0_{anode}$

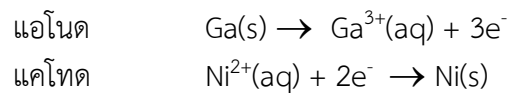
$$E^0_{cell} = -0.236 - (-0.74)$$

$$= 0.504 V$$

**ตัวอย่าง 4.13** เมื่อต่อครึ่งเซลล์  $\text{Sc(s)}|\text{Sc}^{3+}(\text{aq}, 1\text{ M})$  กับครึ่งเซลล์  $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1\text{ M})$  ซึ่งและอ่านค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จากโวลต์มิเตอร์ได้เท่ากับ 2.36 V จงคำนวณศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์  $\text{Sc(s)}|\text{Sc}^{3+}$  วิธีคิด

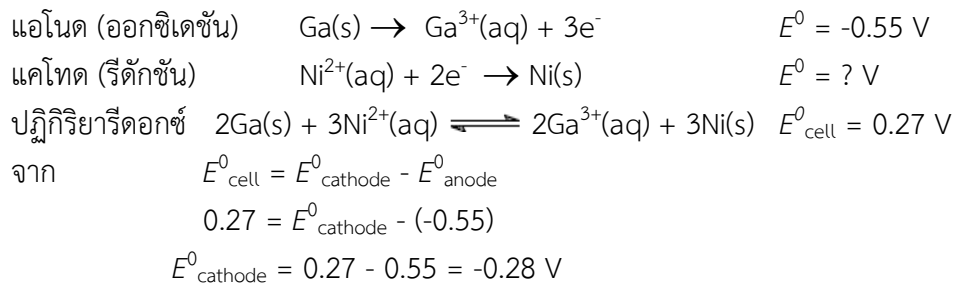


**ตัวอย่าง 4.14** เซลล์กัลวานิกประกอบด้วยสองปิกเกอร์เชื่อมด้วยสะพานเกลือ โดยปิกเกอร์หนึ่งมีขั้ว Ga จุ่มในสารละลาย  $\text{GaCl}_3$  1.00 mol/L และอีกปิกเกอร์หนึ่งมีขั้ว Ni จุ่มในสารละลาย  $\text{NiCl}_2$  1.00 mol/L เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าได้เท่ากับ 0.27 V ภายใต้สภาวะมาตรฐาน เมื่อจัดขั้วไฟฟ้าดังนี้



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

วิธีคิด

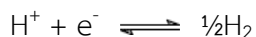


ศักย์ไฟฟ้าที่คำนวณได้เป็นศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน แต่โจทย์ถามศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชัน Ni เป็น  $\text{Ni}^{2+}$  ดังนั้นเครื่องหมายจึงเป็นตรงกันข้ามได้เท่ากับ 0.28 V

#### 4.2.2 ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน

ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (standard reduction potential) เขียนแทนด้วย  $E^0_{\text{red}}$  หรือ  $E^0$  เป็นค่าที่แสดงความสามารถในการรับอิเล็กตรอนของครึ่งเซลล์ โดยเทียบกับขั้วไฟฟ้า SHE การเขียนทิศทางของปฏิกิริยาครึ่งไฟฟ้าและเครื่องหมายของศักย์ไฟฟ้าอาศัยหลักตามข้อเสนอแนะโดยสหพันธ์เคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์นานาชาติ (IUPAC) ดังนี้

1) เขียนครึ่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของรีดักชัน เช่น



2) เขียนเครื่องหมายของศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก (+) เมื่อสารเป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่า  $\text{H}^+$  แต่ถ้า  $\text{H}^+$  เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่าต้องเขียนเครื่องหมายของศักย์ไฟฟ้าเป็นลบ (-)

3) ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^0$ ) เป็นศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้เมื่อสารแต่ละชนิดที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยามีค่าความว่องไวเป็น 1 ถ้าสารที่เข้าทำปฏิกิริยาละลายอยู่ในตัวทำละลายถือว่าความว่องไวของแต่ละไอออนมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของสารนั้นเป็น mol/L ถ้าสารตั้งต้นอยู่ในรูปของของแข็ง หรือของเหลวบริสุทธิ์ ถือได้ว่าค่าความว่องไวของแต่ละไอออนเป็น 1 เพราะความเข้มข้นของสารบริสุทธิ์นั้นคงที่และไม่ขึ้นกับปริมาณ

ค่า  $E^0$  ในตารางที่ 4.5 เป็นค่าที่ได้จากปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ ดังนั้น จึงอาจเรียกว่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐาน (standard half cell potential) ใช้สัญลักษณ์  $E^0$  เช่นเดียวกัน ค่า  $E^0$

จากตารางที่ 4.5 ยิ่ง  $E^0$  มีค่าสูงขึ้น ความสามารถในการออกซิไดส์ (หมายถึงครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน) มีมากขึ้น ดังนั้น ตัวออกซิไดส์ที่แรงที่สุดคือ สารในรูปออกซิไดส์ (oxidizing form) ที่อยู่ส่วนบนสุดของตาราง (มีค่า  $E^0$  สูงสุด) ในขณะที่ตัวรีดิวซ์ที่แรงที่สุด คือ สารในรูปของตัวรีดิวซ์ (reducing form) ที่อยู่ส่วนล่างสุดของตาราง (มีค่า  $E^0$  ต่ำสุด)

- ถ้ากลับสมการ ค่า  $E^0$  จะเท่าเดิม แต่เครื่องหมายตรงกันข้าม
- ถ้าคูณสมการด้วยตัวเลขใด ๆ ค่า  $E^0$  จะเท่าเดิม ไม่เปลี่ยนแปลง
- ค่า  $E^0$  ยิ่งมาก แสดงว่าสารนั้นยังรับอิเล็กตรอนได้ดีกว่า  $\text{H}^+$  หรือความสามารถในการเป็นตัวออกซิไดส์ (แนวโน้มความเป็นตัวออกซิไดส์มากขึ้น) ยิ่งดีขึ้น

- ค่า  $E^0$  ยิ่งต่ำ แสดงว่าสารนั้นยังให้อิเล็กตรอนได้ดี หรือความสามารถในการเป็นตัวรีดิวซ์ (แนวโน้มความเป็นตัวรีดิวซ์มากขึ้น)

- โดยทั่วไปเมื่อกล่าวถึง  $E^0$  หากไม่ได้ระบุว่าเป็น  $E^0_{\text{red}}$  หรือ  $E^0_{\text{ox}}$  ให้ถือว่าเป็น  $E^0_{\text{red}}$

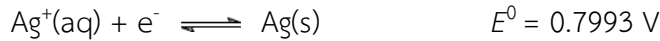
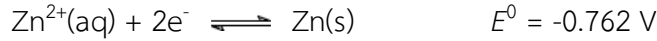
ตารางที่ 4.5 ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐานที่ 25°C ที่ความดัน 1 atm

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

หมายเหตุ. ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐานของสารชนิดเดียวในสารละลายกรดต่างชนิดกัน จะแตกต่างกัน (ดูในภาคผนวก)

ประโยชน์ของค่า  $E^0$

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



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

ดังนั้น Zn เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่า Ag

Ag เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่า Zn

2) ใช้คำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์และครึ่งเซลล์

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

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

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

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

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

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

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

**ตัวอย่าง 4.15** เมื่อนำครึ่งเซลล์  $\text{Ag}|\text{Ag}^+$  ต่อกับครึ่งเซลล์ของ  $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+$  พบว่าเข็มโวลต์มิเตอร์เบนเข้าหาขั้ว Ag และวัดค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.7993 V จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ Ag  
วิธีคิด เมื่อเข็มโวลต์มิเตอร์เบนเข้าหาขั้ว Ag แสดงว่าครึ่งเซลล์ของ  $\text{Ag}|\text{Ag}^+$  ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน (เกิดรีดักชัน) จึงเป็น  $E^0_{\text{cathode}}$  ส่วนครึ่งเซลล์ของ  $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+$  ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน (เกิดออกซิเดชัน) จึงเป็น  $E^0_{\text{anode}}$

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

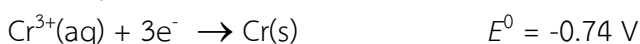
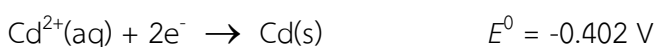
$$0.7993 = E^0_{\text{cathode}} - 0$$

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

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

**ตัวอย่าง 4.16** เซลล์เคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยขั้ว Cd ในสารละลาย  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  1.0 mol/L และขั้ว Cr ในสารละลาย  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  1.0 mol/L จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์

วิธีคิด พิจารณา  $E^0$  จากตาราง



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

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



$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } E^0_{\text{cell}} &= -0.402 + 0.74 \\ &= 0.34 \text{ V} \end{aligned}$$

**ตัวอย่าง 4.17** เมื่อนำครึ่งเซลล์ของ Fe | Fe<sup>2+</sup> ต่อเข้ากับ Ni | Ni<sup>2+</sup> ให้หาค่า E<sup>0</sup><sub>cell</sub>



**วิธีคิด** ครึ่งเซลล์ของ Fe | Fe<sup>2+</sup> มี E<sup>0</sup> ต่ำกว่า ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน (ตัวรีดิวซ์) ได้ดีกว่า แสดงว่าเกิดออกซิเดชัน จึงเป็นขั้วแอโนด ส่วนครึ่งเซลล์ของ Ni | Ni<sup>2+</sup> เกิดรีดักชัน จึงเป็นขั้วแคโทด

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

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

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

$$= 0.20 \text{ V}$$

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

### 4.2.3 สมการเนินสต์

ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้าใดๆ เป็นความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้านั้นๆ กับขั้วไฟฟ้า SHE ที่เป็นขั้วอ้างอิง เมื่อทั้งตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์มีความว่องไว (activity) เท่ากับ 1 ภายใต้สภาวะมาตรฐาน (standard condition) แต่เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิ หรือความดันในปฏิกิริยา สภาวะดังกล่าวนี้ไม่เป็นสภาวะมาตรฐาน (nonstandard condition) ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใดๆ สามารถหาได้โดยการทดลองโดยการวัดค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้านั้นกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานที่ทราบศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอน

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



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{A}_{\text{ox}}]^a}{[\text{A}_{\text{red}}]^b} \quad \text{.....(4.3)}$$

เมื่อ  $E$  = ศักย์ขั้วไฟฟ้า (V)

$E^0$  = ศักย์ไฟฟ้ารีดักมาตรฐาน (V)

$R$  = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>)

$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

$n$  = จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

$F$  = ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96,485 คุลอมป์ต่อโมลของอิเล็กตรอน)

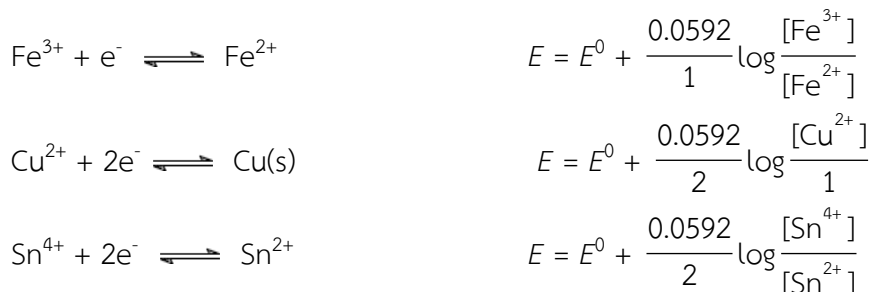
$[\text{A}_{\text{ox}}]^a$  = ความเข้มข้นสารที่อยู่ในรูปออกซิไดส์ที่ยกกำลังด้วยตัวเลขสัมประสิทธิ์

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

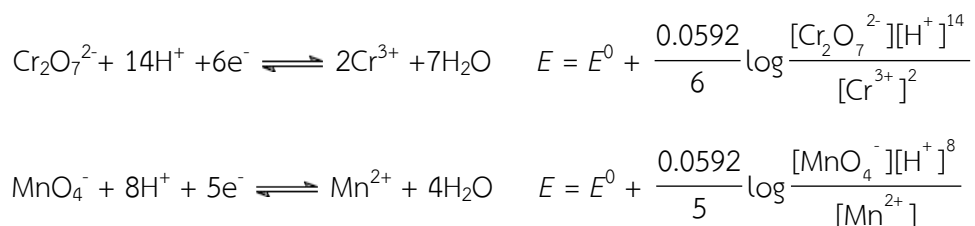
ที่อุณหภูมิ 25°C (298 K) สมการ (4.3) เขียนได้ดังนี้

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[A_{\text{ox}}]^a}{[A_{\text{red}}]^b} \quad \dots(4.4)$$

จากสมการ (4.4) เราสามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่างกันได้ เช่น



จากตัวอย่างปฏิกิริยาข้างต้น จะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย ในปฏิกิริยา นอกจากนี้ในสภาพสารละลายที่เป็นกรดหรือเบส ศักย์ไฟฟ้าจะไม่ได้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ ตัวรีดิวซ์และผลิตภัณฑ์เท่านั้น แต่ยังขึ้นกับค่า pH ของสารละลายด้วย เช่น ปฏิกิริยา



เมื่อพิจารณาจากสมการของเนินสต์ (สมการ 4.4) สามารถบอกได้ว่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์จะเปลี่ยนไป 59.2 mV เมื่อความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องในการเกิดออกซิเดชันหรือรีดักชันที่มีการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอน 1 ตัว เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นไป 10 เท่า แต่ถ้าสารนั้นมีการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอน 2 ตัว ค่าศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนไป 29.6 mV ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของขั้วไฟฟ้า Cu ดังสมการ



ค่าศักย์ไฟฟ้า คำนวณได้ดังนี้

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

$$E = -0.339 + 0.0296 \log[\text{Cu}^{2+}]$$

### 1) การคำนวณศักย์ไฟฟ้า

การคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุ่มในสารละลายที่มีความเข้มข้นแตกต่างกันทำได้ โดยอาศัยสมการเนินสต์ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

**ตัวอย่าง 4.18** จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า Pt ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายของ  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่มีความเข้มข้น 0.0100 และ 0.100 mol/L ตามลำดับ (ใน 1.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

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

$$\begin{aligned} \text{จากสมการเนินสต์} \quad E &= E^0 + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ E &= 0.68 + \frac{0.0592}{1} \log \frac{(1.00 \times 10^{-2})}{(1.00 \times 10^{-1})} \\ E &= 0.62 \text{ V} \end{aligned}$$

**ตัวอย่าง 4.19** จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า Pt ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลาย  $\text{Sn}^{4+}$  0.100 mol/L และ  $\text{Sn}^{2+}$  0.0100 mol/L

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

$$\begin{aligned} \text{จากสมการเนินสต์} \quad E &= E^0_{\text{cell}} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \\ E &= 0.141 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{(1.00 \times 10^{-1})}{(1.00 \times 10^{-2})} \\ E &= 0.171 \text{ V} \end{aligned}$$

**ตัวอย่าง 4.20** จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า Pt ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายที่มี  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  0.100 mol/L  $\text{Cr}^{3+}$  0.100 mol/L และ  $\text{H}^+$  เท่ากับ (ก) 1.00 mol/L และ (ข) 0.00100 mol/L

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

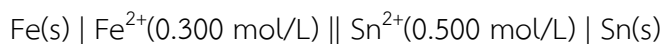
$$\begin{aligned} \text{(ก)} \quad E &= E^0 + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= 1.36 + \frac{0.0592}{6} \log \frac{(0.100)(1.00)^{14}}{(0.100)^2} \\ &= 1.51 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(ข)} \quad E &= E^0 + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= 1.36 + \frac{0.0592}{6} \log \frac{(0.100)(1.00 \times 10^{-3})^{14}}{(0.100)^2} \\ &= 0.95 \text{ V} \end{aligned}$$

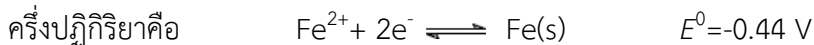
## 2) คำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า

การคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าที่มีสารละลายความเข้มข้นแตกต่างกันทำได้โดยอาศัยสมการเนินสต์ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่าง 4.21 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ที่ 25°C



วิธีคิด จากแผนภาพเซลล์ไฟฟ้า เขียนปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดังนี้



เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายไม่เป็น 1.0 mol/L

วิธีที่ 1 หาศักย์ไฟฟ้าแยกแต่ละครึ่งปฏิกิริยา ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแอโนด} \quad E_{\text{Fe}} &= E^0 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe(s)}]} \rightarrow 1 \\ &= -0.44 + \frac{0.0592}{2} \log 0.300 \\ &= -0.46 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทด} \quad E_{\text{Sn}} &= E^0 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn(s)}]} \rightarrow 1 \\ &= -0.139 + \frac{0.0592}{2} \log 0.500 \\ &= -0.148 \text{ V} \end{aligned}$$

ความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้านี้

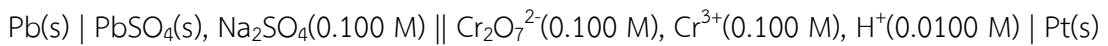
$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} \\ &= -0.148 - (-0.46) \\ &= 0.31 \text{ V} \end{aligned}$$

วิธีที่ 2 หาค่าศักย์ไฟฟ้าจากสมการรวม ได้ดังนี้

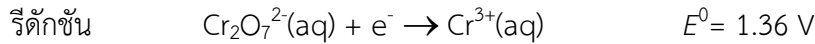
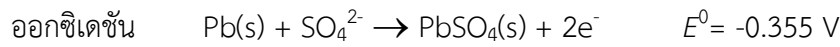


$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E^0_{\text{cell}} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= (E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}) + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= (-0.139 - (-0.44)) + \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.500)}{(0.300)} \\ &= 0.31 \text{ V} \end{aligned}$$

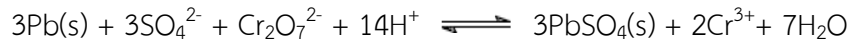
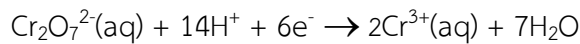
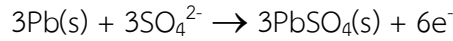
ตัวอย่าง 4.22 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ที่ 25°C



วิธีคิด จากแผนภาพเซลล์ไฟฟ้า เขียนครึ่งปฏิกิริยาได้ดังนี้



ดุลสมการรีดออกซ์



คำนวณหาศักย์ไฟฟ้าจากสมการรวมโดยใช้สมการเนินสต์

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

### สรุปท้ายบทเรียน

ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เป็นแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์กัลวานิกอันเนื่องมาจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างครึ่งเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้จะเป็นค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าทั้งสองเซลล์ โดยถ้าค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่เป็นบวกเป็นค่าที่บ่งบอกถึงขั้วไฟฟ้านั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีแล้วอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังวงจรรภายนอก ปฏิกิริยาเคมีภายในเซลล์เกิดขึ้นได้เอง โดยอิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแอโนดไปยังแคโทด แต่ถ้าตรงกันข้าม ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่เป็นลบ ปฏิกิริยาเคมีภายในเซลล์เกิดขึ้นได้เองไม่ได้ การวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ทำได้โดยเทียบศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ โดยกำหนดเป็นค่าที่แสดงความสามารถในการรับอิเล็กตรอนของครึ่งเซลล์ จึงเรียกว่า ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน เป็นค่าที่แสดงความสามารถในการรับอิเล็กตรอนของครึ่งเซลล์ โดยเทียบกับขั้วขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน โดยค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานสารใด ๆ ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์มาก แสดงว่าสารนั้นสามารถรับอิเล็กตรอนได้ดีกว่า  $\text{H}^+$  หรือความสามารถในการเป็นตัวออกซิไดส์ยิ่งดีขึ้น ส่วนสารใด ๆ ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ต่ำ แสดงว่าสารนั้นยิ่งให้อิเล็กตรอนได้ดี หรือความสามารถในการเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่า  $\text{H}^+$  ในการคำนวณหาศักย์ขั้วไฟฟ้าที่จุ่มในสารละลายที่ไม่เป็นสภาวะมาตรฐานทำได้โดยอาศัยสมการเนินสต์

## กิจกรรม

ขั้นตอน	วิธีการ
แนะนำโจทย์ปัญหา (P)	แจกใบกิจกรรม 4.2
ไตร่ตรองทางแก้ไขเฉพาะตน (E)	แต่ละคนบอกวิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา (10 นาที)
ระดมสมองโดยกลุ่ม (T)	ให้รวมกลุ่ม มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่มระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการร่วมแสดงความคิดเห็น (10 นาที)
สื่อสารทางออก (C)	ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย (10 นาที)
ถอดรหัสปรับใช้ (D)	ผู้สอนสรุป ความถูกต้องและความผิดพลาด โดยเพิ่มเติมประเด็นที่เกี่ยวข้องให้สมบูรณ์

## แบบฝึกหัดท้ายบทเรียน

- จากปฏิกิริยารีดอกซ์ต่อไปนี้ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเองได้หรือไม่ที่สภาวะมาตรฐาน
  - $\text{Ni(s)} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe(s)}$
  - $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
- จงคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ประกอบด้วยครึ่งเซลล์  $\text{Al(s)}|\text{Al}^{3+}$  กับ  $\text{Pb(s)}|\text{Pb}^{2+}$  ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{Al}^{3+}$  เท่ากับ  $0.00300 \text{ mol/L}$  และสารละลาย  $\text{Pb}^{2+}$  เท่ากับ  $0.0250 \text{ mol/L}$
- จงคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ประกอบด้วยครึ่งเซลล์  $\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}^{4+}$  กับ  $\text{Ti}^{2+}|\text{Ti}^{3+}$  ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเป็นดังนี้  $\text{Sn}^{2+}=1.90 \text{ mol/L}$ ,  $\text{Sn}^{4+}=0.200 \text{ mol/L}$ ,  $\text{Ti}^{2+}=0.0080 \text{ mol/L}$  และ  $\text{Ti}^{3+}=2.80 \text{ mol/L}$
- จากปฏิกิริยารีดอกซ์  $\text{NiO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq})$  มีค่า  $E^\circ_{\text{cell}}$  เท่ากับ  $2.48 \text{ V}$  จงคำนวณ  $E_{\text{cell}}$  เมื่อสารละลายมี pH เป็น  $6.00$  และความเข้มข้นของ  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Ag}^+$  เป็น  $0.100 \text{ mol/L}$
- จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ที่  $25^\circ\text{C}$   
 $\text{Pb(s)} | \text{PbSO}_4(\text{s}), \text{Na}_2\text{SO}_4(0.300 \text{ M}) || \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(0.160 \text{ M}), \text{Cr}^{3+}(0.270 \text{ M}), \text{H}^+(0.400 \text{ M}) | \text{Pt(s)}$

**Problem 17** The following reaction proceeds spontaneously under standard conditions

## เอกสารอ้างอิง

- โพเทนชิอเมทรี. (ม.ป.ป.). [https://il.mahidol.ac.th/e-media/electrochemistry/web/Eanal/anal\\_potentiometry.htm](https://il.mahidol.ac.th/e-media/electrochemistry/web/Eanal/anal_potentiometry.htm)
- วรวิทย์ จันทรสุวรรณ. 2563. *เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ*. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Ather, S.H. (2020, December 28). *How To Calculate E Cell*. Sciencing. <https://sciencing.com/calculate-nernst-equations-5159450.html>
- Brown, T.E., et al., (2015). *Chemistry: The Central Science* (13<sup>th</sup> ed.). Pearson.
- Christian, G.D., Dasgupta, P.K., & Schug, K.A. (2014). *Analytical Chemistry* (7<sup>th</sup> ed.). John Wiley & Sons.
- Flowers, P., Theopold, K. & Langley, R. (n.d.). *Chemistry*. Rice University. <https://opentextbc.ca/chemistry/>
- Harris, D.C., & Lucy, C.A. (2020). *Quantitative Chemical Analysis* (10<sup>th</sup> ed.). W.H. Freeman and Company.
- Harvey, D. (2019). *Analytical Chemistry 2.1*. <https://chem.libretexts.org/>
- Helmenstine, T. (2021, February 16). *Nernst Equation Example Problem*. ThoughtCo, <https://www.thoughtco.com/nernst-equation-example-problem-609516>
- Petrucci, R.H., Geoffrey H.F., Madura, J.D. & Bissonnette, C. (2016). *General Chemistry: Principles and Modern Applications* (11<sup>th</sup> ed.). Pearson.