



# ไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry)

อ.ดร.ธานินทร์ แต่งกวรรักษ์  
สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยแม่โจ้

[www.science.mju.ac.th/chemistry/](http://www.science.mju.ac.th/chemistry/)

- ❖ ไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry) คือ วิชาเคมีแขนงหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าและพลังงานเคมี
- ❖ ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี เป็น ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าและพลังงานเคมี
- ❖ กระบวนการทางไฟฟ้าเคมี หมายถึง การใช้ปฏิกิริยาเคมีเพื่อสร้างพลังงานไฟฟ้า หรือ การใช้พลังงานไฟฟ้าเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี
- ❖ กระบวนการทางไฟฟ้าเคมีเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอน เรียกปฏิกิริยาว่าปฏิกิริยารีดอกซ์

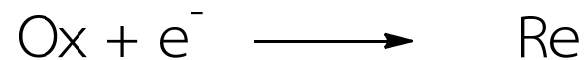
## 9.1 ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction)

- ❖ ปฏิกิริยารีดอกซ์เรียกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้ประจุของอะตอม (ในโมเลกุล) หรือไอออน (ในสารประกอบ) เกิดการเปลี่ยนแปลง
- ❖ ประจุของอะตอมหรือของไอออน เรียกว่า เลขออกซิเดชัน (oxidation number) หรือ ออกซิเดชันสเตท (oxidation state)
- ❖ ปฏิกิริยารีดอกซ์ เกิดจาก 2 ลักษณะคือ
  - ก. การให้และรับอิเล็กตรอน
  - ข. การเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน

## ก. การให้และรับอิเล็กตรอน

❖ แบ่งปฏิกิริยาเป็น 2 ครึ่งปฏิกิริยา คือ

■ ครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน คือครึ่งปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน



บทท่องจำ รี รับ ลด

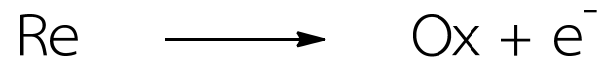
รี = รีดักชัน (ปฏิกิริยา)

รับ = รับอิเล็กตรอน (ตัว Ox รับอิเล็กตรอน)

ลด = ลดเลขออกซิเดชัน (ตัว Ox ลดเลขออกซิเดชัน)

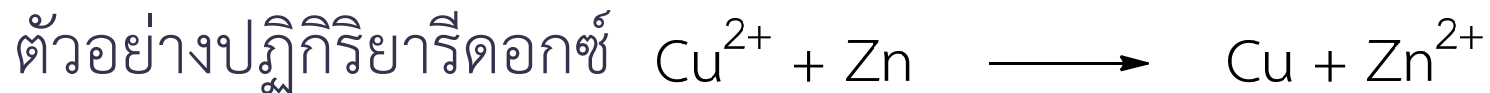
Ox = ตัวออกซิไดซ์ Re = ตัวรีดิวซ์

- ครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน ครึ่งปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน

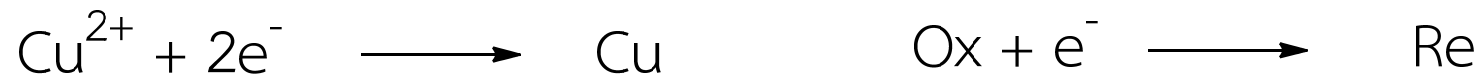


เป็นปฏิกิริยาที่เกิดตรงกันข้ามกับครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน

ตัว Re = ตัวรีดิวซ์ ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน



แยกครึ่งปฏิกิริยาเป็น



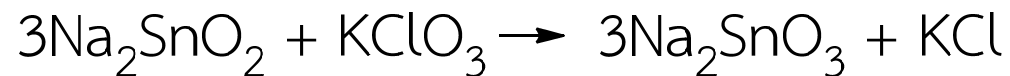
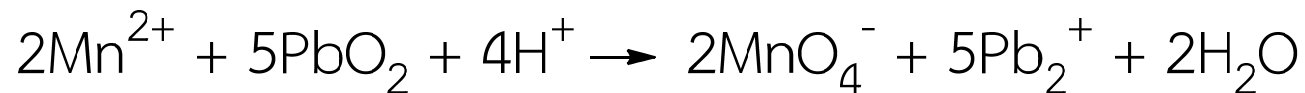
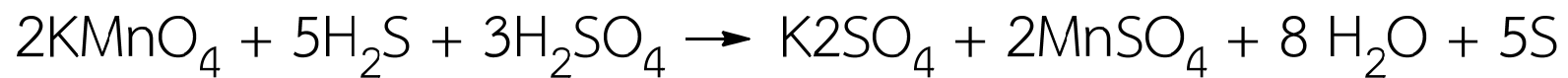
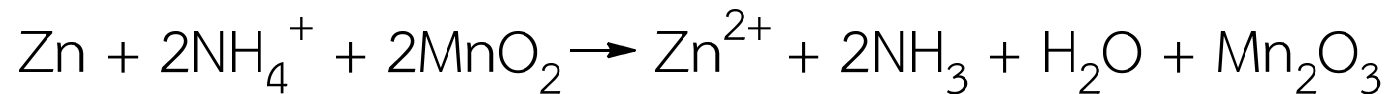
เป็นครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน มี  $\text{Cu}^{2+}$  เป็นตัวออกซิไดซ์ (รับอิเล็กตรอน)

- อีกครึ่งปฏิกิริยา คือ



เป็นครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน มี Zn เป็นตัวรีดิวซ์ (ให้อิเล็กตรอน)

ตัวอย่างปฏิกิริยารีดอกซ์อื่นๆ

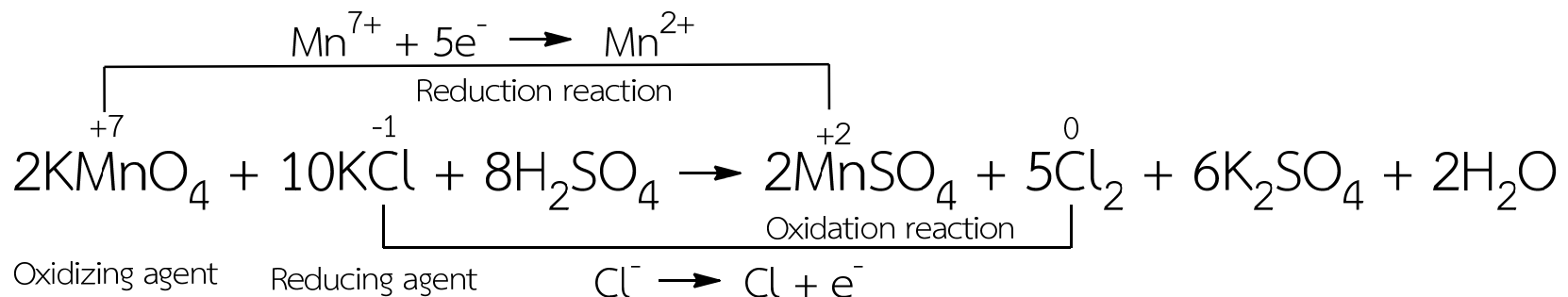


## ข. การเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน

- ❖ เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของสารที่ทำปฏิกิริยากัน



เมื่อนำมาเขียนแผนภาพเลขออกซิเดชันจะได้



## เกณฑ์กำหนดค่าเลขออกซิเดชัน

- ❖ เลขออกซิเดชัน คือ ค่าประจุไฟฟ้าของอะตอม หรือ ไอออนของธาตุ โดยอิงตามค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (EN)
  - อะตอมที่มีค่า EN สูงกว่า จะมีเลขออกซิเดชันเป็นลบ
  - อะตอมที่มีค่า EN ต่ำกว่า จะมีเลขออกซิเดชันเป็นบวก

### เกณฑ์กำหนดค่าเลขออกซิเดชัน

1. ธาตุอิสระ มีเลขออกซิเดชันเป็น 0 เช่น He, Na, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> ต่างมีเลขออกซิเดชัน = 0
2. ไอออน มีเลขออกซิเดชันเท่ากับประจุของไอออนนั้นๆ เช่น Na<sup>+</sup> มีเลขออกซิเดชัน = +1, Mg<sup>2+</sup> = +2, O<sup>2-</sup> = -2, Cl<sup>-</sup> = -1



3. โลหะอัลคาไลนัม (ธาตุหมู่ 1A) ในสารประกอบ มีเลขออกซิเดชัน = +1 เช่น  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (Na, K, และ Li มีเลขออกซิเดชัน = +1)
4. โลหะอัลคาไลนัม เอิร์ท (ธาตุหมู่ 2A) ในสารประกอบ มีเลขออกซิเดชัน = +2 เช่น  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{BaSO}_4$  (Ca, Mg, และ Ba มีเลขออกซิเดชัน = +2)
5. เลขออกซิเดชันของไฮโดรเจนเป็น +1 ในสารประกอบทั่วไป เช่น  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (H มีเลขออกซิเดชัน = +1)

6. เลขออกซิเดชันของออกซิเจนเป็น -2 ในสารประกอบทั่วไป เช่น  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{O}=-2$ ) ยกเว้นในสารประกอบเปอร์ออกไซด์ที่ออกซิเจนจะเป็น -1 เช่น  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$  ส่วนใน  $\text{OF}_2$  จะเป็น +2

7. ธาตุอื่นๆ ให้คำนวณเลขออกซิเดชันโดยใช้หลักดังนี้

“ผลรวมทางพีชคณิตของเลขออกซิเดชันทุกตัว = ประจุของสาร”



$$\text{ดังนั้น } \text{Mn} + 1 + (-8) = 0$$

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

## 9.2 การดุลสมการรีดอกซ์

การดุลสมการรีดอกซ์ จะต้อง ทำให้อะตอมของสารตั้งต้น เท่ากับ  
อะตอมของสารผลิตภัณฑ์

การดุลสมการรีดอกซ์ จะต้อง ทำให้ประจุรวมของสารตั้งต้น เท่ากับ  
ประจุรวมของสารผลิตภัณฑ์

