



# เคมีไฟฟ้า

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ

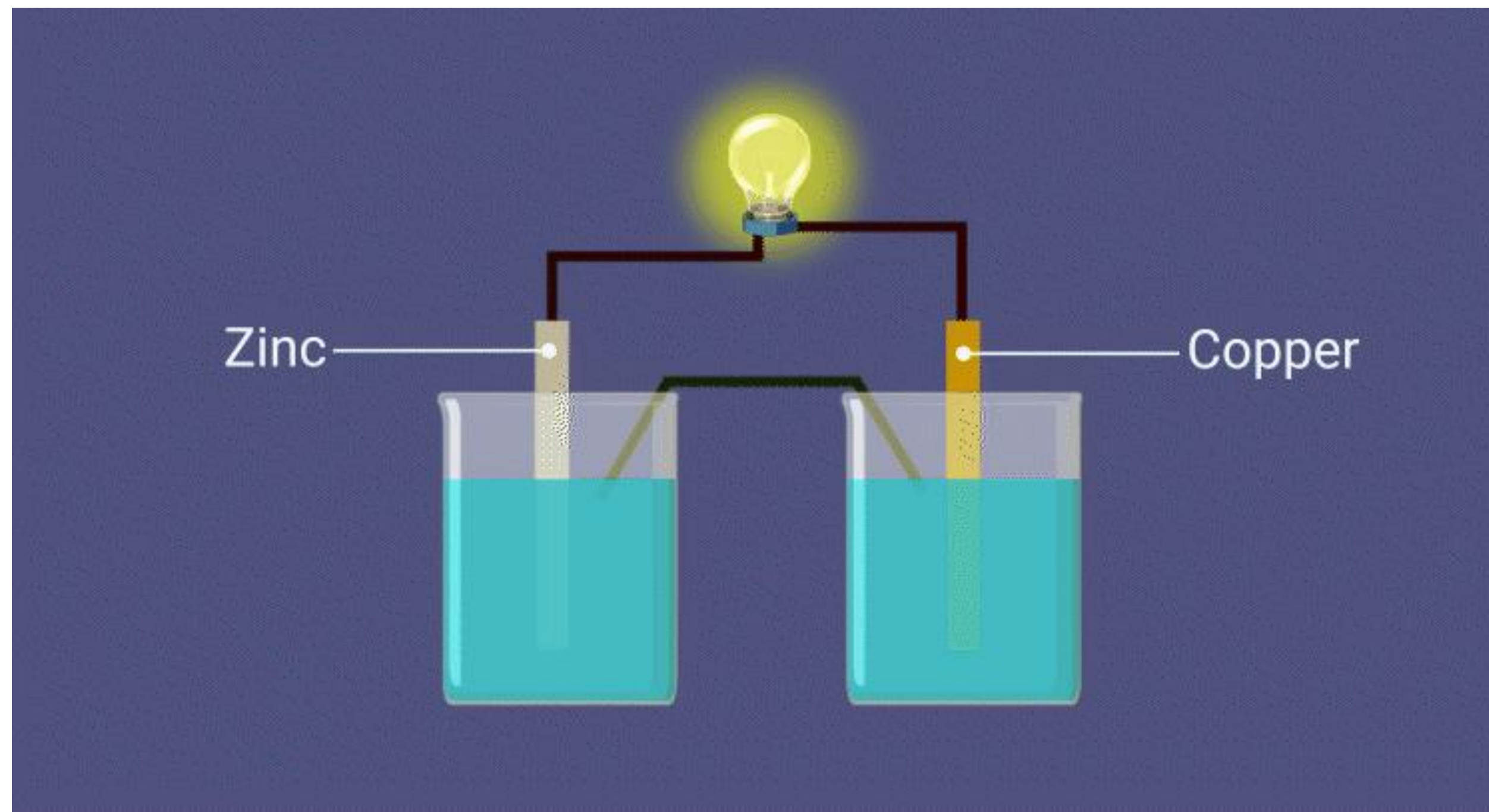


 Chemographics

  woravith

 woravith.c@rmutp.ac.th

 <http://web.rmutp.ac.th/woravith>



## EP1 : เคมีไฟฟ้าเบื้องต้น

# เคมีไฟฟ้า เบื้องต้น

- เลขออกซิเดชัน
- สมการรีดอกซ์
- องค์ประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า

# เคมีไฟฟ้า (Electrochemistry)

การศึกษาที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับไฟฟ้า โดยอาศัยการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารใน**ปฏิกิริยาเคมี**

**ปฏิกิริยารีดอกซ์  
(redox reaction)**

ปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของสารตั้งต้นเมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมี

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation)

ปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน

ปฏิกิริยารีดักชัน (reduction)

ปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ปฏิกิริยารีดอกซ์

ปฏิกิริยารีดักชัน

ปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน

ปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน

ตัวรีดิวซ์ คือสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน

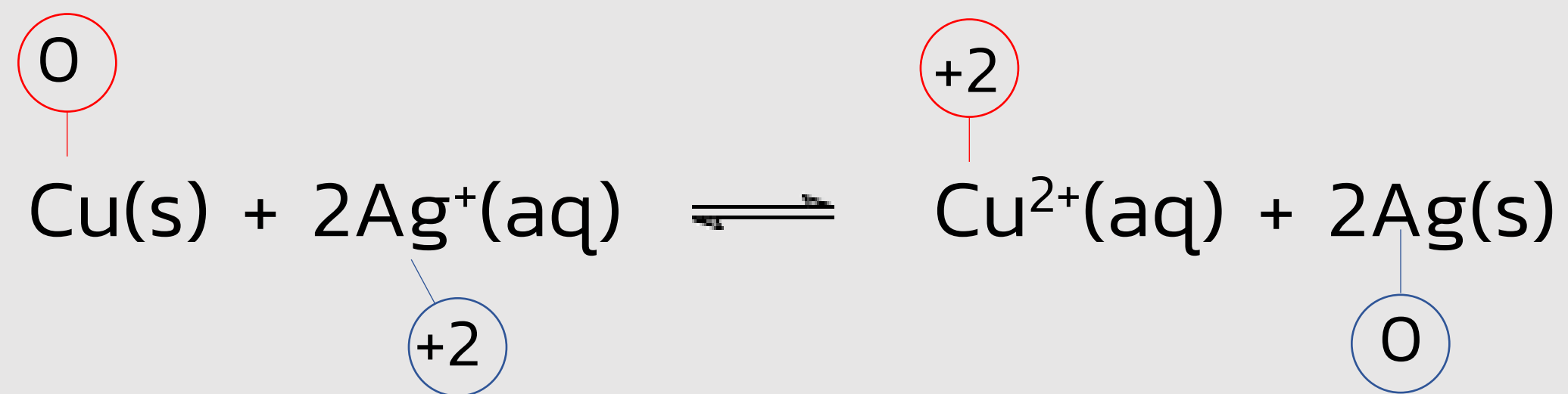
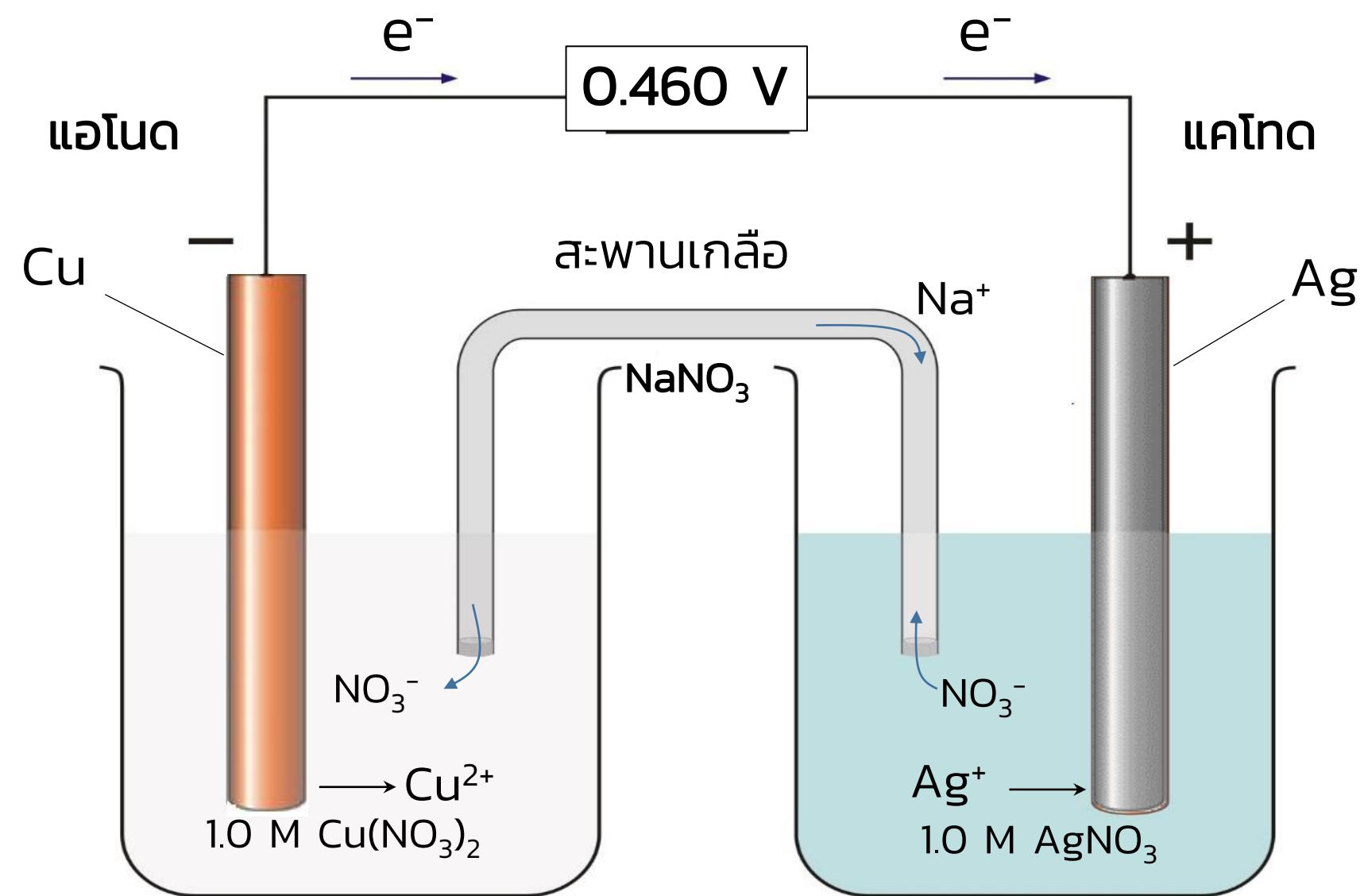
ตัวออกซิไดส์ คือสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน

ตัวรีดิวซ์ มีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น

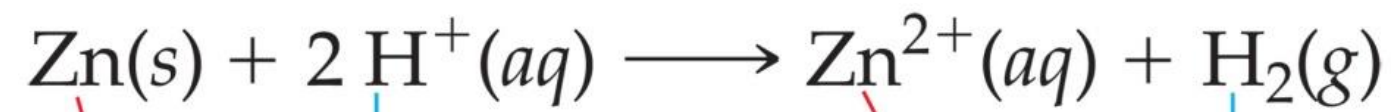
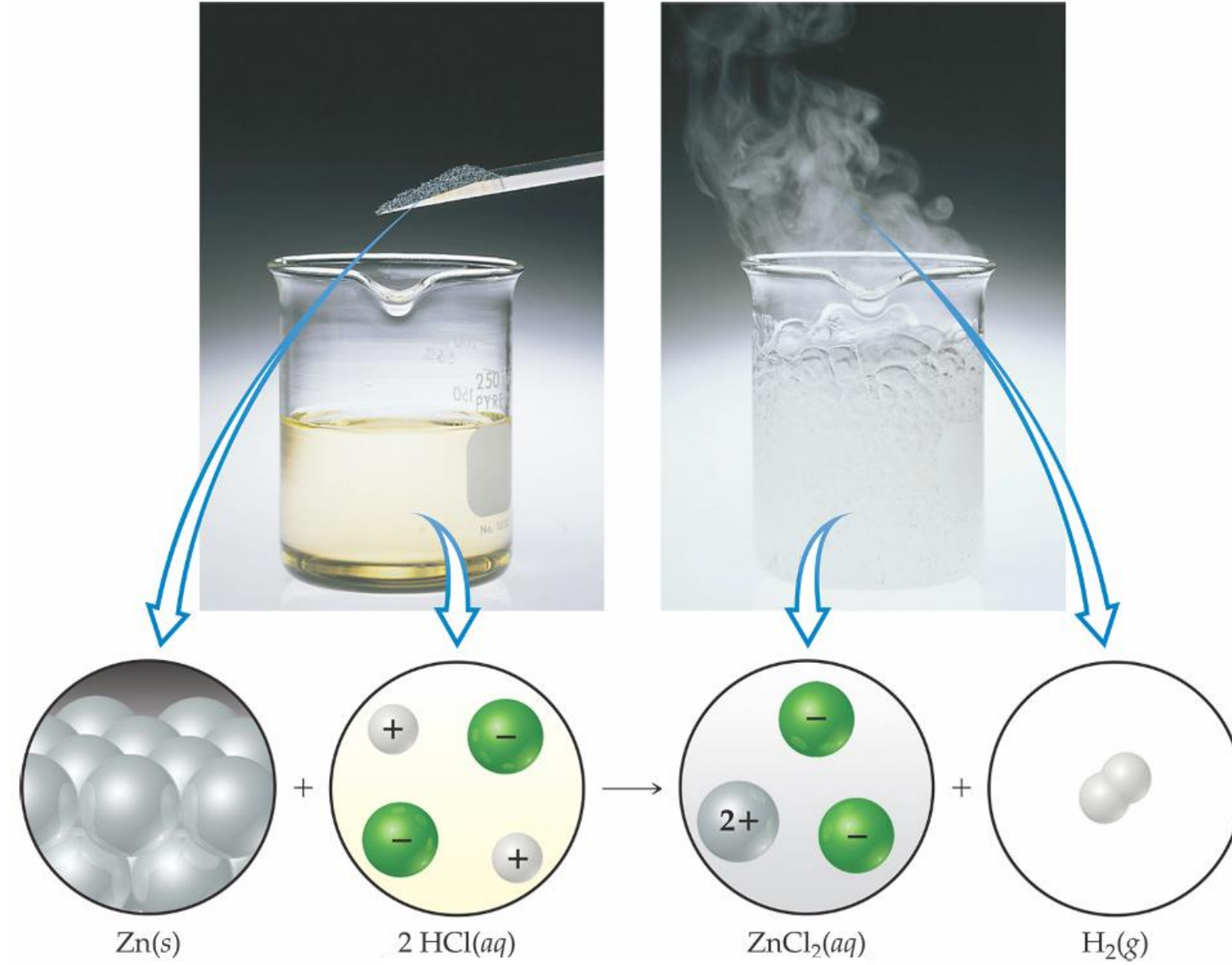
ตัวออกซิไดส์ มีเลขออกซิเดชันลดลง

ตัวรีดิวซ์ คือ ตัวถูกรีดิวซ์

ตัวออกซิไดส์ คือ ตัวถูกรีดิวซ์



Cu เป็นตัวรีดิวซ์ และ Ag<sup>+</sup> เป็นตัวออกซิไดส์



0

+1

+2

0

Zn เป็นตัวรีดิวซ์

H<sup>+</sup> เป็นตัวออกซิไดซ์

# เลขออกซิเดชัน

## หลักการกำหนดเลขออกซิเดชัน

จำนวนประจุสุทธิ  
(net charge) ของแต่ละอะตอม  
ในโมเลกุล หรือสูตรเคมี

1 อะตอมอิสระ = 0

2 ไอออนอะตอมเดี่ยว = ประจุไอออน

3 ธาตุหมู่ 1A = +1 และ หมู่ 2A = +2 เสมอ

4 ธาตุหมู่ 7A ส่วนใหญ่ = -1 แต่ F = -1 เสมอ

5 ธาตุ O ส่วนใหญ่ = -2

ยกเว้น  $\text{H}_2\text{O}_2, \text{Na}_2\text{O}_2 = -1$   
 $\text{KO}_2 = -1/2$

6 ธาตุ H ส่วนใหญ่ = +1

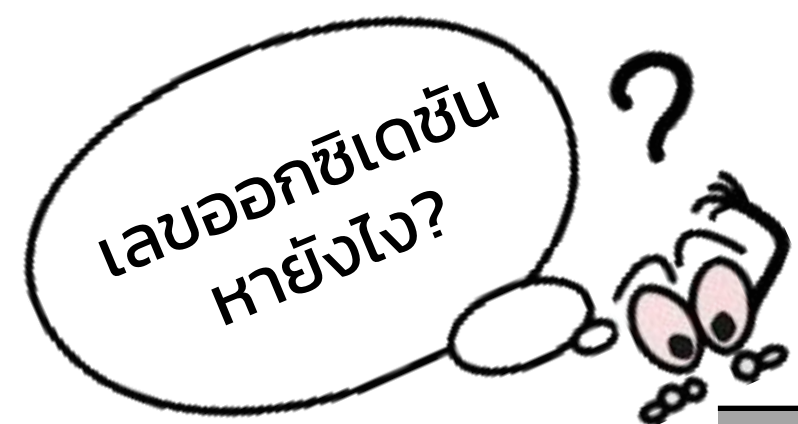
ยกเว้น  $\text{LiAlH}_4, \text{NaBH}_4 = -1$

7 ผลรวมของเลขออกซิเดชันเท่ากับประจุสุทธิ

โมเลกุลที่เป็นกลาง ผลรวม = 0

โมเลกุลที่ไม่เป็นกลาง ผลรวม = ประจุ

“ธาตุบางธาตุมีเลขออกซิเดชัน  
ค่าเดียว แต่มีธาตุหลายธาตุที่มี  
เลขออกซิเดชันได้หลายค่า”



แนวทางการกำหนด  
เลขออกซิเดชันของธาตุ  
ในสูตรเคมี



**“กำหนดธาตุที่ทราบเลขออกซิเดชันแน่นอนก่อน  
แล้วหาเลขออกซิเดชันธาตุองค์ประกอบจากหลัก  
ข้อ 7”**

สูตรเคมี	Ox.NO	แนวทาง (กฎข้อ 7)	Ox.No.
$S_8$	S=0	-	S=0
NaCl	Na=+1 Cl=x	$(+1)+(x) = 0$ $x = -1$	Cl=-1
$MnO_2$	O=-2 Mn=x	$(x)+(-2 \times 2) = 0$ $x = +4$	Mn=+4
$Na_2S$	Na=+1 S=x	$(+1 \times 2)+(x) = 0$ $x = -2$	S=-2
$NF_3$	F=-1 N=x	$(x)+(-1 \times 3) = 0$ $x = +3$	N=+3
$SO_4^{2-}$	O=-2 S=x	$(x)+(-2 \times 4) = -2$ $x = (-2)+8 = +6$	S=+6
$Fe_2O_3$	O=-2 Fe=x	$(2x)+(-2 \times 3) = 0$ $2x = +6 = +12$ $x = +6/2 = +3$	Fe=+3



สูตรเคมี	Ox.NO	แนวทาง (กฎข้อ 7)	Ox.No.
KMnO <sub>4</sub>	K=+1 O=-2 Mn=x	(+1)(x)+(-2x4) = 0	Mn=+7
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	O=-2 Mn=x	(x)+(-2x4) = -1 x=(-1)+8=+7	Mn=+7
Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	O=-2 Mn=x	(-2x5)+(2x) = 0 2x=+10 x=+10/2 =+5	Mn=+5
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	K=+1 O=-2 Cr=x	(+1x2)+(x)+(-2x4)=0 x=+8-2 = +6	Cr=+6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O=-2 Cr=x	(2x)+(-2x3)=0 2x=+6	Cr=+3
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	K=+1 O=-2 Cr=x	(+1x2)(2x)(-2x7)=0 2x=+14-2 = +12 x = +12/2 = +6	Cr=+6
NaHCO <sub>3</sub>	Na=+1 H=+1 O=-2 C=x	(+1)+(1)+(x)+(-2x3)= 0	C=+4

สูตรเคมี	Ox.NO	แนวทาง (กฎข้อ 7)	Ox.No.
BF <sub>3</sub>			B=
BH <sub>4</sub> <sup>-</sup>			B=
CO <sub>2</sub>			C=
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			C=
CaCO <sub>3</sub>			C=
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Al=
S <sub>3</sub> O <sub>9</sub>			S=
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )			S=
NaClO <sub>3</sub>			Cl=
ClO <sub>2</sub>			Cl=
Cl <sub>2</sub>			Cl=
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			N=
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			N=
NH <sub>3</sub>			N=
NH <sub>2</sub> OH			N=

## การดุลสมการรีดอกซ์

การถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดส์ต้องมีจำนวนอิเล็กตรอนที่ตัวออกซิไดส์ได้รับเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนที่ตัวรีดิวซ์ให้ไปเสมอ

### โดยวิธีเลขออกซิเดชัน (oxidation method)

อาศัยนำค่าที่เปลี่ยนแปลงไปของเลขออกซิเดชันของตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดส์มาคูณไขว้กัน

### โดยวิธีครึ่งปฏิกิริยา (half reaction method)

อาศัยการดุลครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน

# แนวทางการดุลสมการรีดอกซ์โดยวิธีเลขออกซิเดชัน

1 เขียนสมการที่ยังไม่ได้ดุล (ควรเขียนรูปไอออน)

2 แยกสมการเป็นครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน

3 ดุลอะตอมที่ไม่ใช่ H, O ในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา

4 ดุลอะตอม H และ O

5 ทำจำนวน  $e^-$  ทั้งสองปฏิกิริยาให้เท่ากันโดยคูณไขว้

6 รวมครึ่งปฏิกิริยา

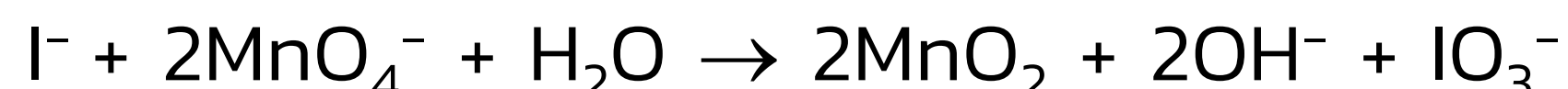
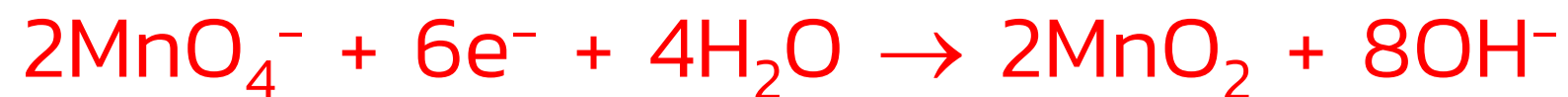
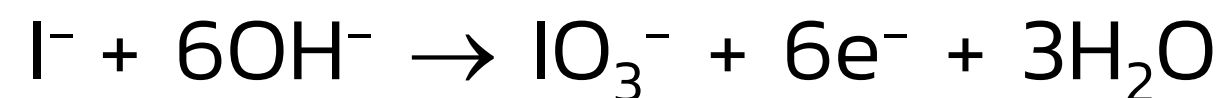
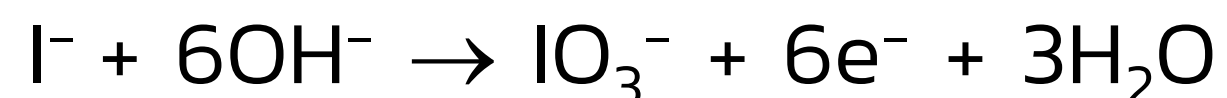
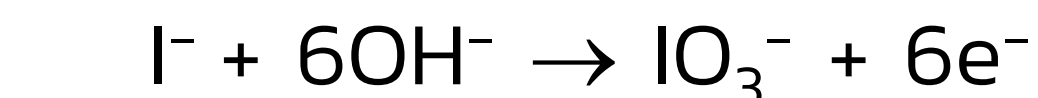
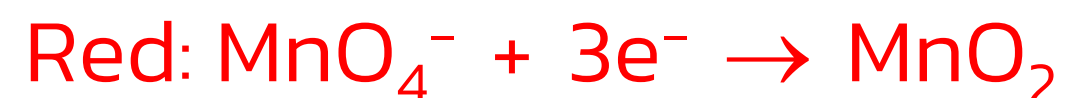
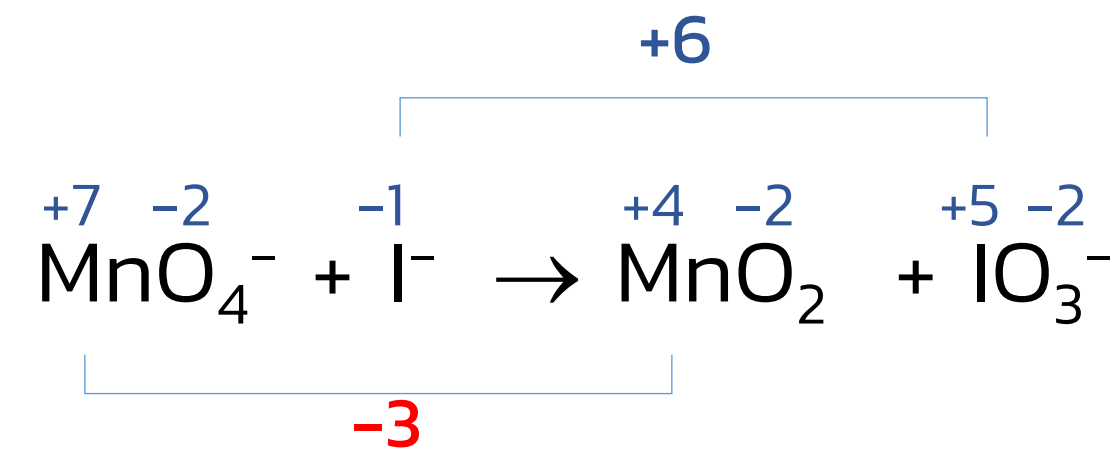
7 ตรวจสอบจำนวนอะตอมและประจุ

- กำหนดเลขออกซิเดชันของแต่ละอะตอม
- เขียนครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน
- เติม  $e^-$  แต่ละครึ่งปฏิกิริยาตามจำนวนเลขออกซิเดชันที่แปลง (โดยต้องพิจารณาจำนวนอะตอมของธาตุที่มีค่าออกซิเดชันเปลี่ยนแปลงด้วย)

- สารละลายกรด
  - 1.1) ดุลประจุด้วยการเติม  $H^+$  ด้านเดียวกับ  $e^-$  (ประจุทั้งสองด้านต้องเท่ากัน)
  - 1.2) ดุลจำนวนอะตอม O ด้วยการเติม  $H_2O$  เท่ากับจำนวนอะตอมของ O ที่ขาด

- สารละลายเบส
  - 2.1) ดุลประจุด้วยการเติม  $OH^-$  (ประจุทั้งสองด้านต้องเท่ากัน)
  - 2.2) ดุลจำนวนอะตอม O ด้วยการเติม  $H_2O$  เท่ากับจำนวนอะตอมของ O ที่ขาด

# ตัวอย่าง $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{IO}_3^-$ (เบส)



1 เขียนสมการที่ยังไม่ได้ดุล (ถ้าเขียนรูปไอออนได้จะดี)

2 แยกสมการเป็นครึ่งปฏิกิริยา และเติม  $e^-$

3 ดุลอะตอมที่ไม่ใช่ H, O ในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา

4 ดุลอะตอม H และ O

### สารละลายเบส

2.1) ดุลประจุด้วยการเติม  $\text{OH}^-$  (ประจุทั้งสองด้านต้องเท่ากัน)

2.2) ดุลจำนวนอะตอม O ด้วยการเติม  $\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับจำนวนอะตอมของ O ที่ขาด

5 ทำจำนวน  $e^-$  ทั้งสองปฏิกิริยาให้เท่ากันโดยคูณไขว้

6 รวมครึ่งปฏิกิริยา

7 ตรวจสอบจำนวนอะตอมและประจุ

# แนวทางการดุลสมการรีดอกซ์โดยวิธีครึ่งปฏิกิริยา

1 เขียนสมการในรูปสมการไอออน

2 แยกสมการเป็นครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน

3 ดุลอะตอมที่ไม่ใช่ H, O ในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา

4 ดุลอะตอม H และ O

5 ดุลประจุ โดยเติม  $e^-$  แต่ละครึ่งปฏิกิริยา

6 ทำจำนวน  $e^-$  ทั้งสองปฏิกิริยาให้เท่ากันโดยคูณไขว้

7 รวมครึ่งปฏิกิริยา

8 ตรวจสอบจำนวนอะตอมและประจุ

- กำหนดเลขออกซิเดชันของแต่ละอะตอม
- เขียนครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน

- สารละลายกรด
  - 1.1) ดุลจำนวนอะตอม O ด้วยการเติม  $H_2O$  ข้างที่ขาด O ให้เติม  $H_2O$  เท่ากับจำนวนอะตอมของ O ที่ขาด
  - 1.2) ดุลจำนวนอะตอม H ด้วยการเติม  $H^+$  ข้างใดขาด H ให้เติม  $H^+$  เท่ากับจำนวนอะตอมของ H ที่ขาด

- สารละลายเบส
  - 1.3) เติม  $OH^-$  ทั้งสองด้าน โดยจำนวน  $OH^-$  ที่เติมเท่ากับจำนวน  $H^+$  รวม  $H^+$  กับ  $OH^-$  ในด้านเดียวกันเข้าด้วยกันเป็น  $H_2O$

# ตัวอย่าง $\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$ (สารละลายกรด)

1 เขียนสมการในรูปสมการไอออน

2 แยกสมการเป็นครึ่งปฏิกิริยา

3 ดุลอะตอมที่ไม่ใช่ H, O ในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา

4 ดุลอะตอม H และ O

▪ สารละลายกรด

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  $\text{H}^+$

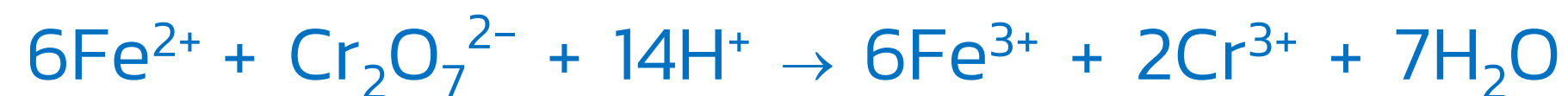
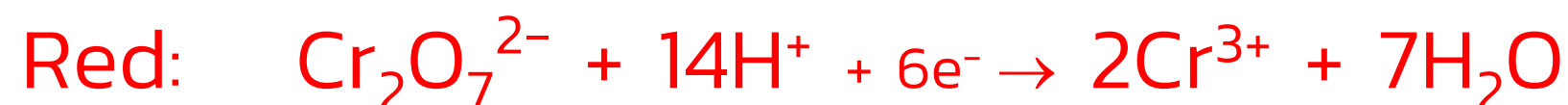
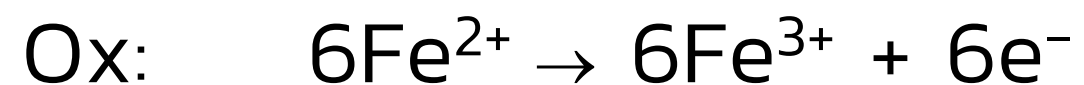
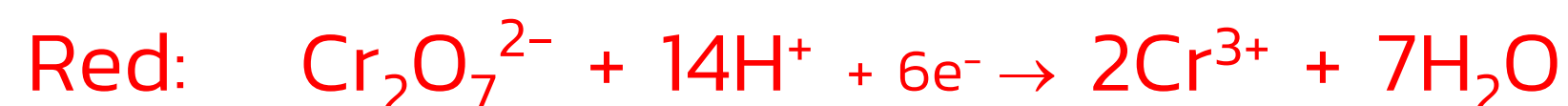
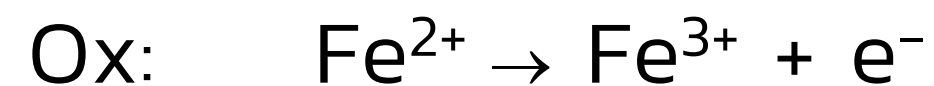
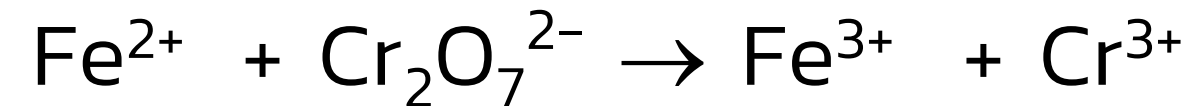
- ข้างใดขาด H ให้เติม  $\text{H}^+$  เท่ากับจำนวนอะตอมของ H ที่ขาด

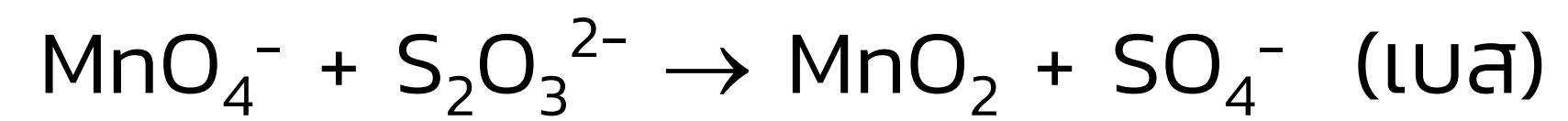
5 ดุลประจุ โดยเติม  $e^-$  แต่ละครึ่งปฏิกิริยา

6 ทำจำนวน  $e^-$  ทั้งสองปฏิกิริยาให้เท่ากันโดยคูณไขว้

7 รวมครึ่งปฏิกิริยา

8 ตรวจสอบจำนวนอะตอมและประจุ





# เซลล์เคมีไฟฟ้า

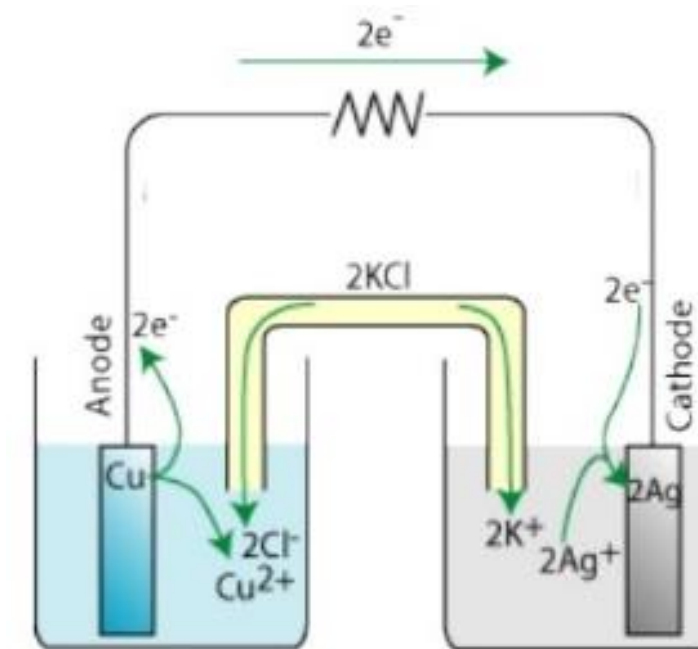
Electrochemical cell

“  
อุปกรณ์ที่ต่อครบวงจรเพื่อ  
แสดงให้เห็นว่าภายในเซลล์  
มีการให้และรับอิเล็กตรอน  
”

## เซลล์เคมี (Chemical cell)

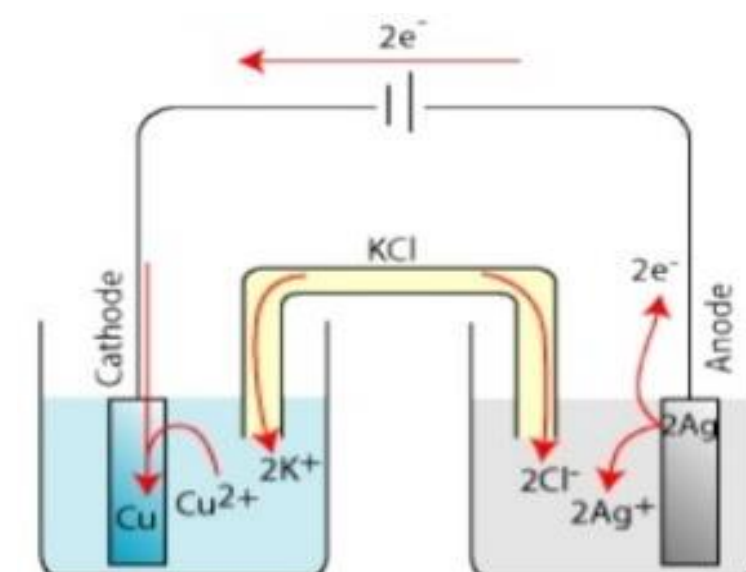
เซลล์เคมีไฟฟ้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าเกิดจากการทำปฏิกิริยาสารภายในเซลล์

- เซลล์กัลวานิก (Galvanic)
- เซลล์ความเข้มข้น (Concentration)



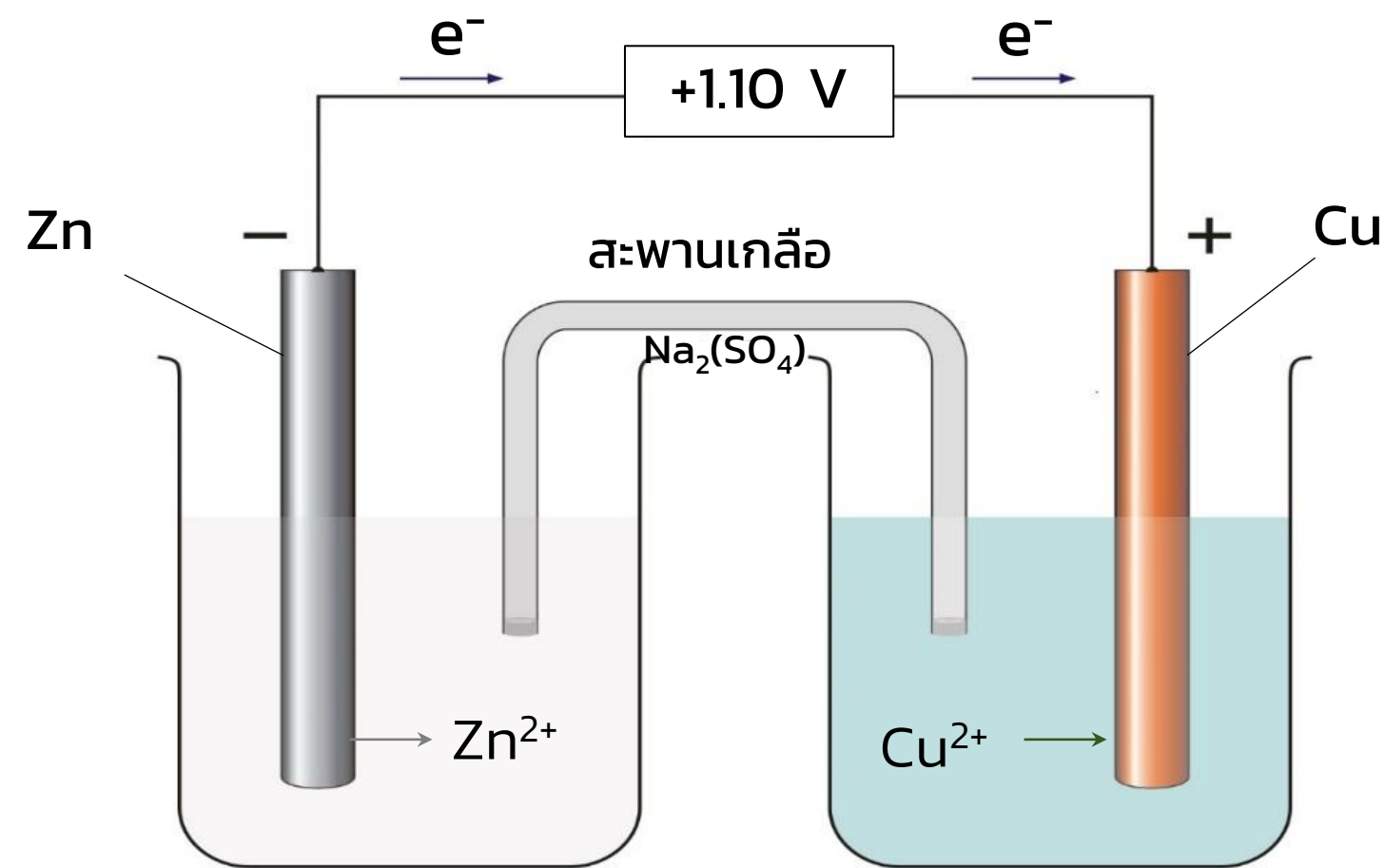
## เซลล์อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic cell)

เซลล์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานเคมี ซึ่งต้องผ่านกระแสไฟฟ้าภายนอกเข้าไปในเซลล์เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี



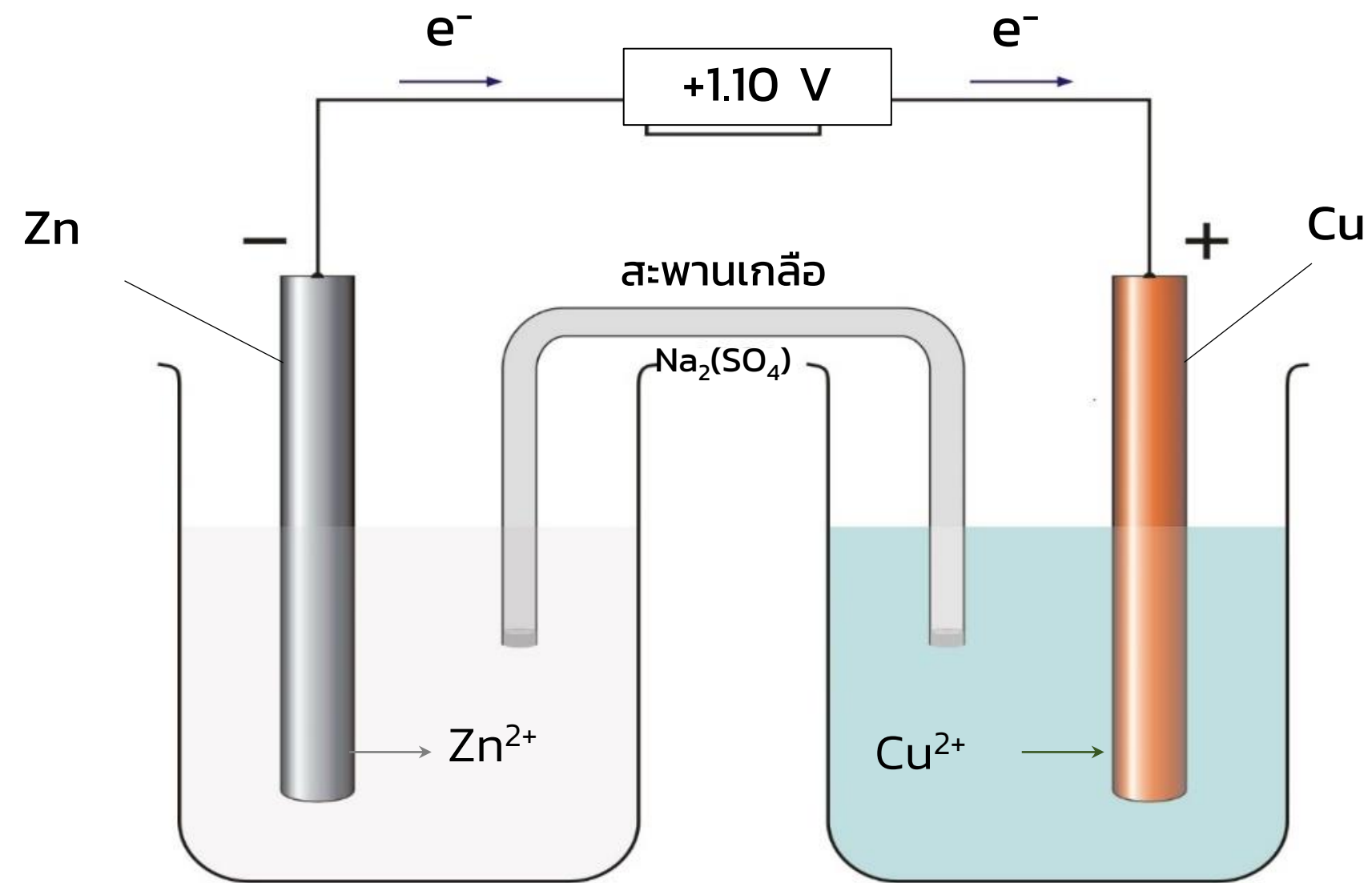


# เซลล์กัลวานิก



- เซลล์เคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ เชื่อมต่อครึ่งเซลล์ด้วยสะพานเกลือ (salt bridge)
- มีขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วจุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์
- ขั้วแอโนด (anode) ขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
- ขั้วแคโทด (cathode) ขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน
- อิเล็กตรอนถ่ายโอนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด เกิดกระแสไฟฟ้าผ่านโวลต์มิเตอร์

# Voltaic Cells I: The Copper-Zinc Cell

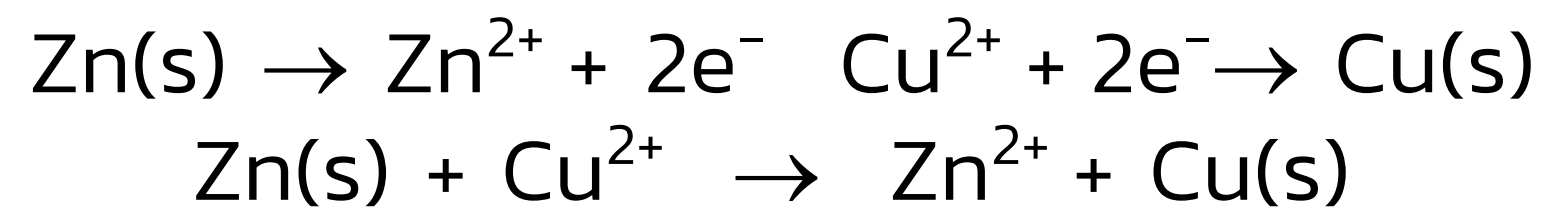


ครึ่งเซลล์  
ขั้วไฟฟ้า

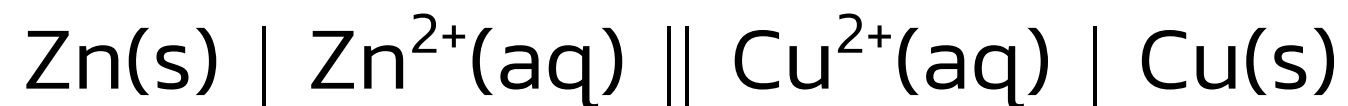
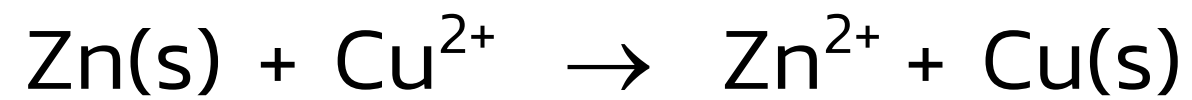
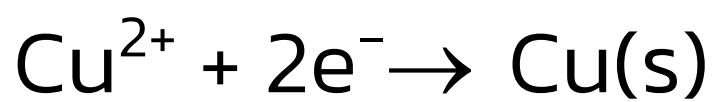
ครึ่งปฏิกิริยา  
ปฏิกิริยารีดอกซ์

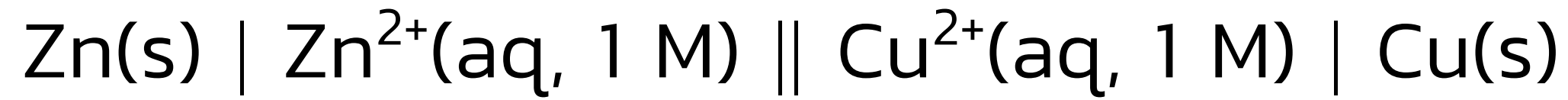
แผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้า

ออกซิเดชัน  
แอโนด



รีดักชัน  
แคโทด





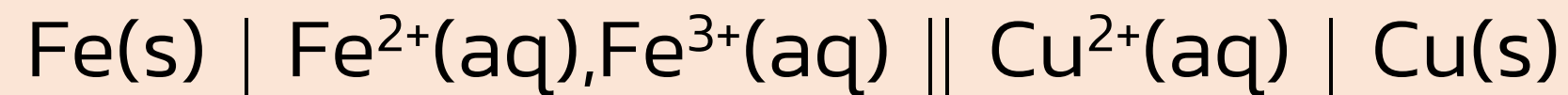
เครื่องเซลล์ออกซิเดชัน ●  
 เขียนขั้วแอโนดไว้ทางซ้าย ●  
 คั่นด้วยขีดหนึ่งขีด (|) ตามด้วยไอออนในสารละลาย

สะพานเกลือ

● เครื่องเซลล์รีดักชัน  
 ● เขียนไอออนในสารละลายซ้าย  
 คั่นด้วยขีดหนึ่งขีด (|) ตามด้วยขั้วแคโทด

ความเข้มข้นสารละลาย เขียนในวงเล็บเดียวกับสถานะสารละลาย

กรณีมีไอออนในสารละลายมากกว่า 1 ชนิด เขียนไอออนทั้งสองคั่นด้วยเครื่องหมายจุลภาค (,)



กรณีมีความดันแก๊ส เขียนความดันในวงเล็บหลังแก๊ส



เครื่องเซลล์ที่ประกอบด้วยขั้วโลหะกับแก๊ส เขียนขีดคั่น (|) ระหว่างขั้วโลหะกับแก๊ส



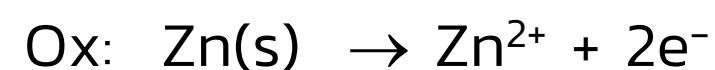
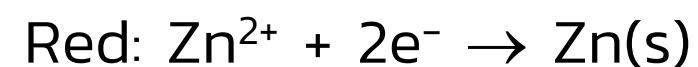
ขั้วไฟฟ้า

Electrode

ขั้วที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา  
(active electrode)

ขั้วไฟฟ้าที่มีส่วนในการเกิด  
ปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน

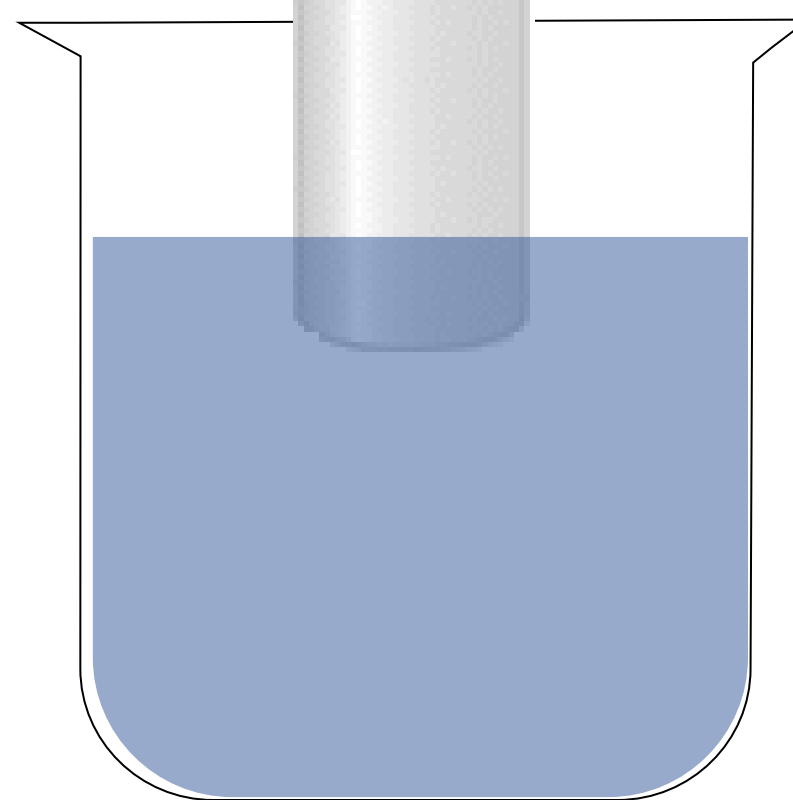
ขั้วโลหะ Zn จุ่มในสารละลายเกลือ  
ของสังกะสี



ขั้วที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา  
(inert electrode)

ขั้วไฟฟ้าที่ทำหน้าที่เพียงให้อิเล็กตรอน  
ไหลผ่านเท่านั้น โดยไม่มีส่วนร่วมใดๆ  
ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับไอออนใน  
สารละลาย

ขั้ว Pt จุ่มในสารละลายที่  
ประกอบด้วย  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{Fe}^{2+}$



# ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน (Standard Hydrogen Electrode, SHE)

ขั้วแก๊สที่ครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนประกอบด้วย

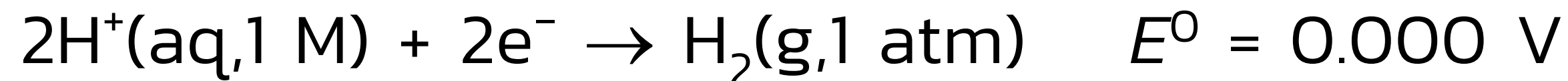
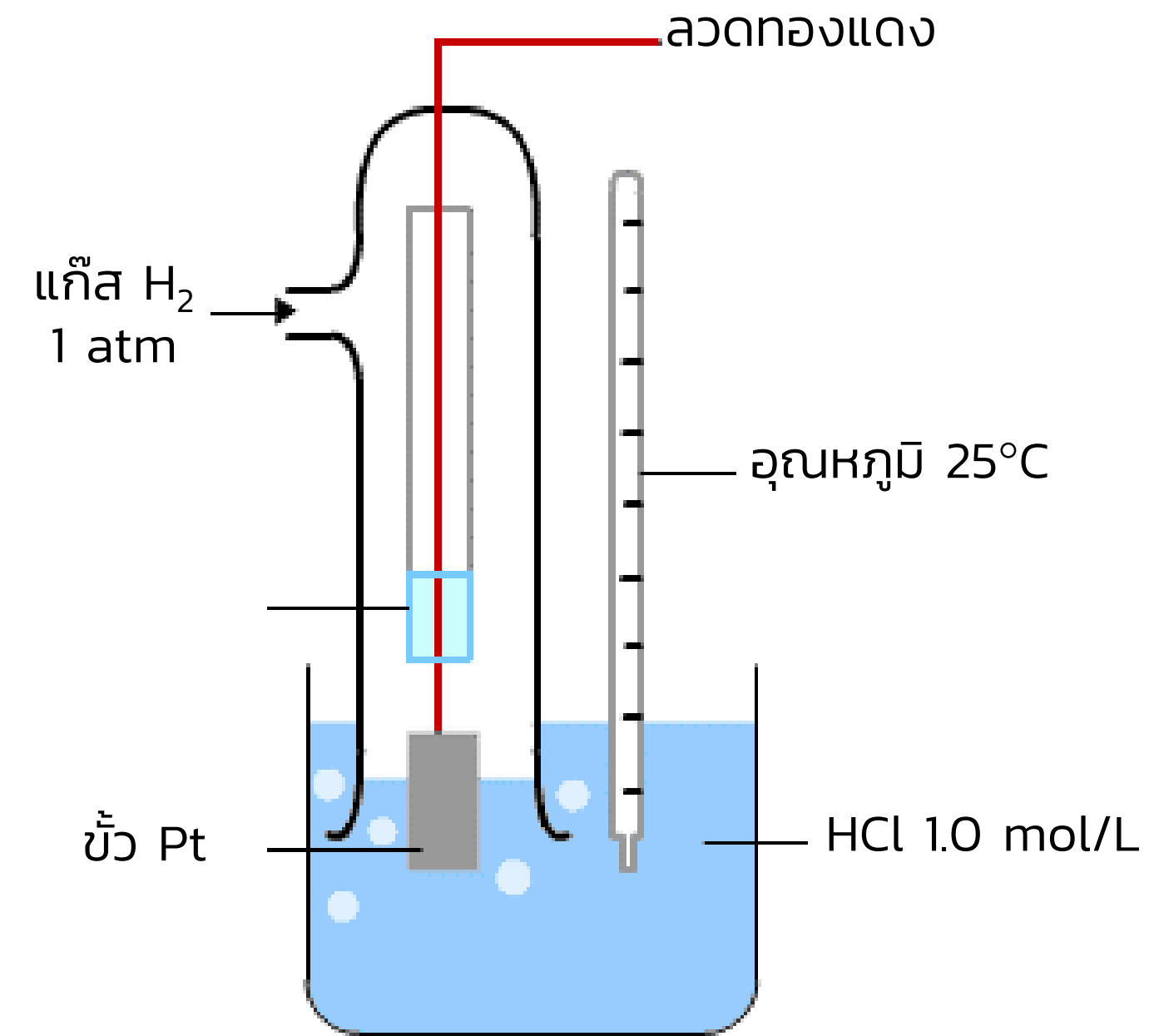
- ขั้วโลหะเฉื่อย : Pt
- สารละลาย HCl (1.0 mol/L)
- แก๊สไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>)

โดยผ่าน H<sub>2</sub> ในสารละลาย HCl

ภายใต้สภาวะมาตรฐาน (1 atm, 25°C)

ค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ไฮโดรเจน เท่ากับ  
0.000 V

ใช้สัญลักษณ์  $E^0$  แทนศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน



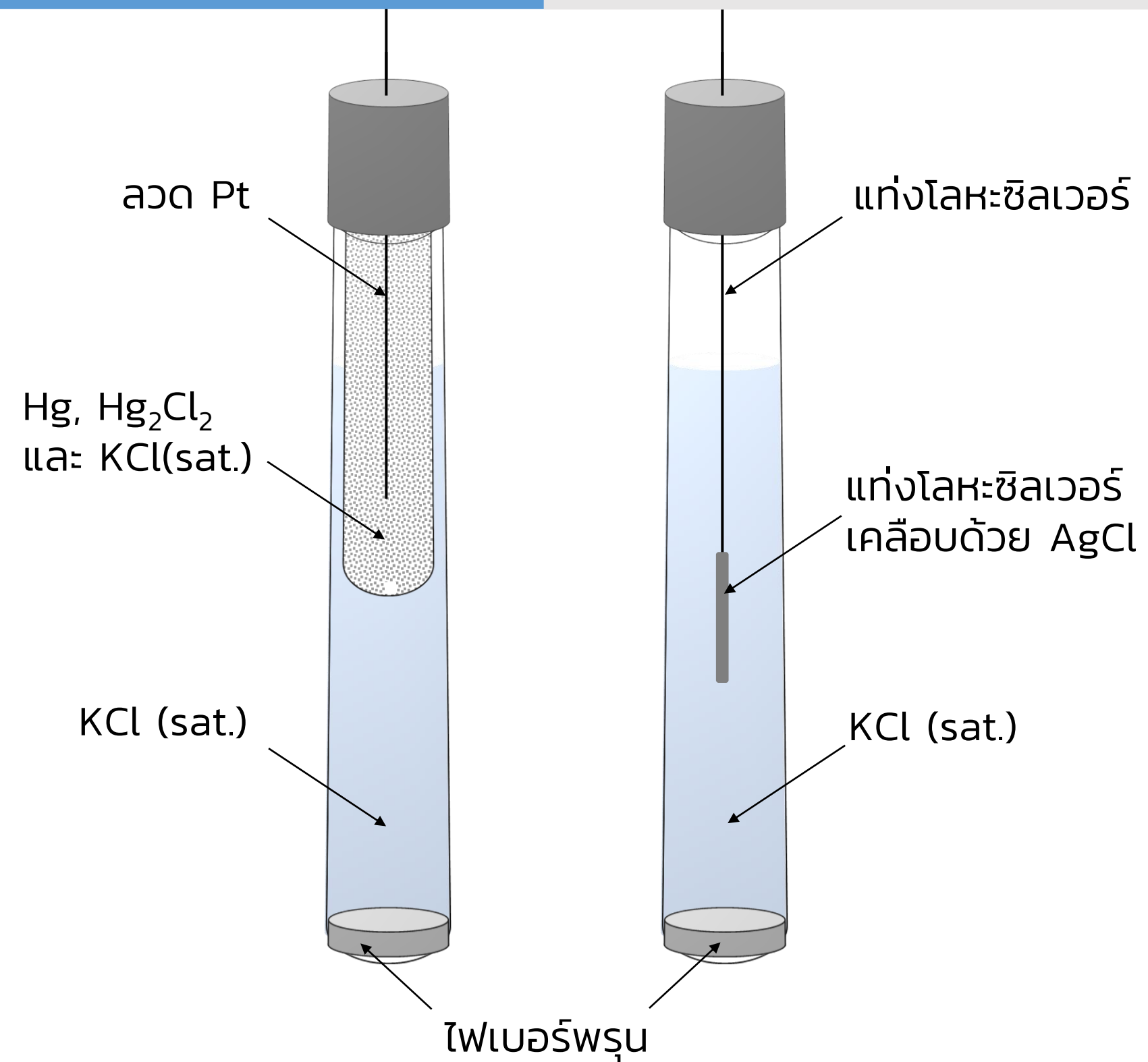
**การเตรียม SHE ค่อนข้างยุ่งยาก จึงนิยมใช้**

ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิ่มตัว (saturated calomel electrode; SCE)

ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl)

# ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิมตัว (SCE)

# ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl)



วัดศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐานที่ 25°C

$$E^0 = 0.241$$

$$E^0 = 0.222 \text{ V}$$

## ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า (Cell Potential)

- แรงเคลื่อนไฟฟ้า (emf) ที่เกิดขึ้นในเซลล์กัลวานิก เนื่องจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างครึ่งเซลล์ออกซิเดชันและรีดักชัน
- เป็นค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าทั้งสองเซลล์ออกซิเดชันและรีดักชัน
- อิเล็กตรอนไหลจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด เนื่องจากพลังงานศักย์ของขั้วแอโนดมีค่าสูงกว่าขั้วแคโทด
- ค่า emf ของเซลล์เขียนแทนด้วย  $E^0_{\text{cell}}$

$E^0_{\text{cell}}$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ที่อยู่ในภาวะมาตรฐาน

ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ในสารละลายที่ความเข้มข้นของไอออนเท่ากับ 1 mol/L ที่อุณหภูมิ 25°C (ถ้าสารมีสถานะเป็นแก๊ส กำหนดให้ความดันเท่ากับ 1 atm)

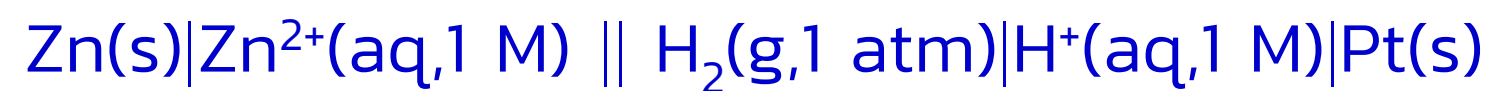
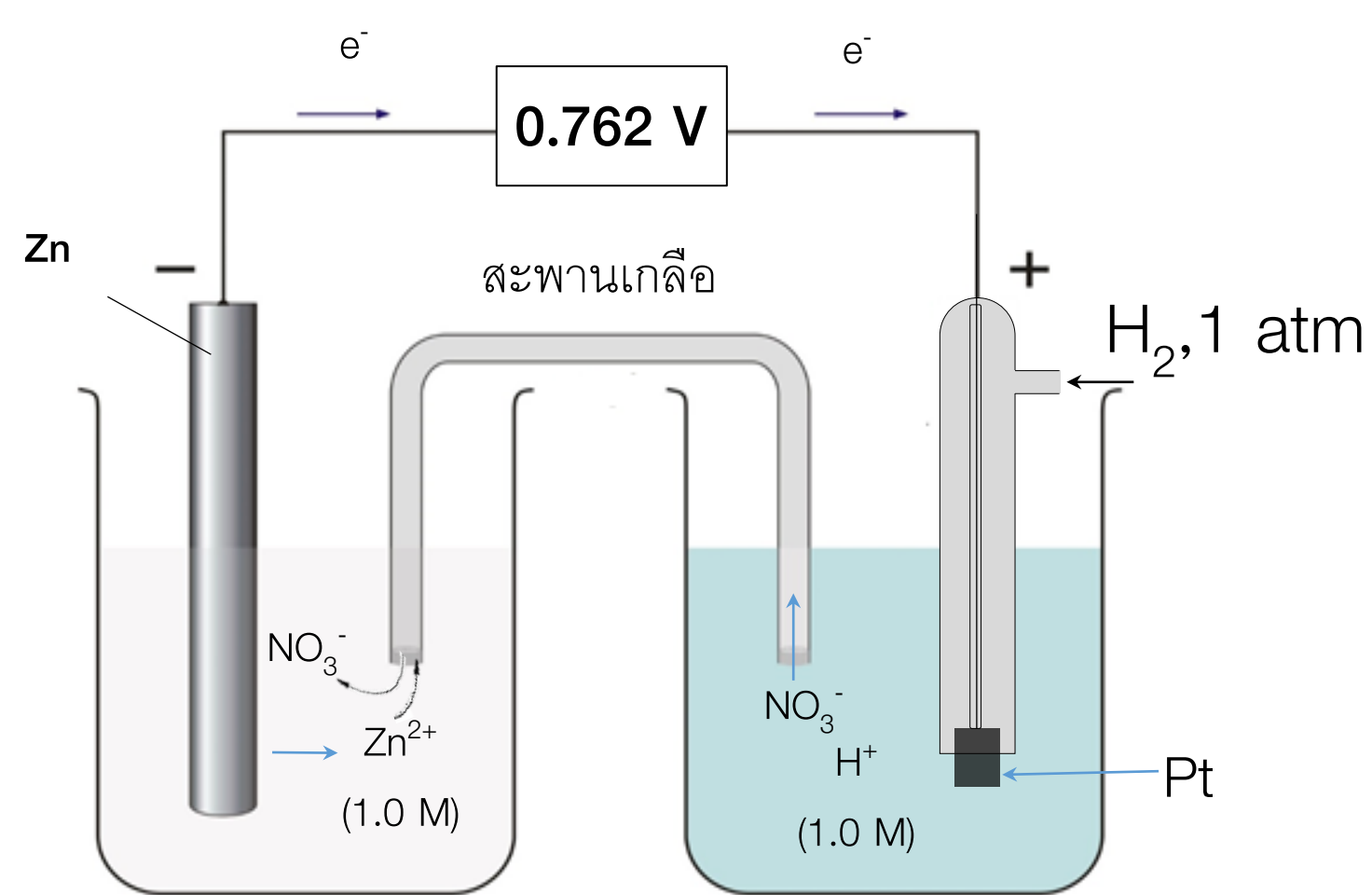
### การคำนวณหาศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์

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



# ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์เคมีไฟฟ้า

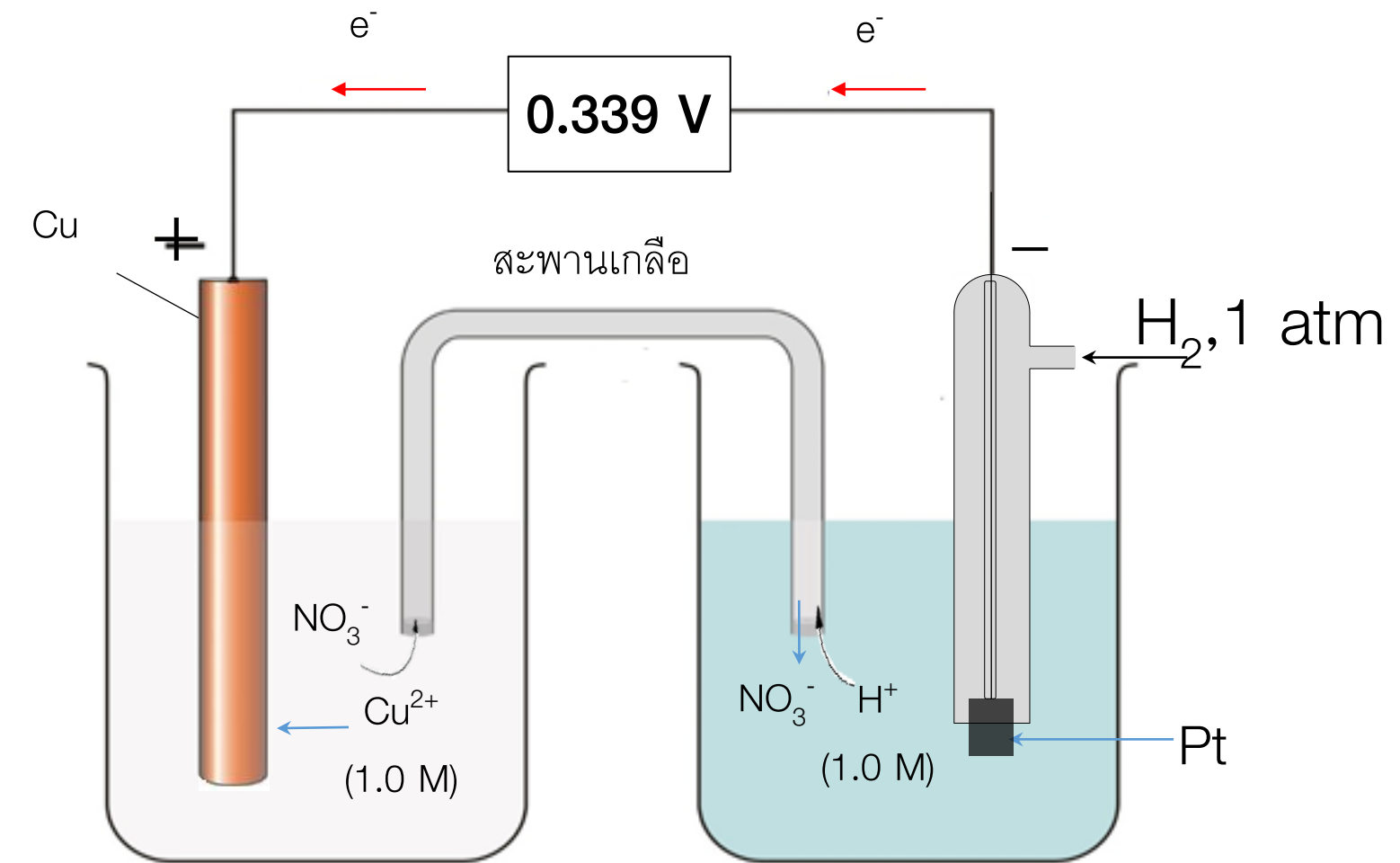
การหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใด ๆ ทำได้โดยนำขั้วไฟฟ้านั้นต่อกับ SHE



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

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

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



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

$$0.339 = E^{\circ}_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - 0.00$$

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

## ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน ( $E^{\circ}_{\text{red}}$ )



### ค่าที่แสดงความสามารถในการรับอิเล็กตรอนของครึ่งเซลล์ โดยเทียบกับ SHE เขียนแทนด้วย $E^{\circ}_{\text{red}}$ หรือ $E^{\circ}$

- ค่า  $E^{\circ}$  เป็นค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยารีดักชัน ( $E^{\circ}_{\text{red}}$ )
- เมื่อกลับทิศทางของปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน ค่า  $E^{\circ}$  จะมีเครื่องหมายตรงข้าม
- ค่า  $E^{\circ}$  ไม่เปลี่ยน เมื่อเลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลในสมการเปลี่ยน
- ค่า  $E^{\circ}$  เป็นบวกมาก เป็นตัวออกซิไดซ์ดีกว่า  $\text{H}^+$
- ค่า  $E^{\circ}$  เป็นลบมาก เป็นตัวรีดิวซ์ดีกว่า  $\text{H}^+$
- ปฏิกิริยาที่มีค่า  $E^{\circ}_{\text{cell}}$  เป็นบวก แสดงว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นได้เอง
- ปฏิกิริยาที่มีค่า  $E^{\circ}_{\text{cell}}$  เป็นลบ แสดงว่าปฏิกิริยาเกิดเองไม่ได้ (เกิดได้เองในทิศทางตรงข้าม)



# ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน ( $E^\circ$ ) ที่ 25°C

- $E^\circ$  มีค่าสูงขึ้น ความสามารถในการออกซิไดส์มีมากขึ้น (เกิดรีดักชันดี)
- $E^\circ$  มีค่าลดลง ความสามารถในการรีดิวซ์มีมากขึ้น (เกิดออกซิเดชันดี)
- ถ้ากลับสมการ ค่า  $E^\circ$  จะเท่าเดิม แต่เครื่องหมายตรงกันข้าม
- ค่า  $E^\circ$  ยิ่งมาก แสดงว่าสารนั้นยิ่งรับอิเล็กตรอนได้ดีกว่า  $H^+$
- ค่า  $E^\circ$  ยิ่งต่ำ แสดงว่าสารนั้นยิ่งให้อิเล็กตรอนได้ดี
- หากไม่ได้ระบุว่าเป็น  $E^\circ_{red}$  หรือ  $E^\circ_{ox}$  ให้ถือว่าเป็น  $E^\circ_{red}$

ตัวออกซิไดส์ที่แรง	ปฏิกิริยารีดักชัน	$E^\circ$ (V)	ตัวรีดิวซ์ที่อ่อน
	$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.890	
	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^s$	+1.989	
	$Co^{2+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+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	
	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000	
	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	-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	
	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	-2.868	
	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-2.936	
	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3.040	
ตัวออกซิไดส์ที่อ่อน			ตัวรีดิวซ์ที่แรง

View  $E^\circ_{red}$

# ประโยชน์ของค่า $E^0$

- ใช้เปรียบเทียบการเป็นตัวรีดิวซ์ (ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน) และตัวออกซิไดส์ (ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน)
  - สารที่มี  $E^0$  ต่ำกว่าเป็นตัวรีดิวซ์ได้ดีกว่าสารที่มี  $E^0$  สูงกว่า
  - สารที่มี  $E^0$  สูงกว่าเป็นตัวออกซิไดส์ได้ดีกว่าสารที่มี  $E^0$  ต่ำกว่า

$\text{Ag}^+$  มี  $E^0 = 0.7993 \text{ V}$   
 $\text{Zn}^{2+}$  มี  $E^0 = -0.762 \text{ V}$

Zn เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่า Ag  
Ag เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่า Zn

- ใช้คำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์และครึ่งเซลล์

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

- ค่า  $E^0_{\text{cell}}$  ใช้ทำนายการเกิดได้เองของปฏิกิริยา

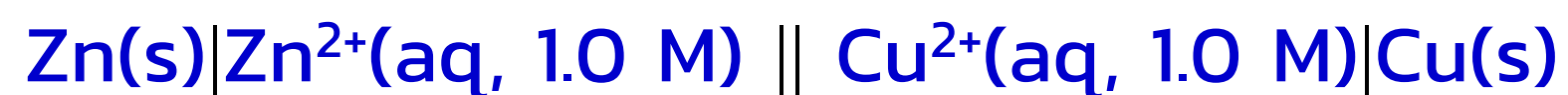
$E^0_{\text{cell}} > 0$  ปฏิกิริยาเกิดได้เอง

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

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

E

จงหาค่า  $E^0_{\text{cell}}$  เมื่อนำครึ่งเซลล์ของ  
แผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้า



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

$$\begin{aligned} E^0_{\text{cell}} &= 0.339 - (-0.762) \\ &= 0.339 + 0.762 \\ &= 1.10 \text{ V} \end{aligned}$$

E

จงหาค่า  $E^0_{\text{cell}}$  เมื่อนำครึ่งเซลล์ของ  
 $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}$  ต่อเข้ากับ  $\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}$



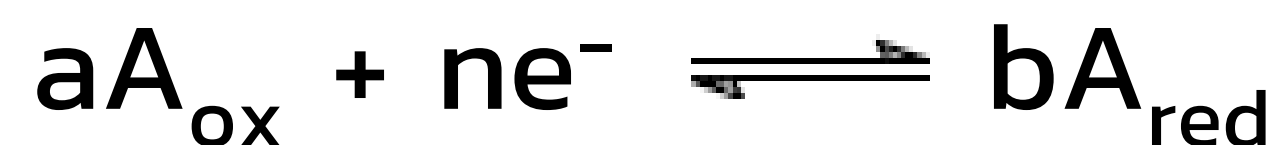
$$E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}$$

$$\begin{aligned} E^0_{\text{cell}} &= (-0.236) - (-0.44) \\ &= -0.236 + 0.44 \\ &= 0.20 \text{ V} \end{aligned}$$



## สมการเนิร์นสต์

Walther Hermann Nernst  
Noble Price in Chemistry, 1920



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{ox}}]^a}{[A_{\text{red}}]^b}$$

$E$  = ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า (V)

$E^0$  = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (V)

$R$  = ค่าคงที่ของแก๊ส ( $8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

$n$  = จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

$F$  = เลขฟาราเดย์ ( $96,493$  คูลอมบ์)

ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  ( $298 \text{ K}$ )

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

ศักย์ไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ ตัวรีดิวซ์ และผลิตภัณฑ์ และ ค่า pH ของสารละลาย



$$E = E^0 + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

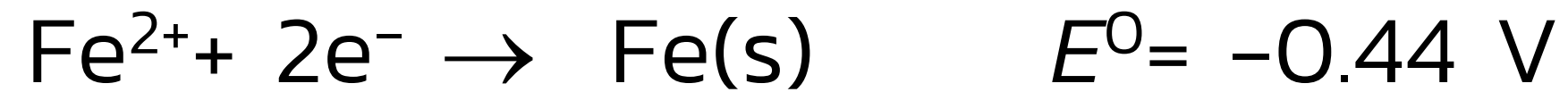


$$E = E^0 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]}$$



$$E = E^0 + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

- จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ที่ 25°C



จากแผนภาพเซลล์ไฟฟ้า เขียนปฏิกิริยารีดอกซ์



เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายไม่เท่ากับ 1.00 mol/L  
ต้องหาศักย์ไฟฟ้าของแต่ละขั้วจากสมการเนินสต์



$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[A_{ox}]^a}{[A_{red}]^b}$$

• ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแอโนด

ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทด

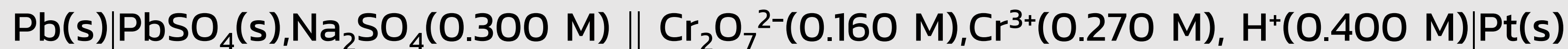
$$\begin{aligned} E_{Fe} &= E^0 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe]} \textcircled{1} \\ &= -0.440 + \frac{0.0592}{2} \log(0.300) \\ &= -0.445 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{Sn} &= E^0 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn]} \textcircled{1} \\ &= -0.136 + \frac{0.0592}{2} \log(0.500) \\ &= -0.145 \text{ V} \end{aligned}$$

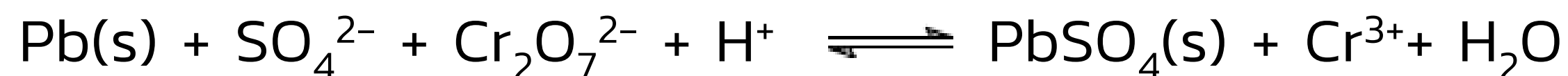
ความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้านี้

$$\begin{aligned} E_{cell} &= E_{cathode} - E_{anode} \\ &= -0.145 - (-0.445) \\ &= 0.310 \text{ V} \end{aligned}$$

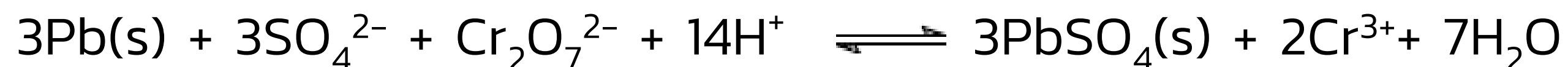
## จากแผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้า จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ที่ 25°C



เขียนปฏิกิริยารีดอกซ์



ดุลสมการรีดอกซ์



สมการเนิร์นสต์

$$\begin{aligned} E_{\text{Cell}} &= E^0 + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^3 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= (E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0) + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^3 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= (1.36 - (-0.355)) + \frac{0.0592}{6} \log \frac{(0.300)^3 (0.160) (0.400)^{14}}{(0.270)^2} \\ &= 1.65 \text{ V} \end{aligned}$$

# #กิจกรรม work@class

## แบ่งกลุ่มทำกิจกรรม 5.1

มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่ม  
ระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการ  
ร่วมแสดงความคิดเห็น

ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา

- 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง
- 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง
- 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง

โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย