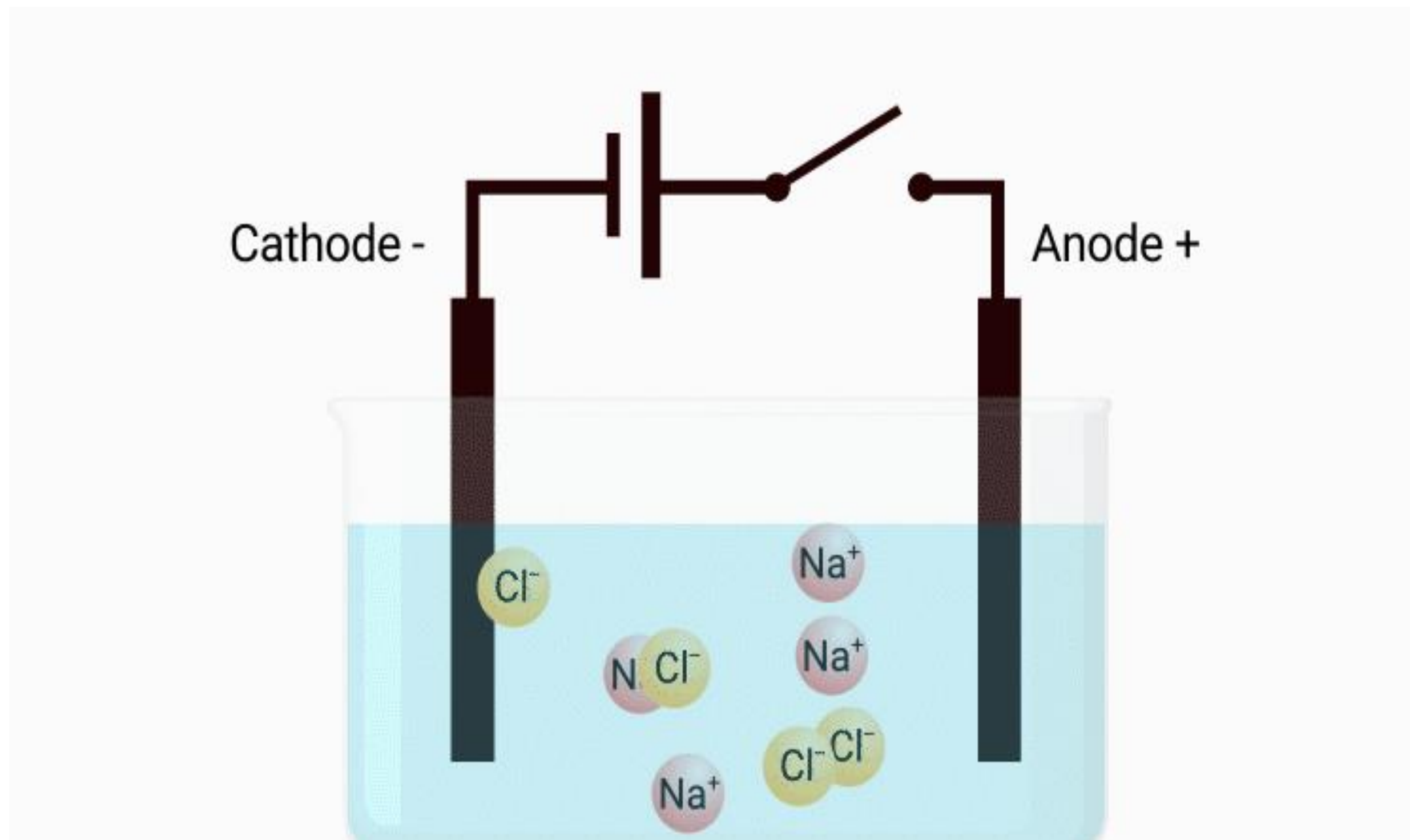




เคมีไฟฟ้า

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ



Chemographics



woravith



woravith.c@rmutp.ac.th



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

EP2 : เซลล์เคมีไฟฟ้า

เซลล์เคมีไฟฟ้า

- เซลล์กัลวานิก
- เซลล์อิเล็กโทรไลต์
- ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า
- ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน
- สมการเนินสต์

เซลล์เคมีไฟฟ้า

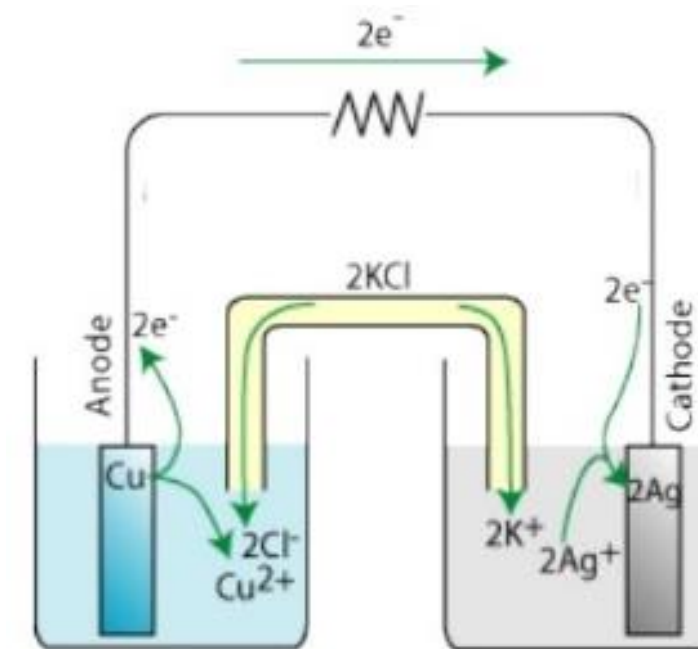
Electrochemical cell

“
อุปกรณ์ที่ต่อครบวงจรเพื่อ
แสดงให้เห็นว่าภายในเซลล์
มีการให้และรับอิเล็กตรอน
”

เซลล์เคมี (Chemical cell)

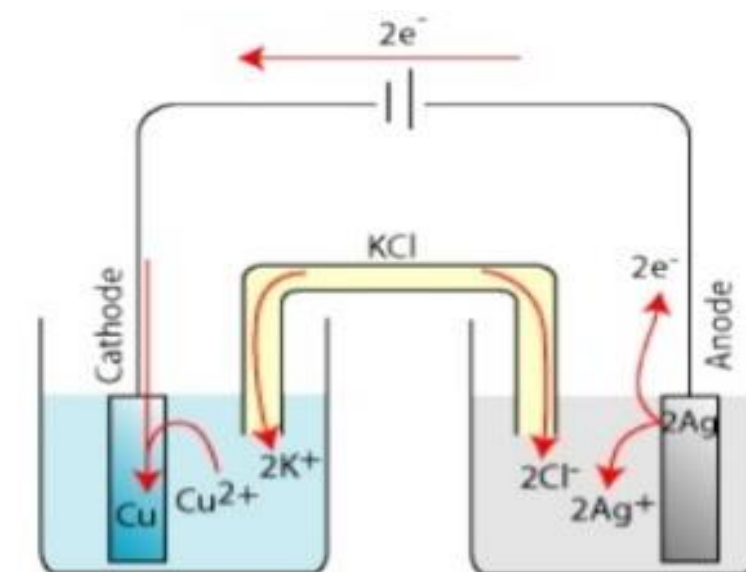
เซลล์เคมีไฟฟ้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าเกิดจากการทำปฏิกิริยาสารภายในเซลล์

- เซลล์กัลวานิก (Galvanic)
- เซลล์ความเข้มข้น (Concentration)

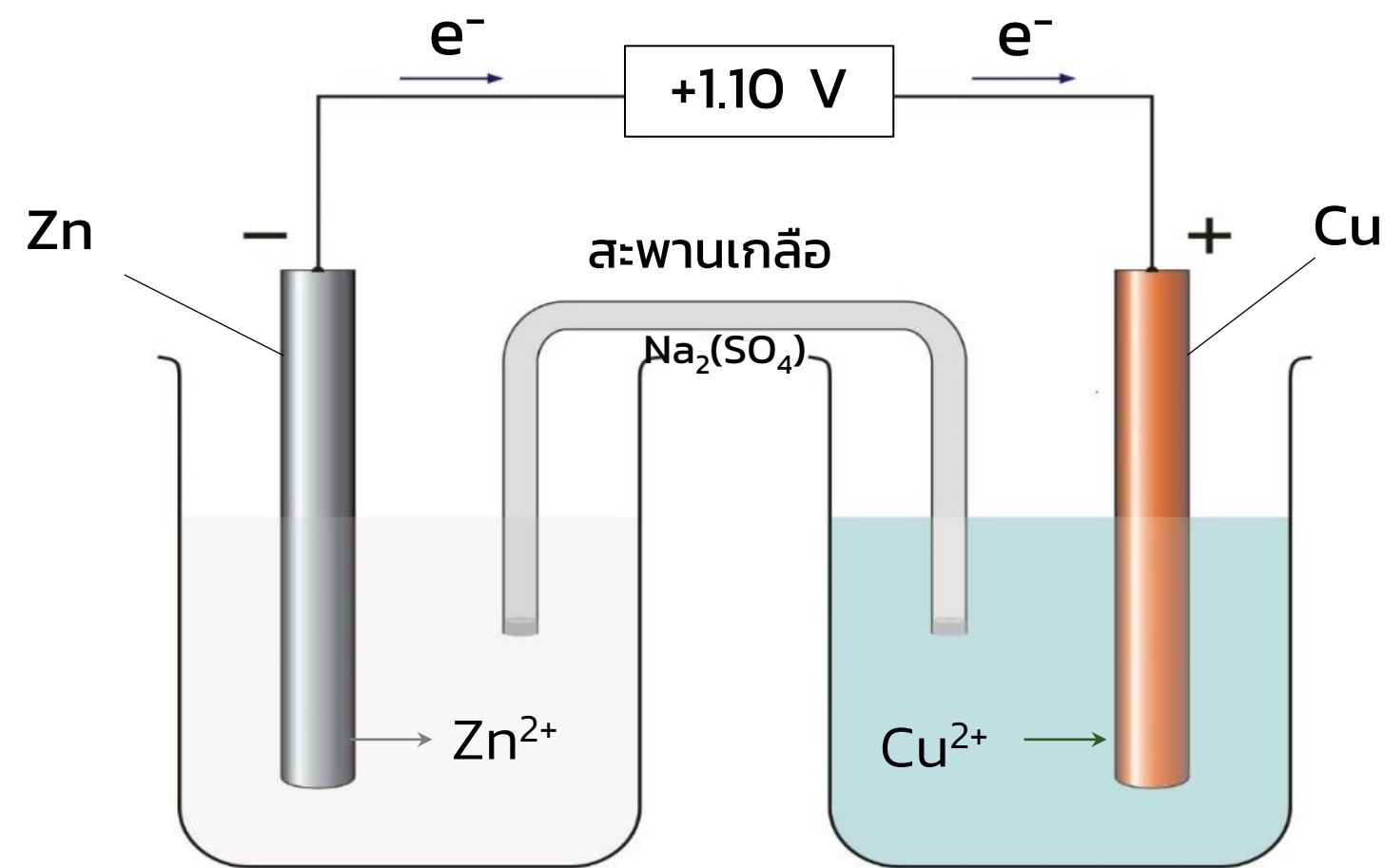


เซลล์อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic cell)

เซลล์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานเคมี ซึ่งต้องผ่านกระแสไฟฟ้าภายนอกเข้าไปในเซลล์เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี

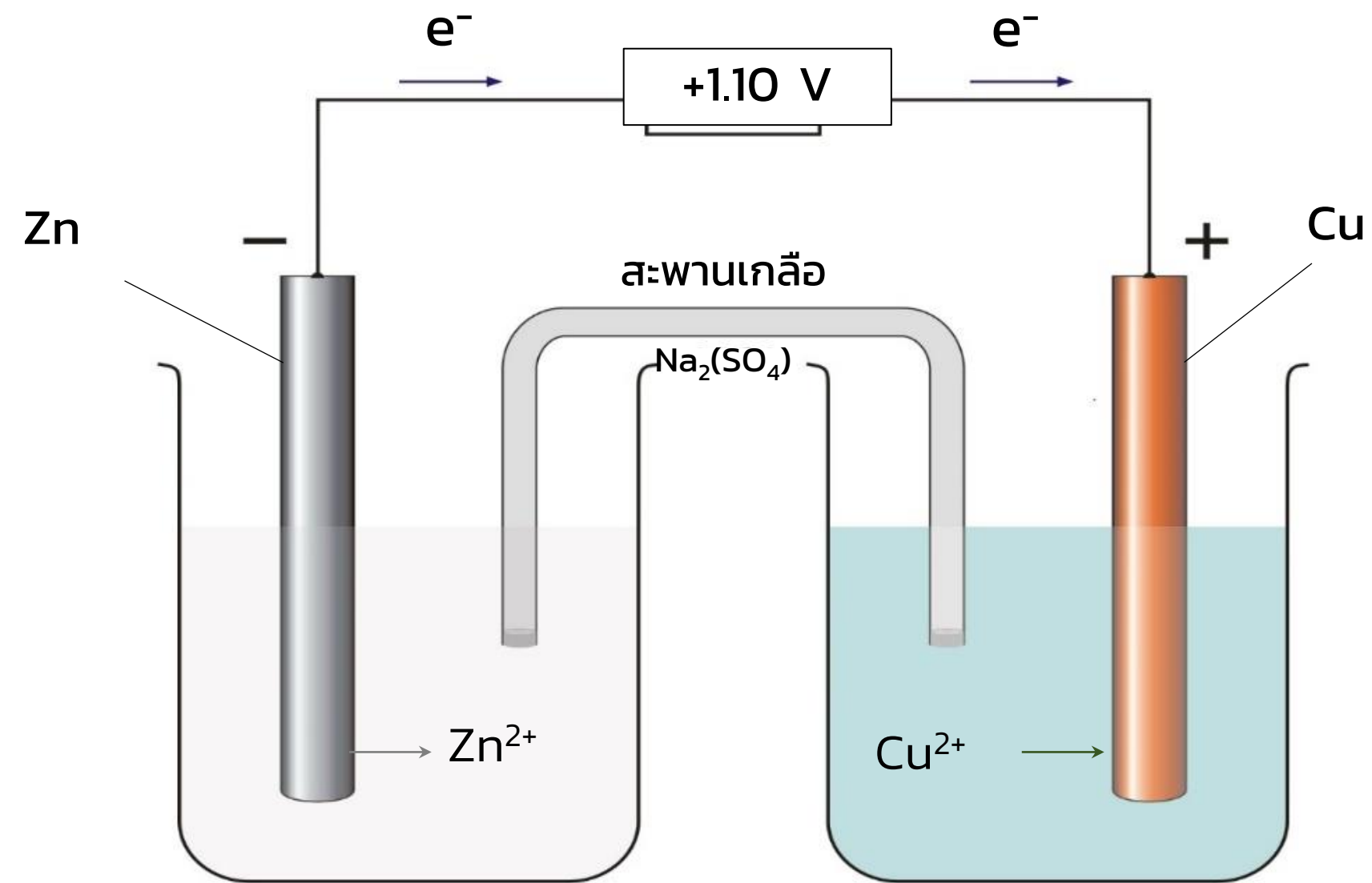


เซลล์กัลวานิก



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

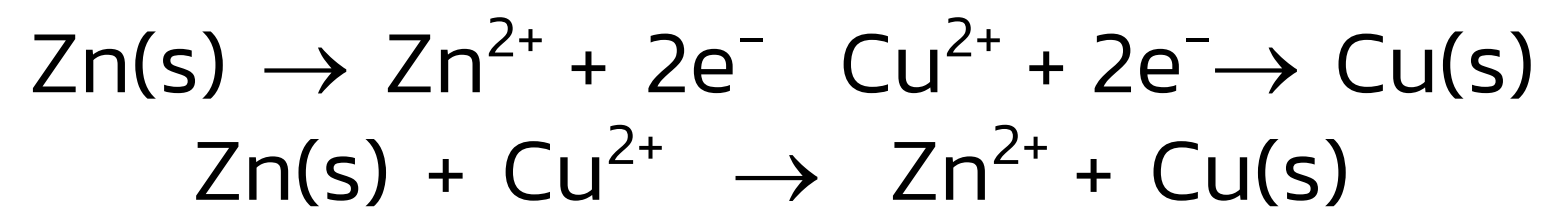
Voltaic Cells I: The Copper-Zinc Cell



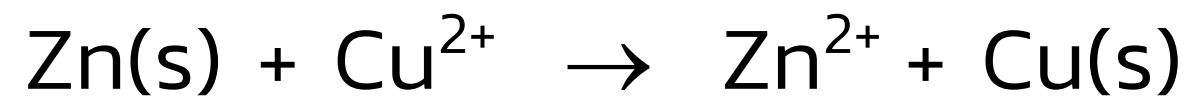
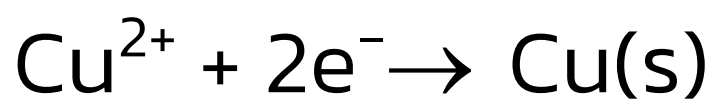
ครึ่งเซลล์
ขั้วไฟฟ้า

ครึ่งปฏิกิริยา
ปฏิกิริยารีดอกซ์

ออกซิเดชัน
แอโนด

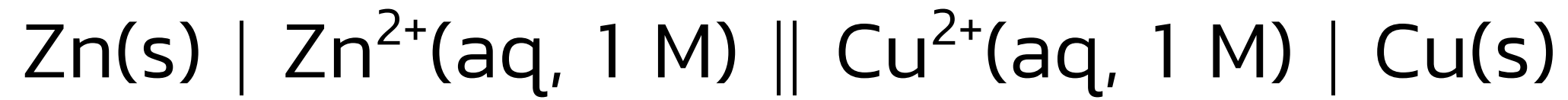


รีดักชัน
แคโทด



แผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้า





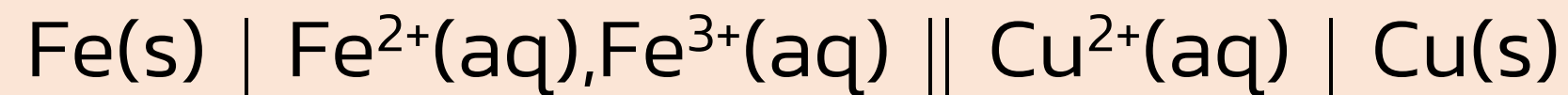
เครื่องเซลล์ออกซิเดชัน ●
 เขียนขั้วแอโนดไว้ทางซ้าย ●
 คั่นด้วยขีดหนึ่งขีด (|) ตามด้วยไอออนในสารละลาย

สะพานเกลือ

● เครื่องเซลล์รีดักชัน
 ● เขียนไอออนในสารละลายซ้าย
 คั่นด้วยขีดหนึ่งขีด (|) ตามด้วยขั้วแคโทด

ความเข้มข้นสารละลาย เขียนในวงเล็บเดียวกับสถานะสารละลาย

กรณีมีไอออนในสารละลายมากกว่า 1 ชนิด เขียนไอออนทั้งสองคั่นด้วยเครื่องหมายจุลภาค (,)



กรณีมีความดันแก๊ส เขียนความดันในวงเล็บหลังแก๊ส



เครื่องเซลล์ที่ประกอบด้วยขั้วโลหะกับแก๊ส เขียนขีดคั่น (|) ระหว่างขั้วโลหะกับแก๊ส



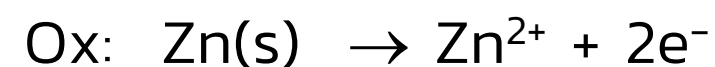
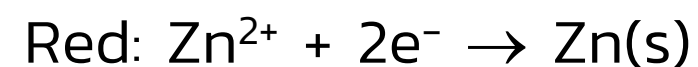
ขั้วไฟฟ้า

Electrode

ขั้วที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา
(active electrode)

ขั้วไฟฟ้าที่มีส่วนในการเกิด
ปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน

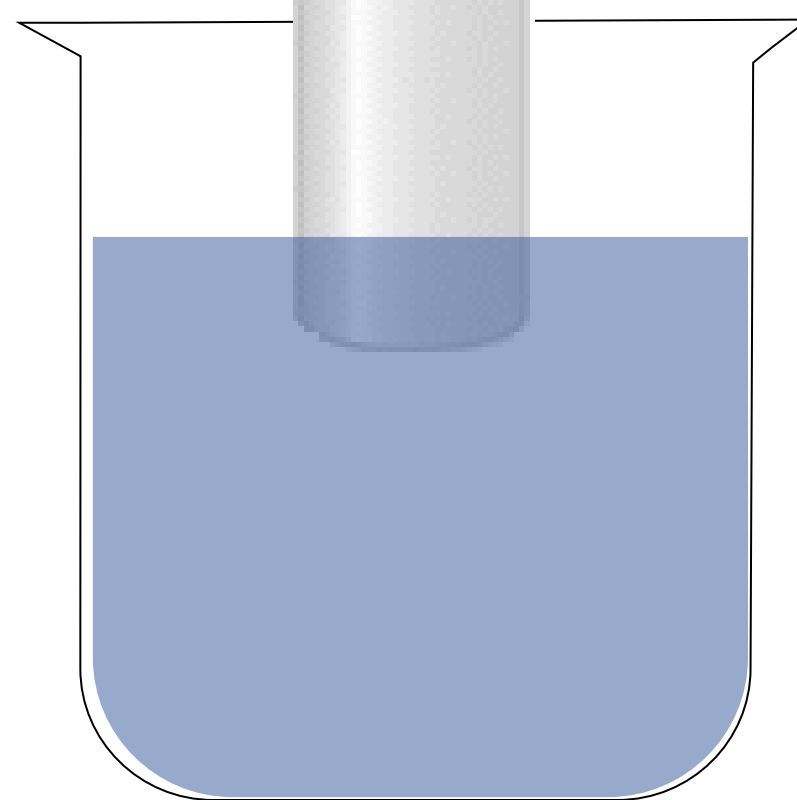
ขั้วโลหะ Zn จุ่มในสารละลายเกลือ
ของสังกะสี



ขั้วที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา
(inert electrode)

ขั้วไฟฟ้าที่ทำหน้าที่เพียงให้อิเล็กตรอน
ไหลผ่านเท่านั้น โดยไม่มีส่วนร่วมใดๆ
ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับไอออนใน
สารละลาย

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



ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน (Standard Hydrogen Electrode, SHE)

ขั้วแก๊สที่ครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนประกอบด้วย

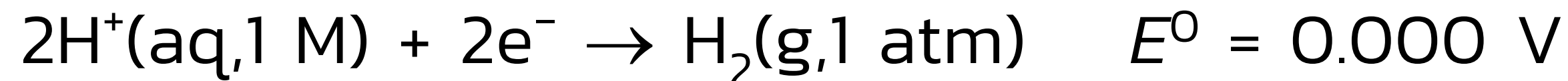
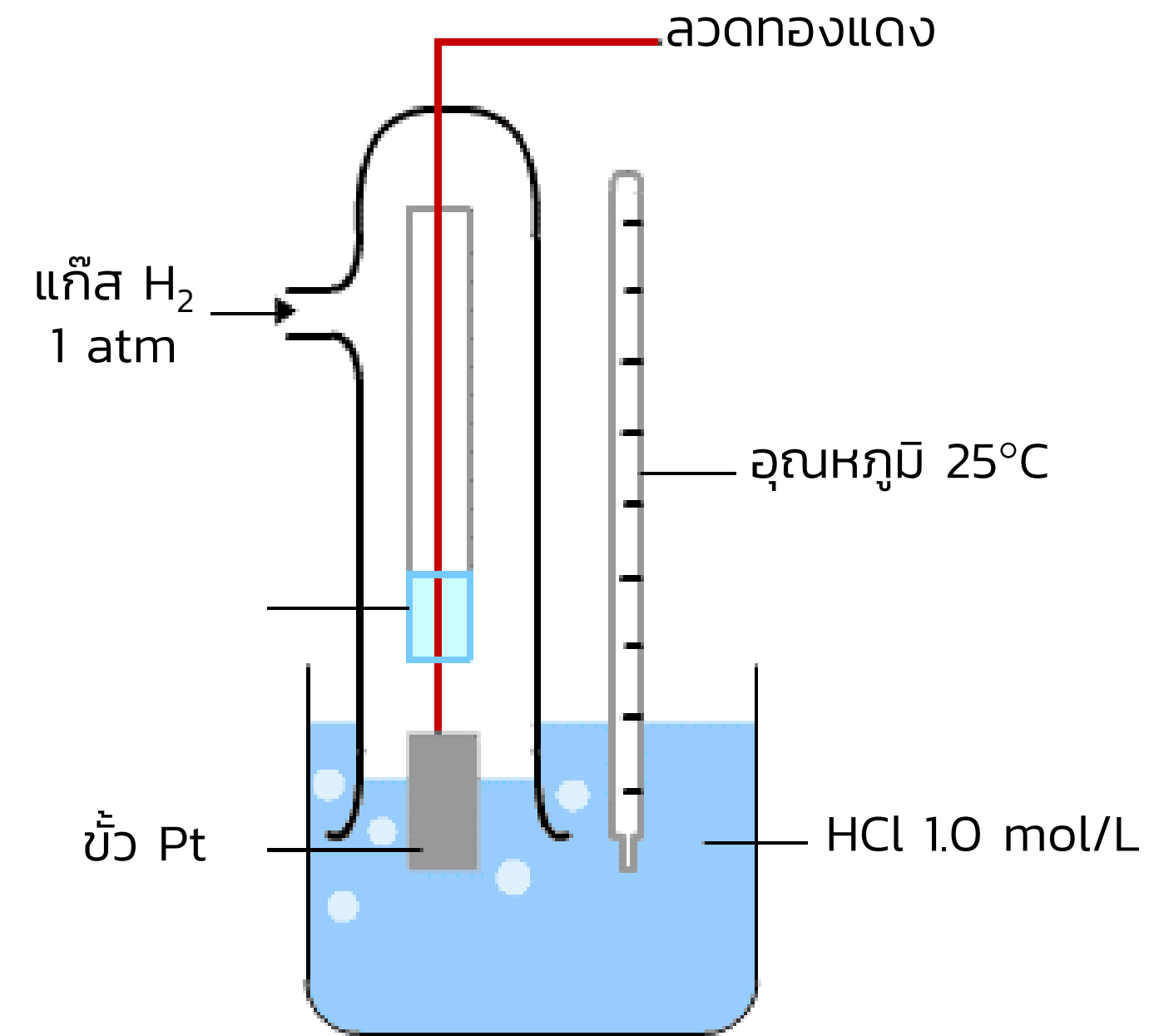
- ขั้วโลหะเฉื่อย : Pt
- สารละลาย HCl (1.0 mol/L)
- แก๊สไฮโดรเจน (H₂)

โดยผ่าน H₂ ในสารละลาย HCl

ภายใต้สภาวะมาตรฐาน (1 atm, 25°C)