การดุลสมการรีดอกซ์ทำได้ได้ 2 วิธี คือ

9.2.1 วิธีเลขออกซิเดชัน นับเลขออกซิเดชันเป็นคู่ปฏิกิริยา

9.2.2 วิธีครึ่งปฏิกิริยา แบ่งเป็น 2 ปฏิกิริยาคือออกซิเดชันและ  
รีดักชัน

## 9.2.1 วิธีเลขออกซิเดชัน

มีหลักการโดยเรียงลำดับเป็นข้อๆ ดังนี้

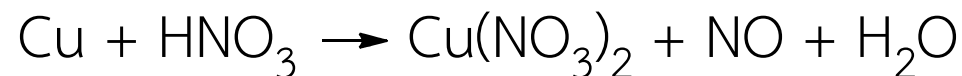
1. เขียนสูตรสารตั้งต้นไว้ทางซ้ายมือ และผลิตภัณฑ์ไว้ทางขวามือ
2. หาเลขออกซิเดชันของธาตุที่มีการเปลี่ยนแปลง เขียนกำกับไว้บนธาตุนั้น พร้อมกับเขียนจำนวนเลขที่เพิ่มขึ้น หรือลดลงไว้บนคู่นั้นๆ (อโลหะและโลหะทรานซิชัน)
3. ทำเลขออกซิเดชันที่เพิ่มขึ้นให้เท่ากับที่ลดลง (โดยการคูณไขว้จำนวนเลขออกซิเดชัน) และทำอะตอมให้เท่ากัน
4. ถ้ากรดเกิดรีดอกซ์ให้เพิ่มจำนวนกรดเท่ากับไอออนลบทางขวา  
ถ้ากรดไม่เกิดรีดอกซ์ให้ทำไอออนลบของกรดทางซ้ายเท่ากับทางขวา

5. ดุลอะตอมอื่นๆ ให้เท่ากัน

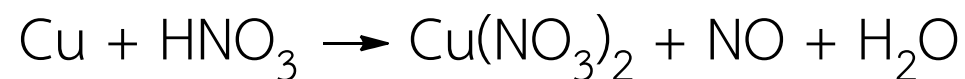
6. ทำให้สมการเป็นเลขลงตัวอย่างต่ำ

⇒ **สรุป** ทำให้เลขออกซิเดชันเพิ่มเท่ากับลด, ทำอะตอมของธาตุรีดอกซ์ซ้ายขวาให้เท่ากัน, ดุลอะตอมอื่นๆ

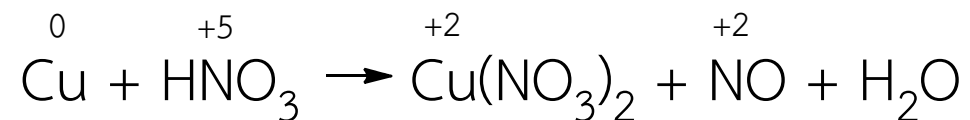
ตัวอย่างที่ 1 จงดุลสมการรีดอกซ์โดยวิธีเลขออกซิเดชัน



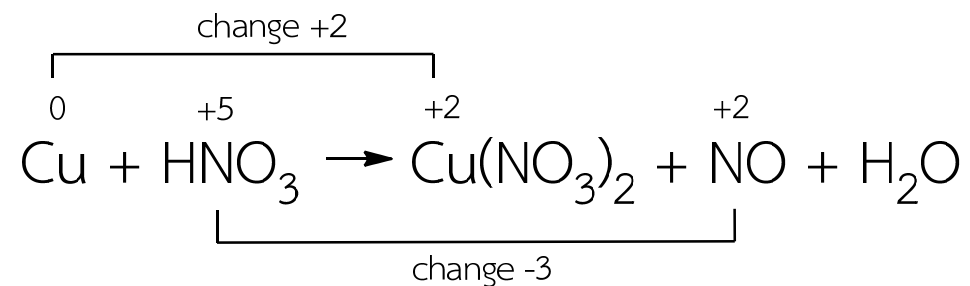
ขั้นที่ 1 เขียนสูตร (โจทย์ให้มา)



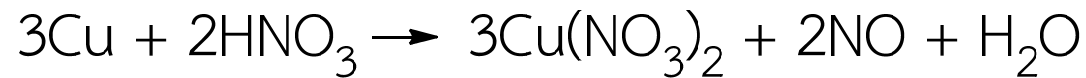
ขั้นที่ 2 หาเลขออกซิเดชัน



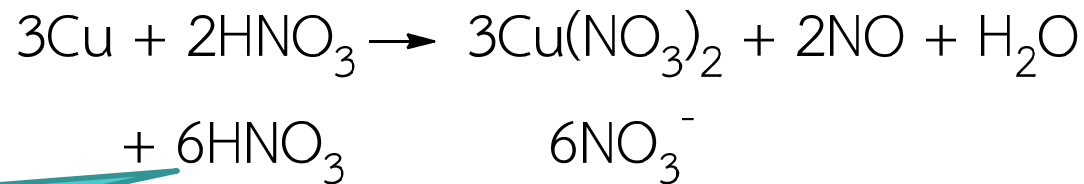
การเปลี่ยนแปลง



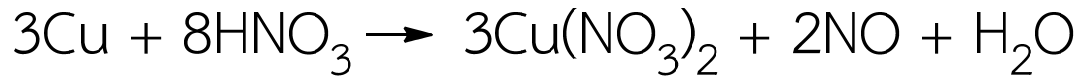
ขั้นที่ 3 ทำให้การเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันเท่ากัน โดยคูณไขว้ และดุลอะตอมธาตุรีดอกซ์ ซ้าย ขวา ให้เท่ากัน



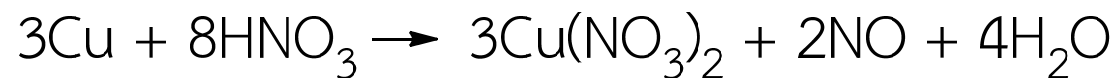
ขั้นที่ 4 กรดเกิดรีดอกซ์ให้เพิ่มจำนวนกรดเท่ากับไอออนลบทางขวา



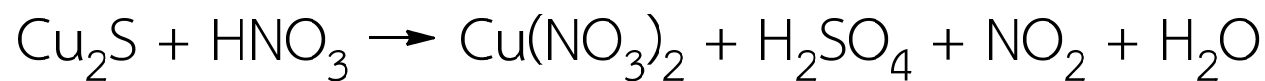
กรดที่เพิ่ม  
เข้า



ขั้นที่ 5 ดุลอะตอมอื่นๆ และ 6 ทำให้เป็นเลขลงตัวอย่างต่ำ

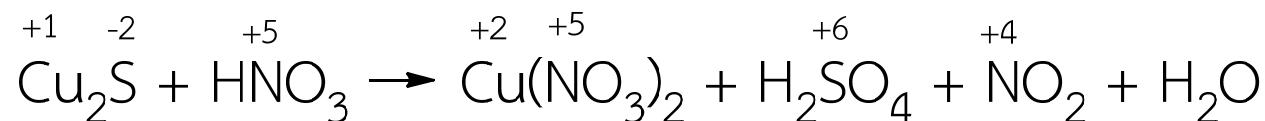


ตัวอย่างที่ 2

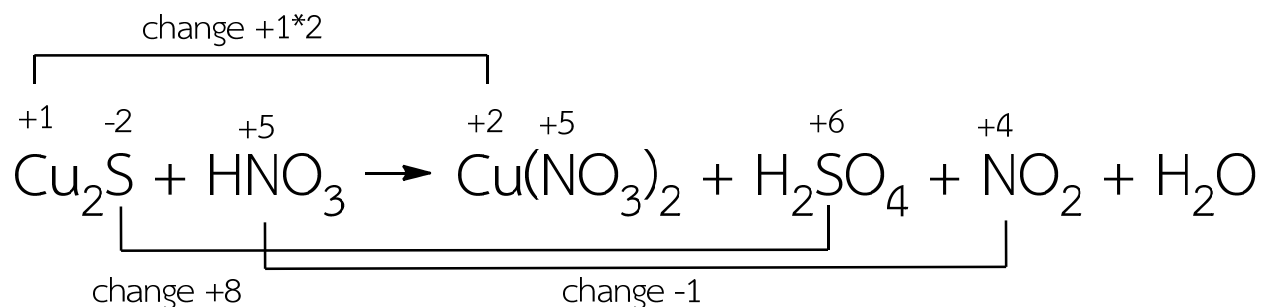


ขั้นที่ 1 เขียนสูตร (ข้าม)

ขั้นที่ 2 หาเลขออกซิเดชัน

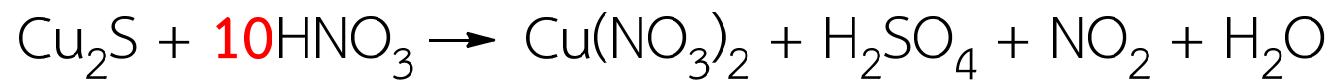


หาการเปลี่ยนแปลง

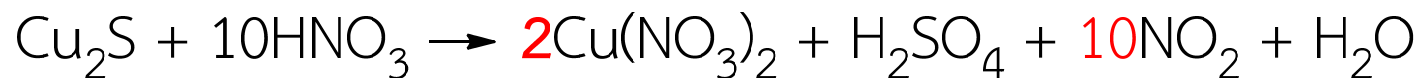




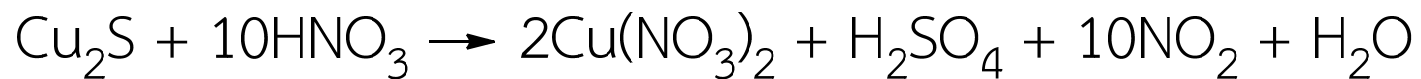
ขั้นที่ 3 ทำให้การเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันเท่ากัน โดยคูณไขว้



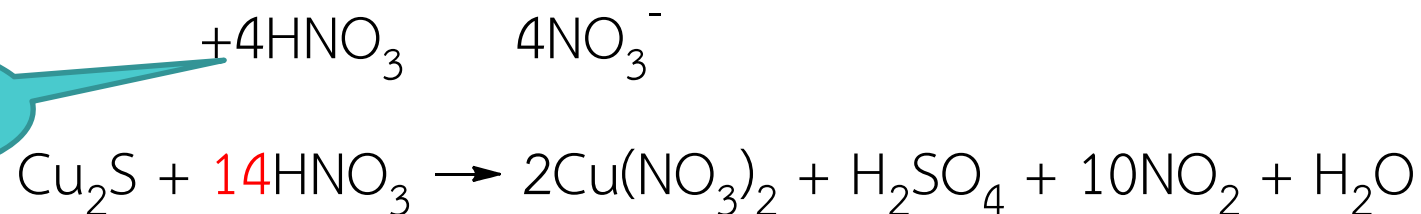
ดุลอะตอมธาตุรีดอกซ์ ซ้าย ขวา ให้เท่ากัน



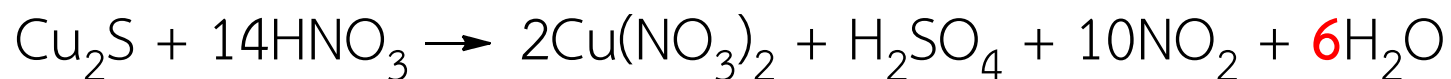
ขั้นที่ 4 กรดเกิดรีดอกซ์ให้เพิ่มจำนวนกรดเท่ากับไอออนลบทางขวา



กรดที่เพิ่ม  
เข้า



ขั้นที่ 5 ดุลอะตอมอื่นๆ ให้เท่ากัน



ขั้นที่ 6 ไม่ต้องทำ

การบ้าน จงดุลสมการรีดอกซ์ด้วยวิธีเลขออกซิเดชัน



เฉลย

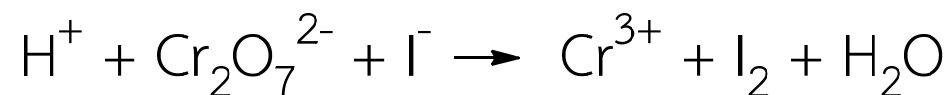


## 9.2.2 วิธีครึ่งปฏิกิริยา

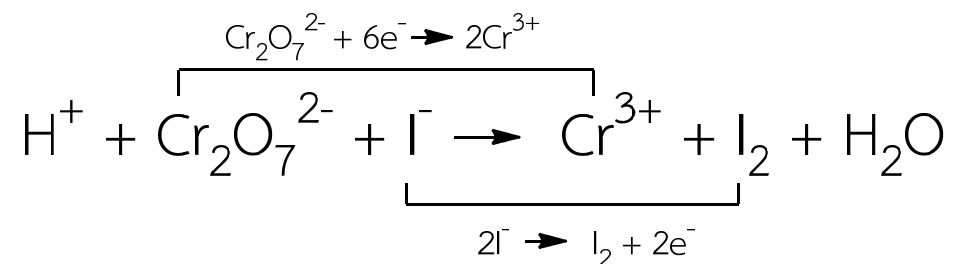
ใช้หลักการแบ่ง 2 ครึ่งปฏิกิริยา โดยมีขั้นตอน ดังนี้

1. แยกครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ชดเชยการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันโดยเติม  $e^-$  ด้านที่มีค่าเลขออกซิเดชันมากกว่า แล้วดุลธาตุรีดอกซ์
2. ดุลประจุในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา  
ถ้าเกิดในกรดให้เติม  $H^+$  ถ้าเกิดในเบสให้เติม  $OH^-$
3. ดุลอะตอม O, H ในแต่ละครึ่งโดยเติม  $H_2O$
4. ทำให้อิเล็กตรอนในสองครึ่งปฏิกิริยาเท่ากัน (คูณไขว้ด้วยจำนวนอิเล็กตรอน)
5. รวมสองครึ่งปฏิกิริยาและทำให้เป็นเลขลงตัวอย่างต่ำ

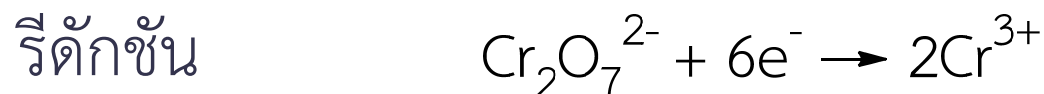
ตัวอย่างที่ 3 จงดุลสมการในสารละลายกรด โดยใช้วิธีครึ่งปฏิกิริยา



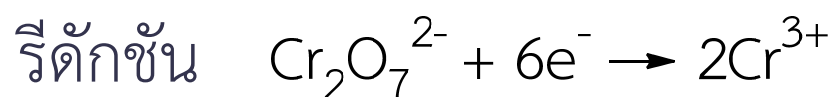
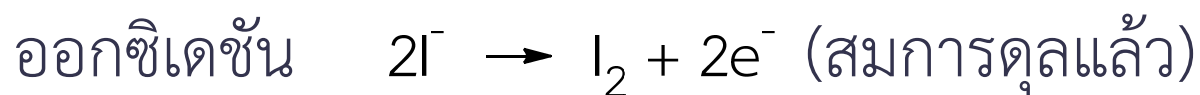
วิธีทำ เริ่มต้น



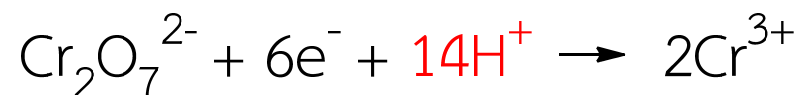
ขั้นที่ 1 แยกครึ่งปฏิกิริยา



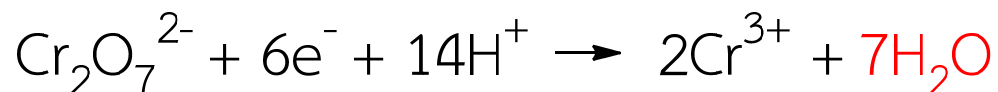
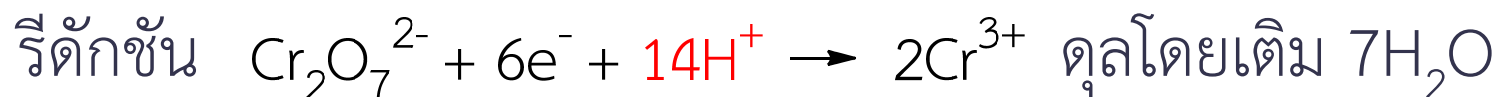
ขั้นที่ 2 ดุลประจุของแต่ละครึ่งปฏิกิริยา



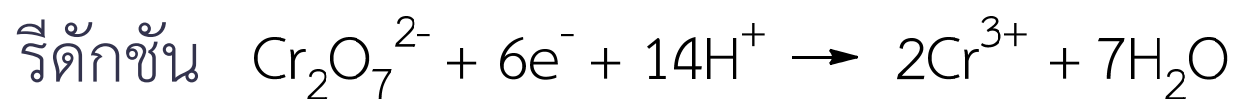
(สมการยังไม่ดุล ดุลโดยเติม  $\text{H}^+$  ด้านขวา)



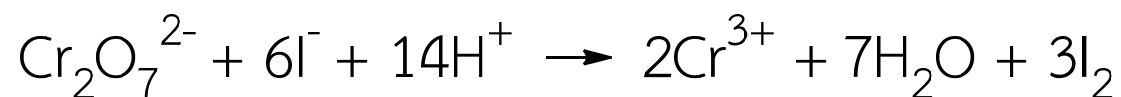
ขั้นที่ 3 ดุลอะตอม ออกซิเดชัน  $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$  (สมการดุลแล้ว)



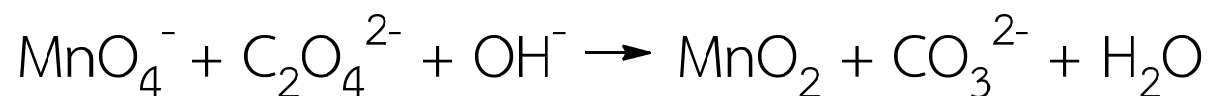
ขั้นที่ 4 ทำให้อิเล็กตรอนเท่ากัน



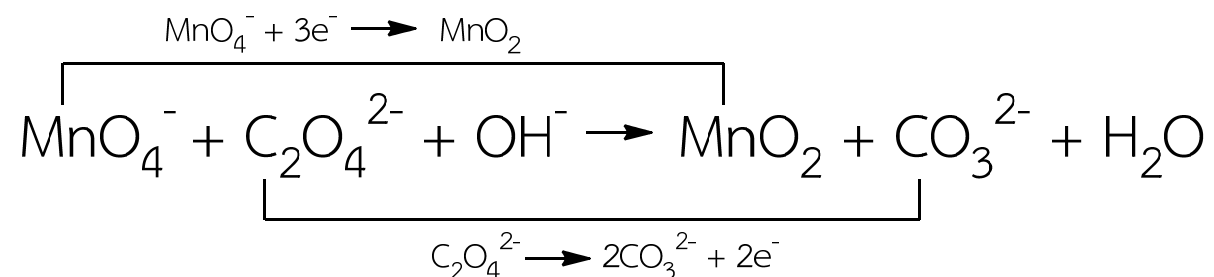
ขั้นที่ 5 รวมสองครึ่งปฏิกิริยาเข้าด้วยกัน



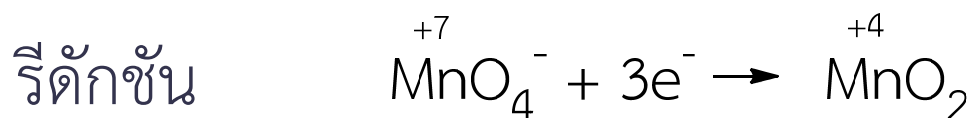
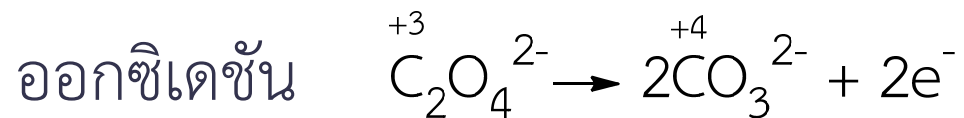
ตัวอย่างที่ 4 จงดุลสมการในสารละลายเบส โดยใช้วิธีครึ่งปฏิกิริยา



วิธีทำ เริ่มต้น

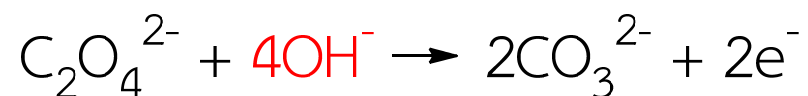


ขั้นที่ 1 แยกครึ่งปฏิกิริยา

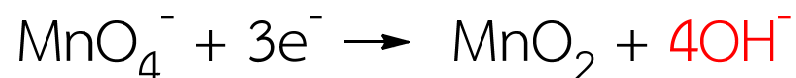


ขั้นที่ 2 ดุลประจุของแต่ละครึ่งปฏิกิริยา

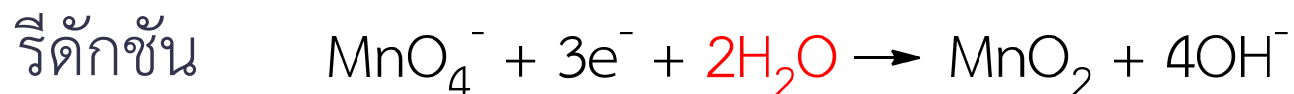
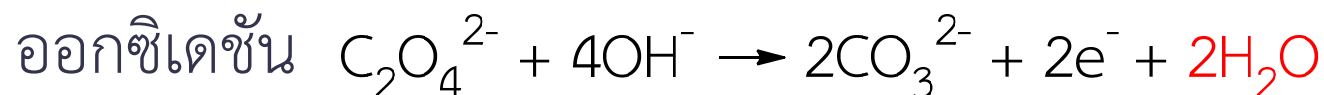
ออกซิเดชัน ดุลประจุลบโดยเติม  $\text{OH}^-$  ฝั่งที่ขาด



รีดักชัน ดุลประจุลบโดยเติม  $\text{OH}^-$  ฝั่งที่ขาด



ขั้นที่ 3 ดุลอะตอม O, H โดยเติม  $\text{H}_2\text{O}$



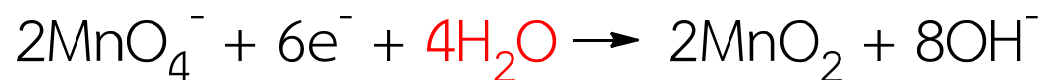


ขั้นที่ 4 ทำให้อิเล็กตรอนเท่ากัน

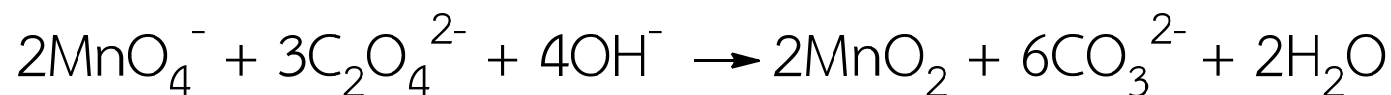
ออกซิเดชัน เอา 3 คูณทั้งสมการ



รีดักชัน เอา 2 คูณทั้งสมการ

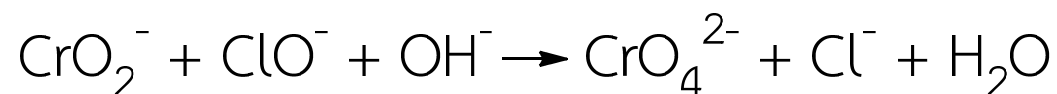
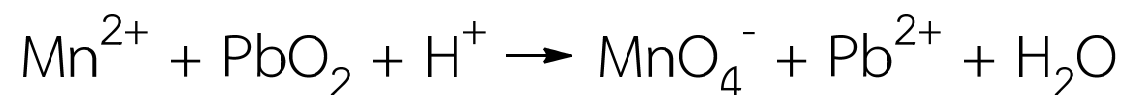


ขั้นที่ 5 รวมสองครึ่งปฏิกิริยาเข้าด้วยกัน

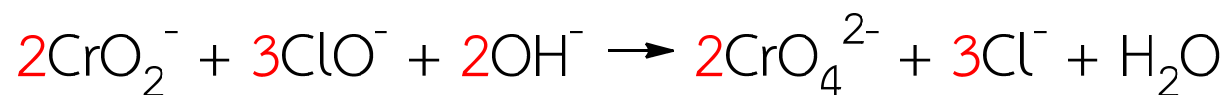
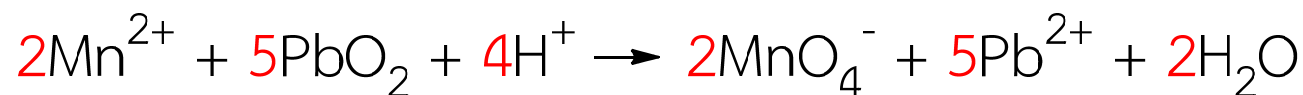


## การบ้าน

จงดุลสมการรีดอกซ์ด้วยวิธีครึ่งปฏิกิริยา



## เฉลย



## 9.3 เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell)

เป็นเครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ต่อครบวงจรเพื่อแสดงให้เห็นว่าภายในเซลล์มีการให้และรับอิเล็กตรอน

แบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท

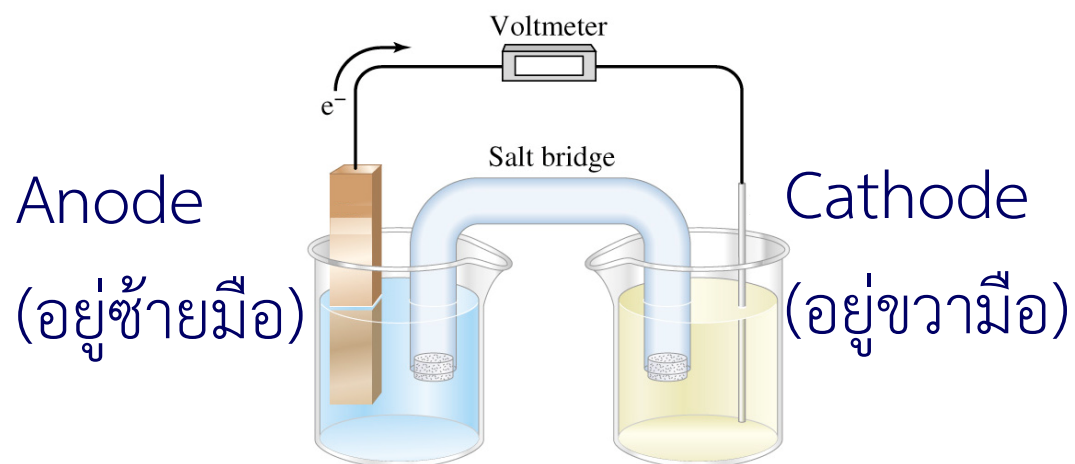
ก. เซลล์เคมี (Chemical cell)

ข. เซลล์อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic cell)

## เซลล์เคมี

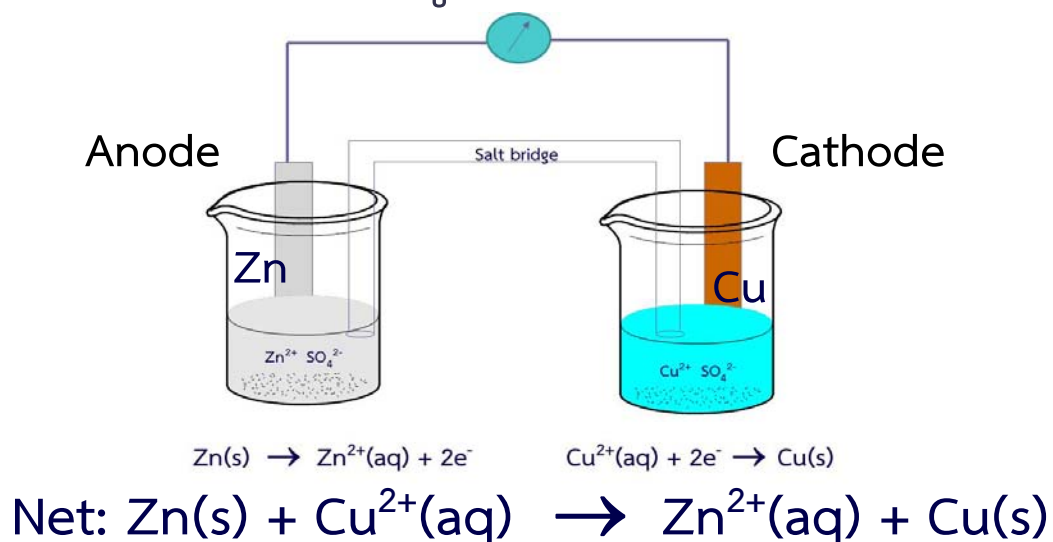
เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้เปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งไฟฟ้าเกิดจากสารเคมีทำปฏิกิริยากัน แบ่งย่อยได้อีก 2 ประเภท คือ

1. เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell)
2. เซลล์ความเข้มข้น (Concentration cell)

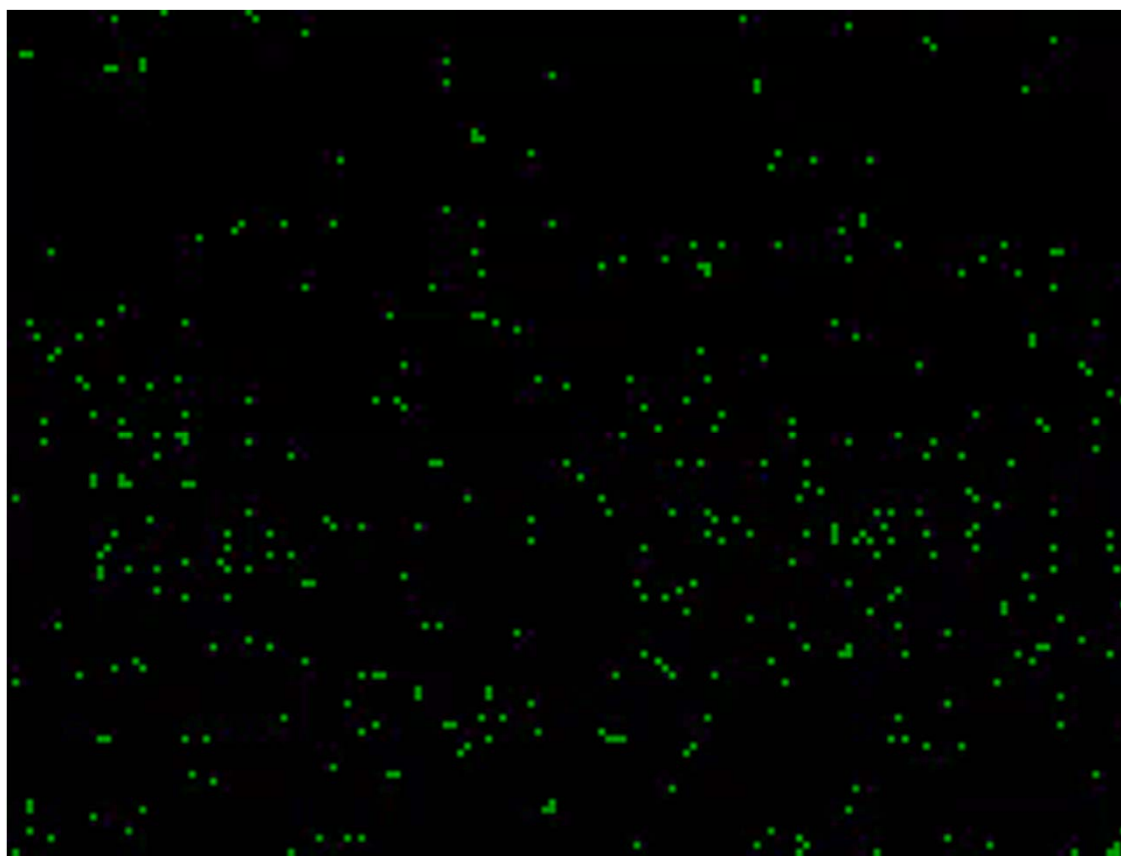


## 9.3.1 เซลล์กัลวานิก

เป็นเซลล์ที่ทำหน้าที่สร้างกระแสไฟฟ้าจากการเกิดปฏิกิริยาเคมี การสร้างเซลล์ทำได้ง่าย โดยใช้โลหะสังกะสี (Zn) และทองแดง (Cu) จุ่มลงในสารละลายแล้วต่อครึ่งเซลล์ด้วยสะพานเกลือเพื่อรักษาสมดุลของไอออน ต่อสายไฟเข้ากับโวลมิเตอร์ จะได้กระแสไฟฟ้า หลังจากนั้นโลหะสังกะสีจะถูกกัดกร่อน ส่วนโลหะทองแดงจะหนักขึ้น



## วิธีการเกิดพลังงานไฟฟ้าของเซลล์



### 9.3.1.1 การเขียนแผนภาพของเซลล์กัลวานิก

มีหลักการดังต่อไปนี้

1. เขียนครึ่งเซลล์ปฏิกิริยาออกซิเดชันไว้ทางซ้ายมือ โดยให้ขั้วไฟฟ้าอยู่ซ้ายสุด แล้วขีดคั่น (|) ระหว่างขั้วไฟฟ้ากับไอออนในสารละลาย เช่น  $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{x M})$
2. เขียนครึ่งเซลล์ปฏิกิริยารีดักชันไว้ทางขวามือ โดยให้ขั้วไฟฟ้าอยู่ขวาสุด แล้วขีดคั่น (|) ระหว่างขั้วไฟฟ้ากับไอออนในสารละลาย เช่น  $\text{Cu}^{2+}(\text{y M})|\text{Cu(s)}$
3. ใช้เครื่องหมาย || แทนสะพานเกลือ เช่น  $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{xM})||\text{Cu}^{2+}(\text{yM})|\text{Cu(s)}$

- ใส่ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ไว้ในวงเล็บ เช่น  
$$\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(0.1\text{M})||\text{Ag}^{+}(0.1\text{M})|\text{Ag(s)}$$
- สำหรับครึ่งเซลล์ที่ประกอบด้วยโลหะกับแก๊ส ใช้เส้นเดี่ยว |  
ขีดคั่นระหว่างขั้วไฟฟ้ากับแก๊สและระหว่างไอออนในสารละลาย  
เช่น  $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm})|\text{H}^{+}(\text{aq})$
- สำหรับครึ่งเซลล์ที่มีสารสถานะเดียวกันมากกว่าหนึ่งชนิด ให้ใช้  
เครื่องหมายจุลภาคคั่นระหว่างไอออนทั้งสอง เช่น  
$$\text{Fe(s)}|\text{Fe}^{2+}(\text{aq}),\text{Fe}^{3+}(\text{aq})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu(s)}$$



## 9.3.1.2 ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์และศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานครึ่งเซลล์

ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้มาจากศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์แคโทดลบด้วยครึ่งเซลล์แอโนด

ครึ่งเซลล์ไฟฟ้าเคมีแต่ละชนิดจะมีศักย์ไฟฟ้าประจำตัวเป็นค่าเฉพาะ เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์ ซึ่งเป็นค่าที่บอกให้ทราบถึงความสามารถในการแย่งชิงอิเล็กตรอน

การวัดศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์จะต้องวัดเทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานครึ่งเซลล์

สภาวะมาตรฐานที่กำหนดให้เป็นสภาวะอ้างอิงของครึ่งเซลล์มาตรฐาน

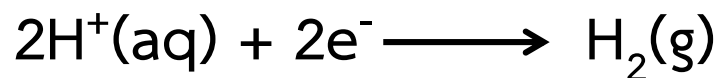
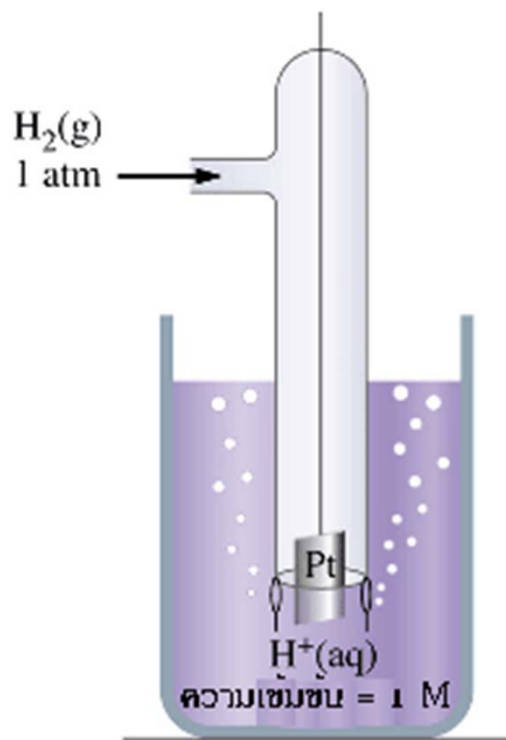
1. ครึ่งเซลล์จะต้องมีความเข้มข้น 1 M
2. ถ้าเป็นแก๊สใช้ความดัน 1 atm
3. ใช้อุณหภูมิที่ 25 °C
4. กำหนดให้ศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์มาตรฐาน = 0 V

ครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนถูกใช้เป็นครึ่งเซลล์มาตรฐาน

## ครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนมาตรฐาน หรือ ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน (Standard Hydrogen Electrode: SHE)

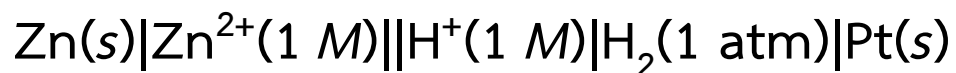
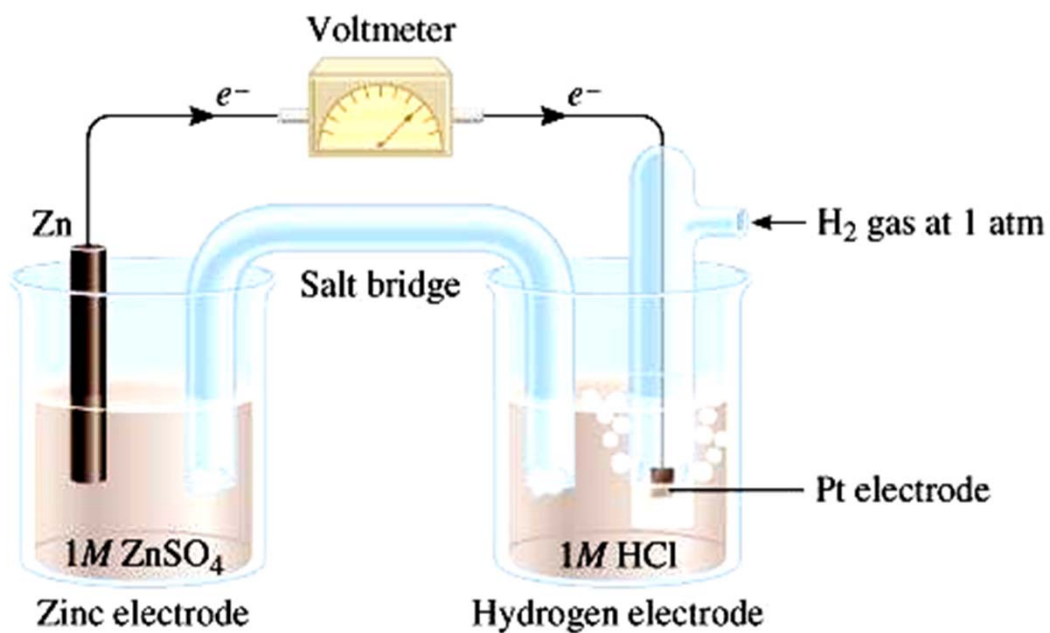
ประกอบด้วย

- ขั้วแพลตินัม (อิเล็กโทรดเฉื่อย)
- สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นกรดไฮโดรคลอริก 1 M
- อุณหภูมิ 25°C
- แก๊สไฮโดรเจนความดัน 1 บรรยากาศ



ค่าศักย์มาตรฐานของครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนมาตรฐานเท่ากับ  
0.00 V ใช้สัญลักษณ์  $E^\circ \text{H}_2 = 0.00 \text{ V}$  ที่ทุกอุณหภูมิ

ตัวอย่าง ถ้าต้องการหา  $E^\circ$  ของครึ่งเซลล์  $\text{Zn}(s)|\text{Zn}^{2+}(1\text{M})$  ทำได้ดังนี้



อ่านศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มาตรฐานได้ = 0.76 V

การคำนวณ

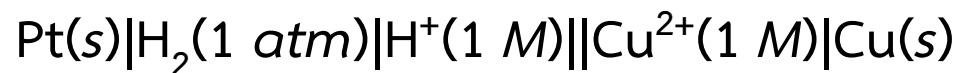
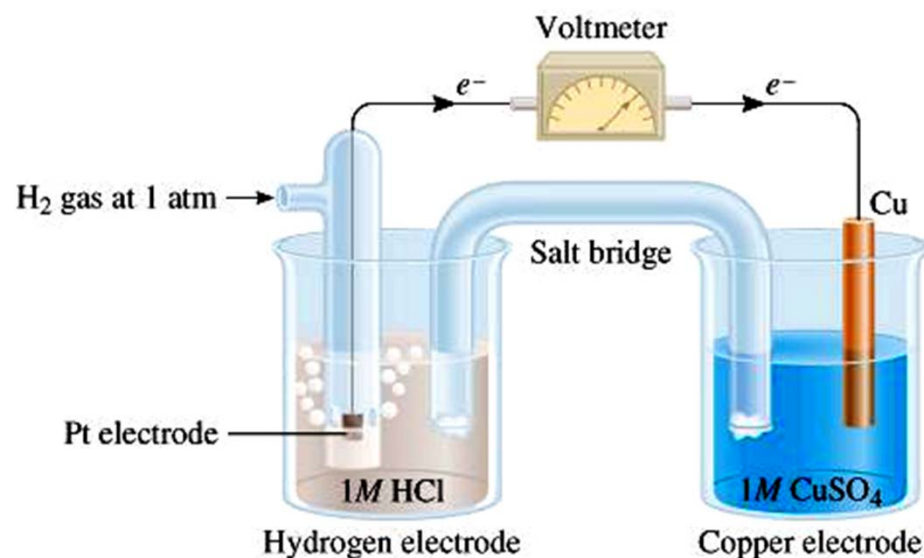
$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0$$

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 - E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0$$

$$0.76\text{V} = 0 - E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0$$

$$E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0 = -0.76\text{V}$$

ถ้าต้องการหา  $E^{\circ}$  ของครึ่งเซลล์  $\text{Cu}(s)|\text{Cu}^{2+}(1\text{M})$  ทำได้ดังนี้



อ่านศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มาตรฐานได้ = 0.34 V

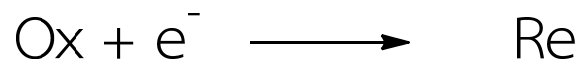
การคำนวณ

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

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^{\circ}$$

$$0.34\text{V} = E_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - 0$$

$$E_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^{\circ} = 0.34\text{V}$$



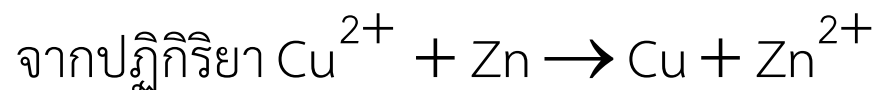
	Reduction Half-Reaction	$E^\circ$ (V)	
Stronger oxidizing agent ↑	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{F}(\text{aq})$	2.87	Weaker reducing agent ↓
	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.78	
	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.51	
	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	1.36	
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 e^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.33	
	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 e^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.23	
	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	1.09	
	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.80	
	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.77	
	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	0.70	
	$\text{I}_2(\text{s}) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	0.54	
	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 e^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	0.40	
	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.34	
	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.15	
	$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0	
	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13	
	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.26	
	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40	
	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.45	
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76		
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83		
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 e^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66		
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37		
$\text{Na}^+(\text{aq}) + e^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71		
$\text{Li}^+(\text{aq}) + e^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04		
Weaker oxidizing agent			Stronger reducing agent

ข้อสรุปเกี่ยวกับ  $E^\circ$

1. เป็นบวก แย่ง  $e^-$  ได้ดี
2. เป็นบวก เป็นตัว Ox ที่แรง
3. เป็นบวก แย่ง  $e^-$  เก่งกว่า  $\text{H}^+$
4. โลหะมักจะมี  $E^\circ$  เป็น ลบ
5. โลหะเป็นตัว Re ที่ดี
6. ใช้พิจารณาครึ่งเซลล์ว่าเป็นแคโทด ( $E^\circ$  บวก) หรือแอโนด ( $E^\circ$  ลบหรือบวกน้อยกว่า)
7. เมื่อกลับทิศของปฏิกิริยา  $E^\circ$  จะมีทิศตรงกันข้าม
8.  $E^\circ$  เป็นบวกปฏิกิริยาเกิดได้เอง
9. ใช้เทียบเพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ตามสมการเนิร์นสต์

# สมการของเนิร์นสต์ (Nernst's equation)

การหาค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ (E) ในกรณีที่ความเข้มข้นไม่เท่ากับ 1 M



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log Q$$

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

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

ค่าคงที่

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

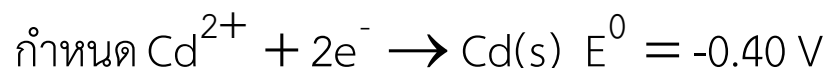
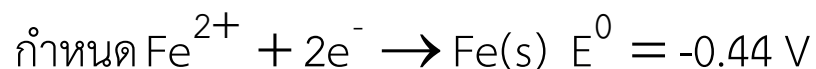
$$T = K = 273 + ^\circ\text{C}$$

n = Number of electron

$$F = 96487 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



ถ้า  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.60 \text{ M}$  และ  $[\text{Cd}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$  จงหา  $E$  ของเซลล์ที่  $298 \text{ K}$  และ  $n = 2$



$$\text{วิธีทำ } E^0 = E^0(\text{Fe}^{2+}) - E^0(\text{Cd}^{2+})$$

$$= -0.44 \text{ V} - (-0.40 \text{ V})$$

$$= -0.04 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= -0.04 \text{ V} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[0.010]}{[0.60]} = 0.013 \text{ V}$$

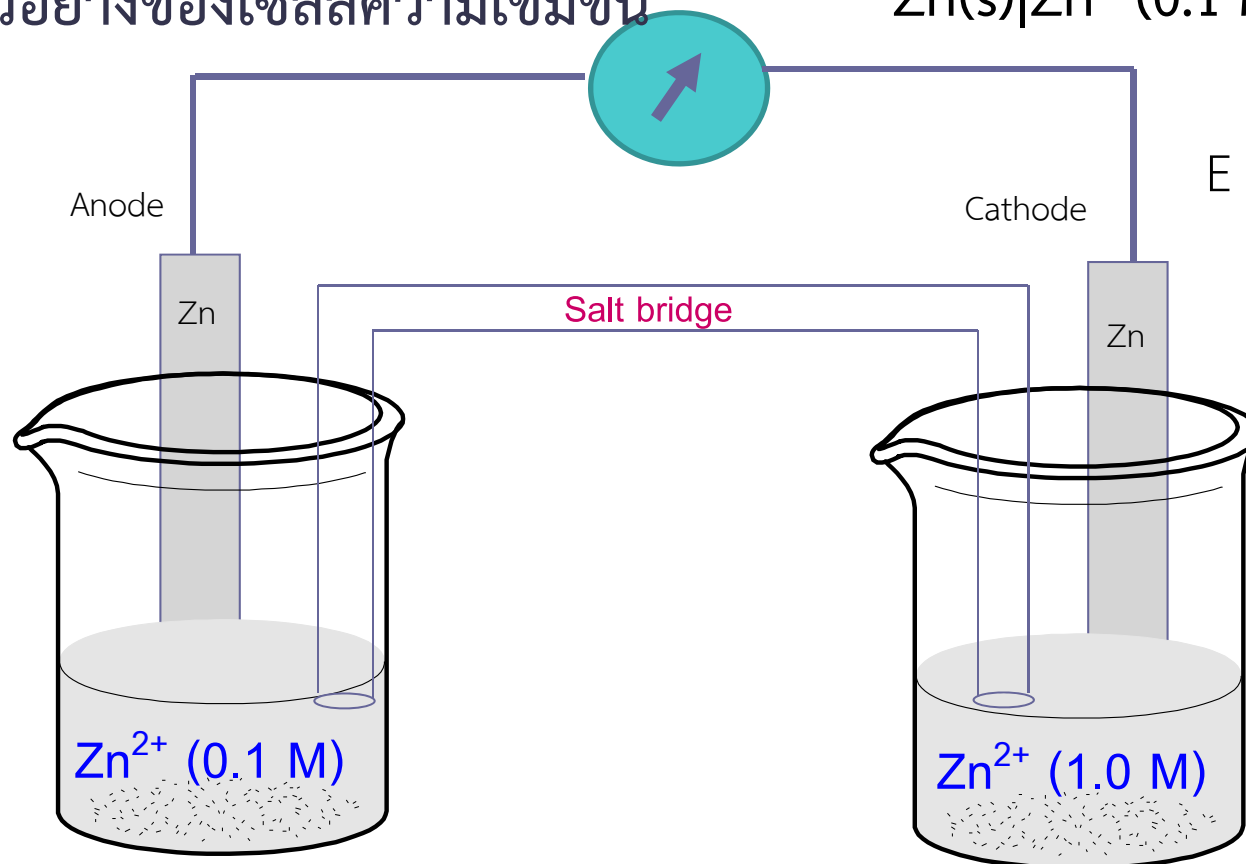
$E$  เป็นบวก ปฏิกิริยาเกิดตัวเอง



## เซลล์ความเข้มข้น (Concentration cell)

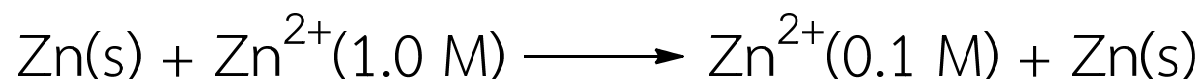
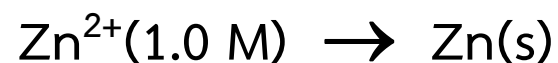
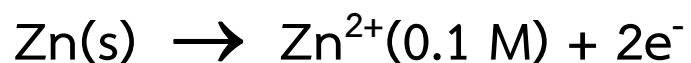
ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดเดียวกัน 2 ขั้วจุ่มอยู่ในสารละลายชนิดเดียวกัน แต่มีความเข้มข้นไม่เท่ากัน เมื่อต่อให้ครบวงจรไฟฟ้า จะมีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น อิเล็กตรอนจะไหลจากเซลล์ที่มีความเข้มข้นน้อยไปยังครึ่งเซลล์ที่มีความเข้มข้นมาก แต่ปฏิกิริยาจะเกิดจากสารละลายที่มีความเข้มข้นมากไปยังสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อย เนื่องจากเซลล์นี้เป็นชนิดเดียวกัน ดังนั้น  $E^0 = 0 \text{ V}$  เซลล์ชนิดนี้ใช้ประโยชน์ในการหาค่าคงที่สมดุลของการละลาย ( $K_{sp}$ ) ของเกลือที่ละลายได้ยาก เช่น  $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$

ตัวอย่างของเซลล์ความเข้มข้น



$$E = 0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[0.1]}{[1.0]}$$

$$= 0.0296\text{ V}$$



## 9.3.1.3 ประเภทของเซลล์กัลวานิก

แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ เซลล์ปฐมภูมิ และ เซลล์ทุติยภูมิ

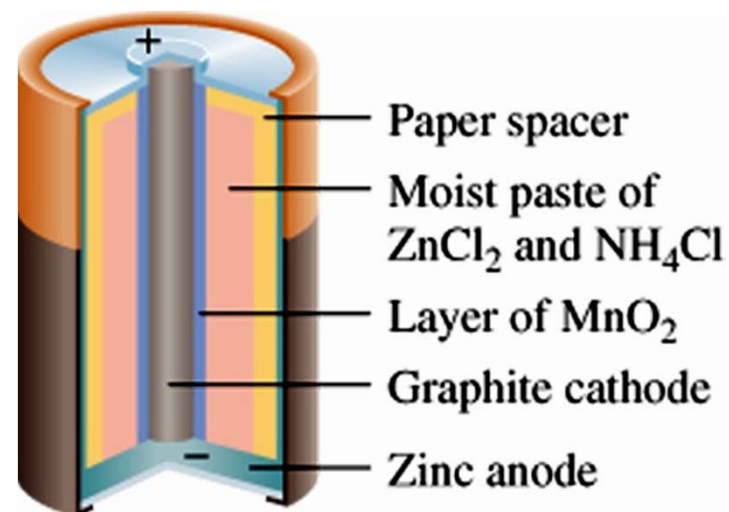
- ❖ เซลล์ปฐมภูมิ สร้างแล้วสามารถใช้ได้ทันที แต่เมื่อใช้หมดแล้วต้องทิ้ง
- ❖ เซลล์ทุติยภูมิ สร้างแล้วต้องมีการประจุไฟฟ้าก่อน เมื่อใช้หมดแล้วสามารถประจุใหม่ได้อีก

ตัวอย่างเซลล์ปฐมภูมิและเซลล์ทุติยภูมิ

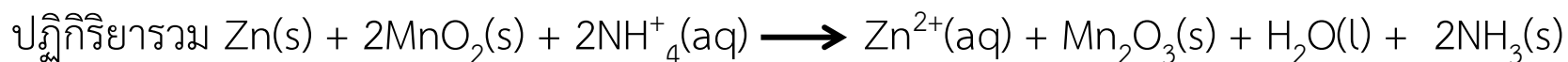
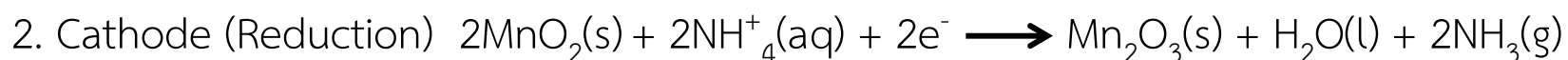
เซลล์ปฐมภูมิ	เซลล์ทุติยภูมิ
เซลล์ถ่านไฟฉาย	เซลล์สะสมไฟฟ้าแบบตะกั่ว
เซลล์แอลคาไลน์	เซลล์นิกเกิล-แคดเมียม
เซลล์ปรอท	เซลล์โซเดียม-ซัลเฟอร์
เซลล์เชื้อเพลิง	

## เซลล์ปฐมภูมิ : เซลล์แห้ง (ถ่านไฟฉาย)

ประกอบด้วยแท่งกราไฟต์ (แคโทด)  
และสังกะสี (แอโนด) ภายในจะอัด  
ด้วยของผสม  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MnO}_2$   
และแบ่งเปียกทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์



### ปฏิกิริยาที่เกิด



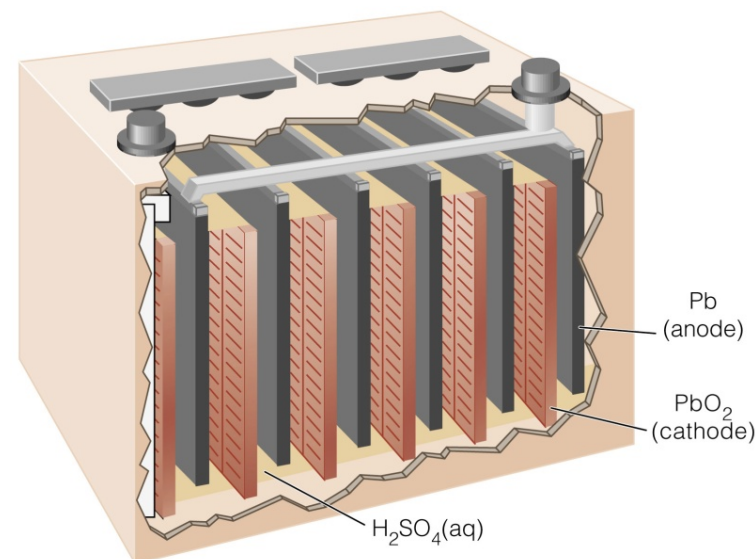
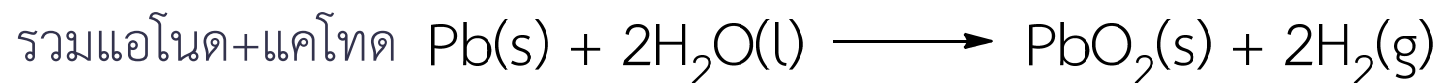
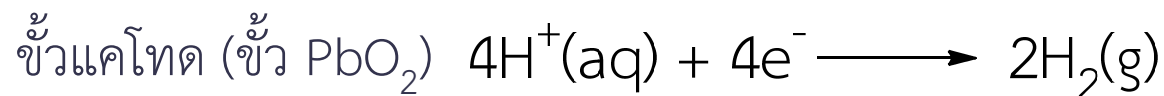
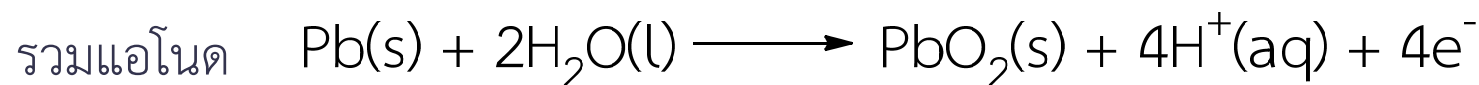
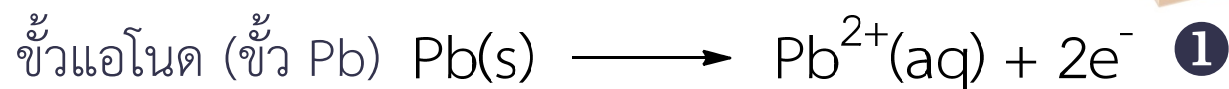
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  จะรวมกับ  $\text{NH}_3(\text{g})$  เกิดสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$  เพื่อ

รักษาความดันไม่ให้มากเกินไปจนเซลล์ระเบิด เซลล์ชนิดนี้จ่ายไฟได้ 1.5 V

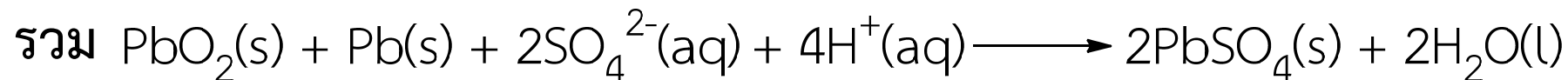
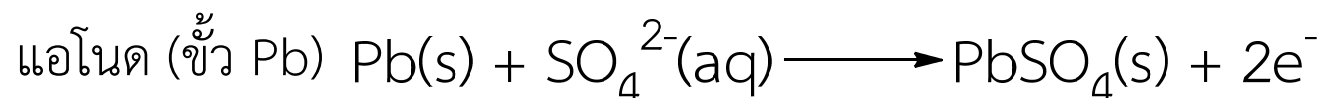
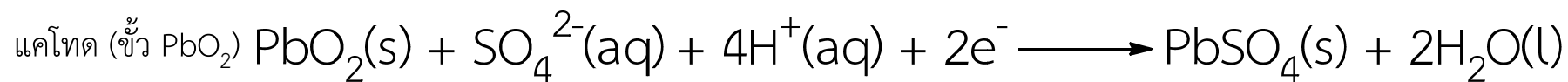
# เซลล์ทุติยภูมิ : เซลล์สะสมไฟฟ้าแบบตะกั่ว

ประกอบด้วยแผ่นโลหะตะกั่วอยู่ในสารละลายกรด  $H_2SO_4$  เมื่อสร้างเสร็จจะต้องนำไปประจุไฟฟ้าก่อน

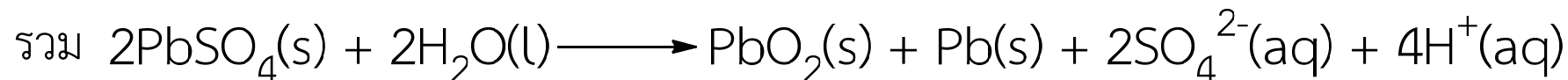
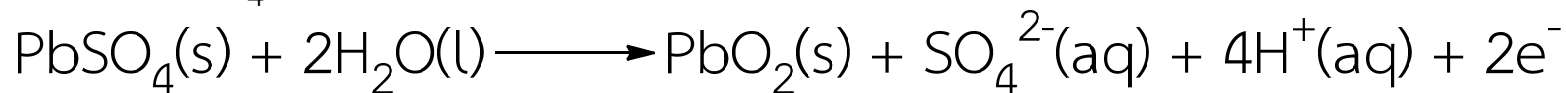
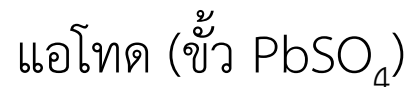
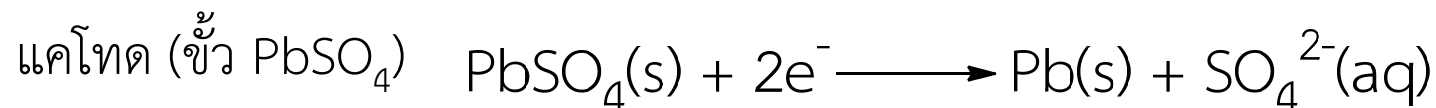
## ปฏิกิริยาการประจุไฟ



## ปฏิกิริยาการจ่ายไฟ



เมื่อจ่ายไฟหมดจะเกิด  $\text{PbSO}_4$  ขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองทำให้ต้องประจุใหม่ได้  $\text{PbO}_2$  และ  $\text{Pb}$  กลับมา ดังปฏิกิริยาการประจุไฟครั้งที่ 2



## 9.3.2 เซลล์อิเล็กโทรไลต์

- ❖ เป็นการใช้พลังงานไฟฟ้าจ่ายเข้าไปในเซลล์เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี
- ❖ ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นจะเป็นการย้อนกลับของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผันกลับได้ ค่า  $E^0$  ของปฏิกิริยาของเซลล์อิเล็กโทรไลต์จะเป็น ลบ

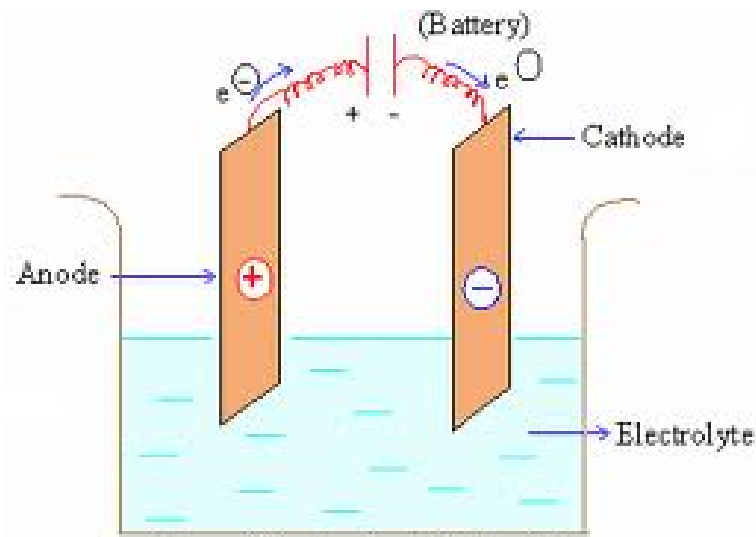


Figure 20 An electrolytic cell

### ส่วนประกอบของเซลล์

1. ขั้วไฟฟ้า
2. สารละลายอิเล็กโทรไลต์
3. แหล่งจ่ายพลังงานไฟฟ้า

## ตารางเปรียบเทียบระหว่างเซลล์เคมีกับเซลล์อิเล็กโทรไลต์

เซลล์เคมี	เซลล์อิเล็กโทรไลต์
1. เปลี่ยนพลังงานเคมี เป็นพลังงานไฟฟ้า	1. เปลี่ยนพลังงานไฟฟ้า เป็นพลังงานเคมี
2. ขั้วแอโนดเป็นขั้วลบ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน	2. ขั้วแอโนดเป็นขั้วบวก เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
3. ขั้วแคโทดเป็นขั้วบวก เกิดปฏิกิริยารีดักชัน	3. ขั้วแคโทดเป็นขั้วลบ เกิดปฏิกิริยารีดักชัน
4. ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่าบวก	4. ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่าลบ

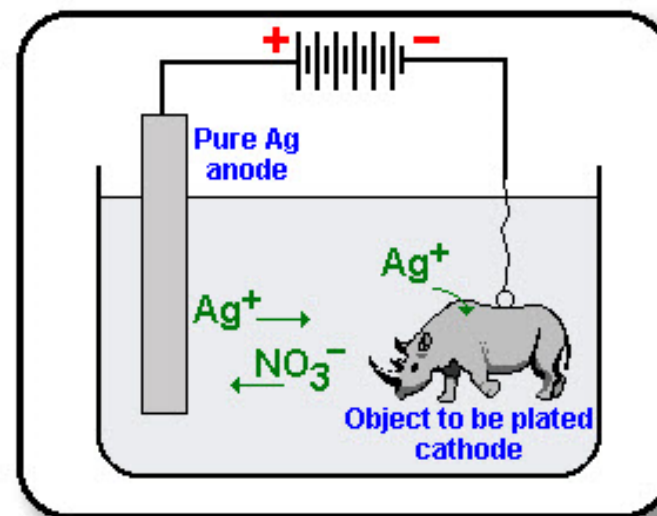


ตารางเปรียบเทียบระหว่างเซลล์เคมีกับเซลล์อิเล็กโทรไลต์ ด้าน  
 ชั่วไฟฟ้า,  $\Delta G$  และ  $E_{\text{cell}}$

			ชั่วไฟฟ้า		
ชนิดของเซลล์	$\Delta G$	$E_{\text{cell}}$	ชื่อ	เกิดปฏิกิริยา	เครื่องหมาย
เซลล์เคมี	<0	>0	แอโนด	ออกซิเดชัน	ชั่วลบ
			แคโทด	รีดักชัน	ชั่วบวก
เซลล์อิเล็กโทรไลต์	>0	<0	แอโนด	ออกซิเดชัน	ชั่วบวก
			แคโทด	รีดักชัน	ชั่วลบ

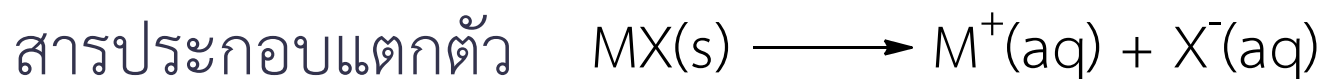
## ประโยชน์ของเซลล์อิเล็กโทรไลต์

- ❖ การทำโลหะให้บริสุทธิ์
- ❖ การชุบโลหะ
- ❖ เตรียมโลหะที่มีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์อย่างแรง
- ❖ แยกสารละลายด้วยกระแสไฟฟ้า

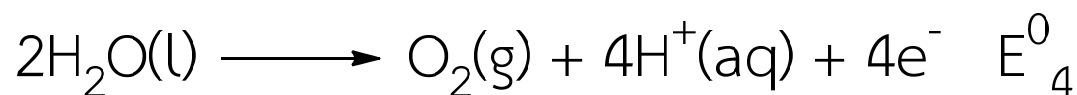
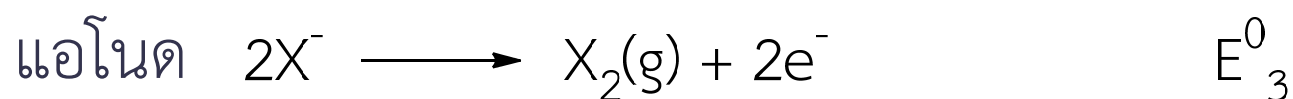
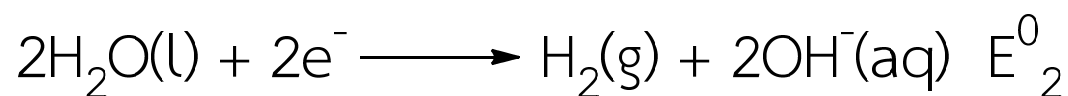
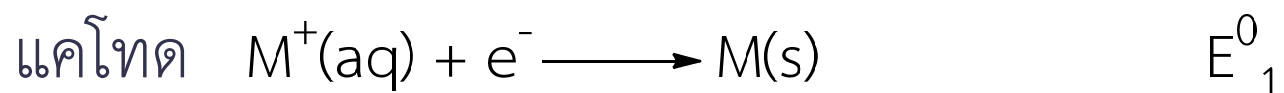


## 9.3.2.1 การแยกสารละลายด้วยกระแสไฟฟ้า

ตัวอย่าง การแยกสารประกอบ MX



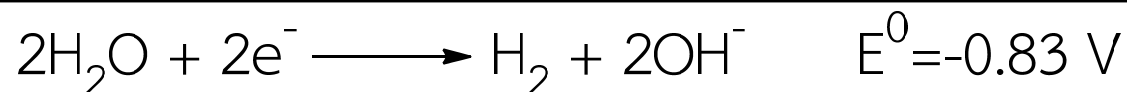
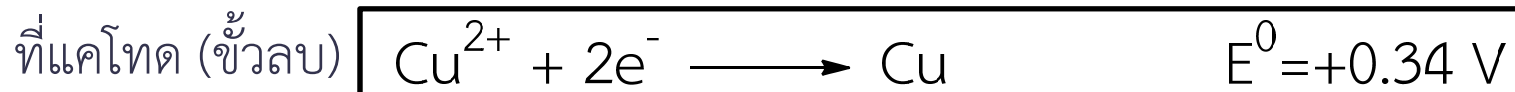
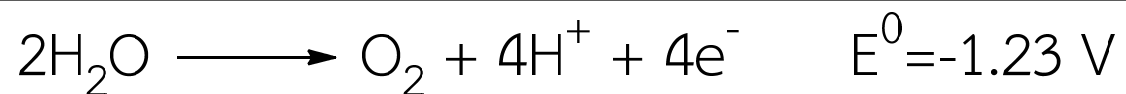
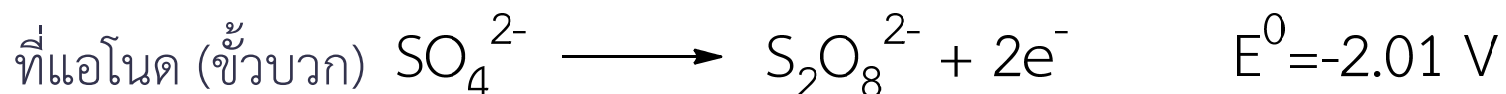
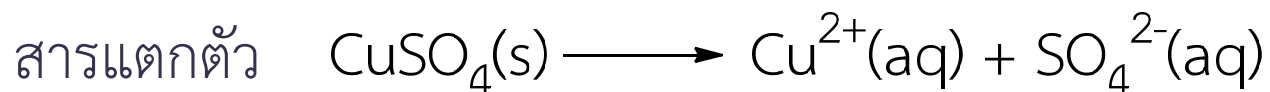
การแยกดังกล่าวจะมีน้ำเข้ามาเกี่ยวข้องกับขั้วไฟฟ้าเสมอ



ที่แคโทด ถ้า  $E^0_1 > E^0_2$  แสดงว่า  $M^+$  รับ  $e^-$  ได้ดีกว่า  $H_2O$  จะเกิดเป็นโลหะ  $M(s)$

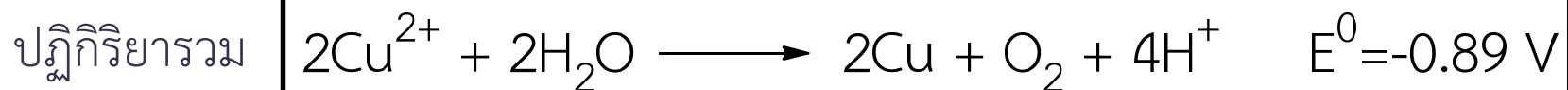
ที่แอโนด ถ้า  $E^0_3 > E^0_4$  แสดงว่า  $X^-$  ให้  $e^-$  ได้ดีกว่า  $H_2O$  จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊ส  $X_2(g)$

ตัวอย่างการแยกสารละลาย  $\text{CuSO}_4$  ด้วยกระแสไฟฟ้า



แอโนด เกิด  $\text{O}_2$  เพราะ  $E^0 \text{H}_2\text{O}$  มากกว่า  $E^0 \text{SO}_4^{2-}$

แคโทด เกิด  $\text{Cu}$  เพราะ  $E^0 \text{Cu}^{2+}$  มากกว่า  $E^0 \text{H}_2\text{O}$



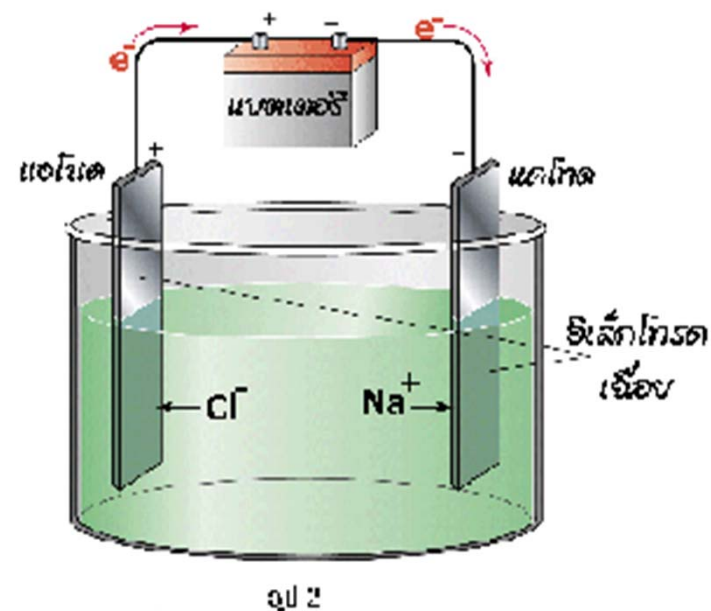
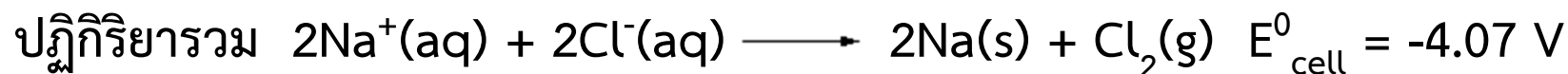