ค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ไฮโดรเจน เท่ากับ
0.000 V

ใช้สัญลักษณ์ E^0 แทนศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน



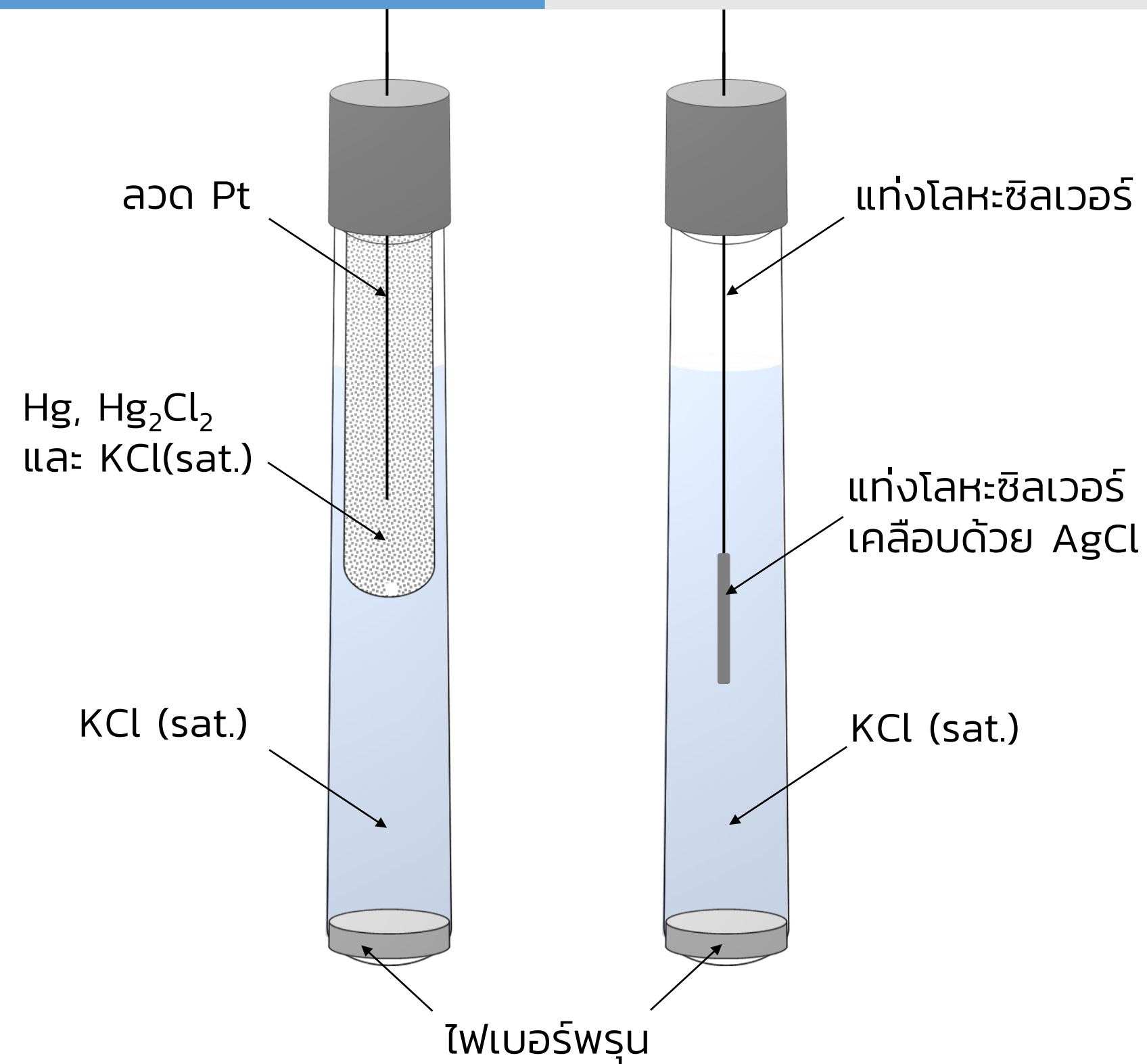
การเตรียม SHE ค่อนข้างยุ่งยาก จึงนิยมใช้

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_{cell}

E^0_{cell} คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ที่อยู่ในภาวะมาตรฐาน

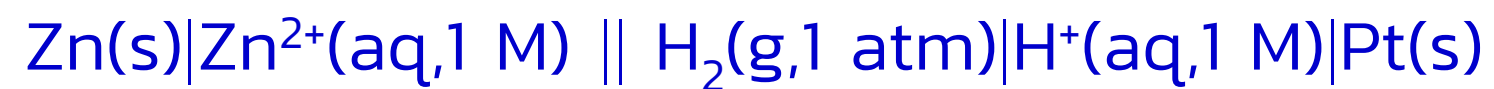
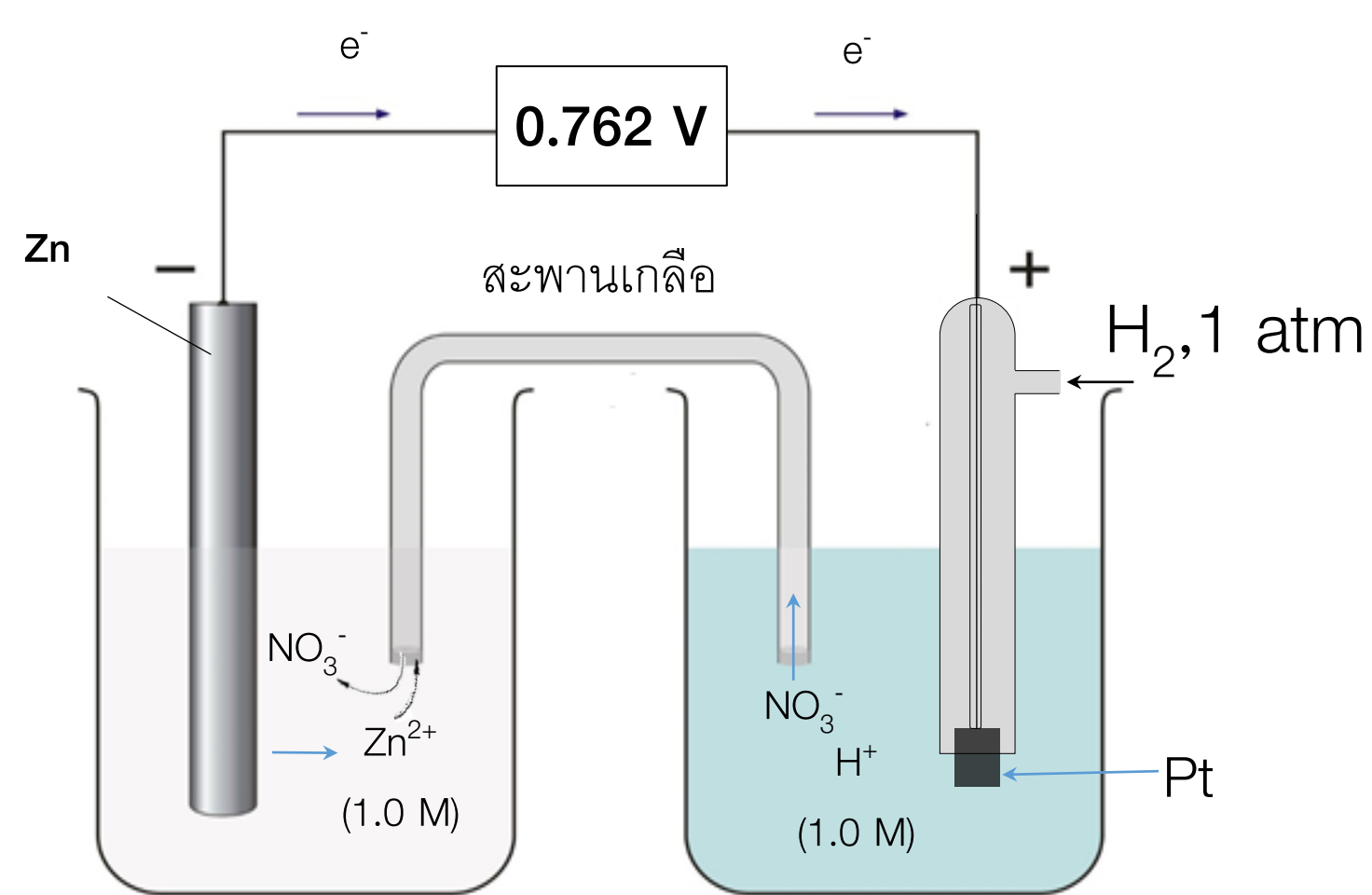
ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ในสารละลายที่ความเข้มข้นของไอออนเท่ากับ 1 mol/L ที่อุณหภูมิ 25°C (ถ้าสารมีสถานะเป็นแก๊ส กำหนดให้ความดันเท่ากับ 1 atm)

การคำนวณหาศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์

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

ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์เคมีไฟฟ้า

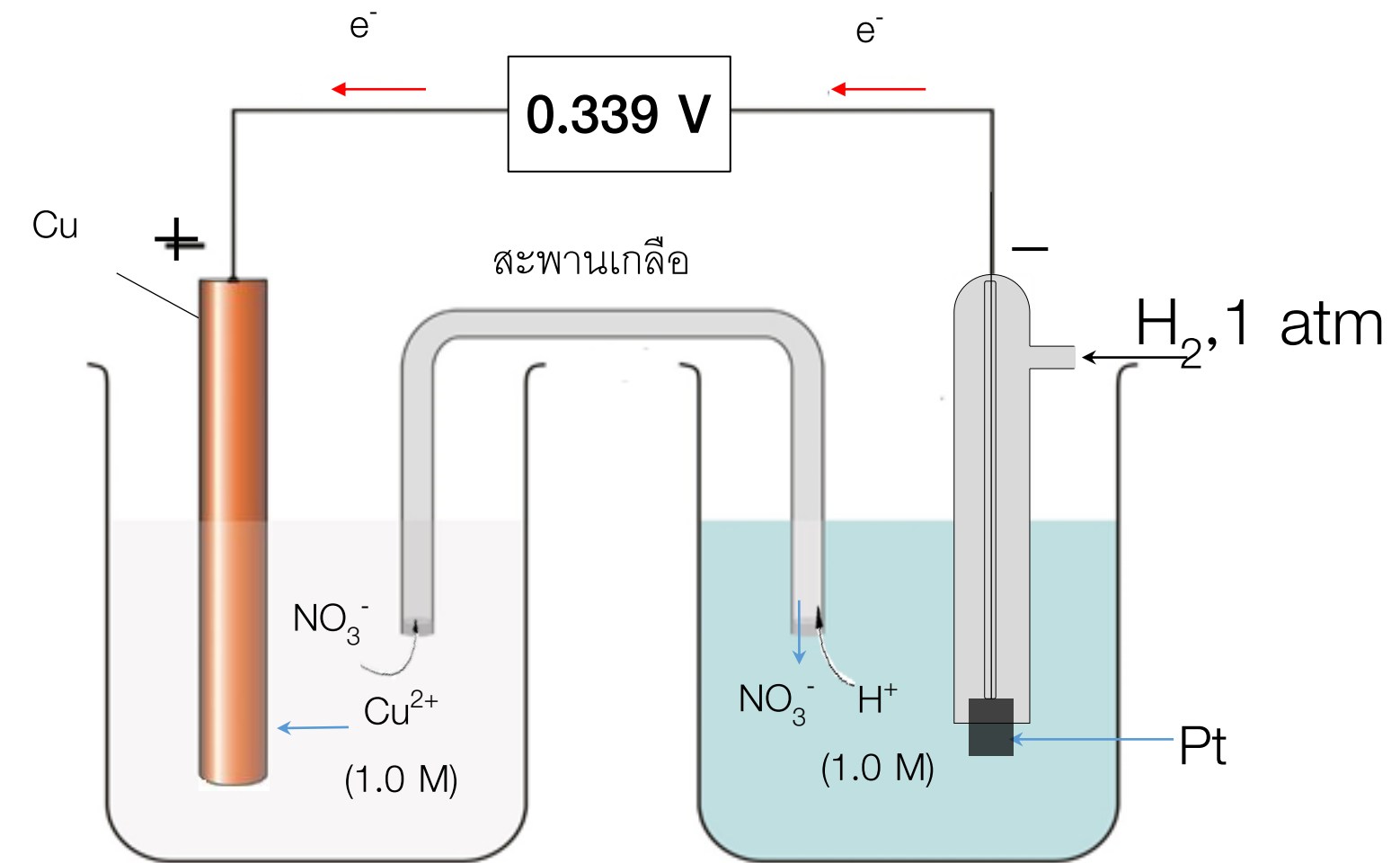
การหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใด ๆ ทำได้โดยนำขั้วไฟฟ้านั้นต่อกับ SHE



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

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

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



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

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

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

ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (E^0_{red})



ค่าที่แสดงความสามารถในการรับอิเล็กตรอนของครึ่งเซลล์ โดยเทียบกับ SHE เขียนแทนด้วย E^0_{red} หรือ E^0

- ค่า E^0 เป็นค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยารีดักชัน (E^0_{red})
- เมื่อกลับทิศทางของปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน ค่า E^0 จะมีเครื่องหมายตรงข้าม
- ค่า E^0 ไม่เปลี่ยน เมื่อเลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลในสมการเปลี่ยน
- ค่า E^0 เป็นบวกมาก เป็นตัวออกซิไดซ์ดีกว่า H^+
- ค่า E^0 เป็นลบมาก เป็นตัวรีดิวซ์ดีกว่า H^+
- ปฏิกิริยาที่มีค่า E^0_{cell} เป็นบวก แสดงว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นได้เอง
- ปฏิกิริยาที่มีค่า E^0_{cell} เป็นลบ แสดงว่าปฏิกิริยาเกิดเองไม่ได้ (เกิดได้เองในทิศทางตรงข้าม)



ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (E^0) ที่ 25°C

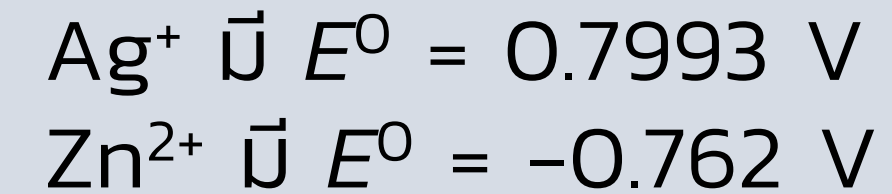
- E^0 มีค่าสูงขึ้น ความสามารถในการออกซิไดส์มีมากขึ้น (เกิดรีดักชันดี)
- E^0 มีค่าลดลง ความสามารถในการรีดิวซ์มีมากขึ้น (เกิดออกซิเดชันดี)
- ถ้ากลับสมการ ค่า E^0 จะเท่าเดิม แต่เครื่องหมายตรงกันข้าม
- ค่า E^0 ยิ่งมาก แสดงว่าสารนั้นยิ่งรับอิเล็กตรอนได้ดีกว่า H^+
- ค่า E^0 ยิ่งต่ำ แสดงว่าสารนั้นยิ่งให้อิเล็กตรอนได้ดี
- หากไม่ได้ระบุว่าเป็น E^0_{red} หรือ E^0_{ox} ให้ถือว่าเป็น E^0_{red}

ตัวออกซิไดส์ที่แรง	ปฏิกิริยารีดักชัน	E^0 (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^0_{red}

ประโยชน์ของค่า E^0

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



Zn เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่า Ag
Ag เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่า Zn

- ใช้คำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์และครึ่งเซลล์

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

- ค่า E^0_{cell} ใช้ทำนายการเกิดได้เองของปฏิกิริยา

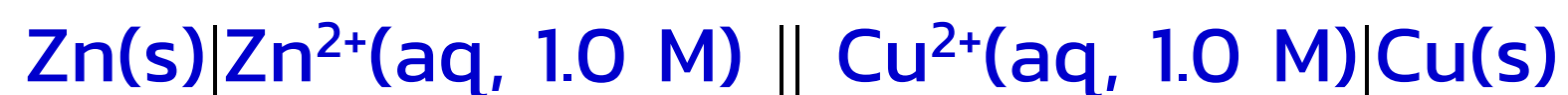
$E^0_{\text{cell}} > 0$ ปฏิกิริยาเกิดได้เอง

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

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

E

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



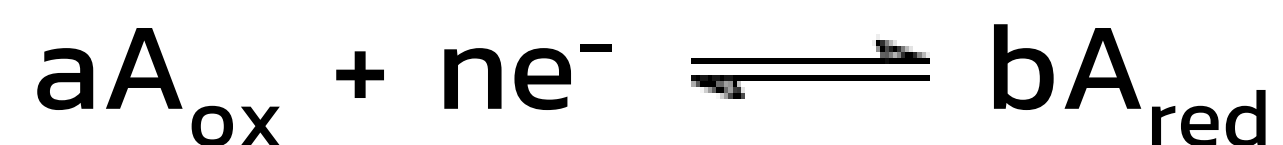
$$E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}$$

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



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°C (298 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



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

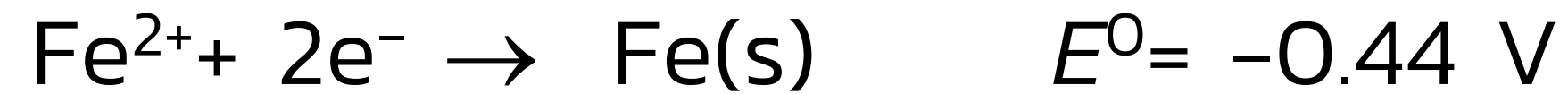


$$E = E^0 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]}$$



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

- 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

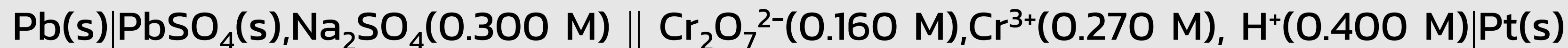
$$\begin{aligned} E_{Fe} &= E^0 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe]} \textcircled{1} \\ &= -0.440 + \frac{0.0592}{2} \log(0.300) \\ &= -0.445 \text{ V} \end{aligned}$$

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

ความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้านี้

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

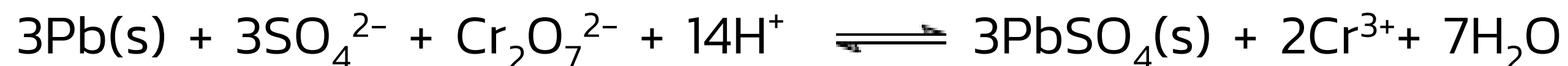
จากแผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้า จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ที่ 25°C



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 5.2

มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่ม
ระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการ
ร่วมแสดงความคิดเห็น

ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา

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

โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย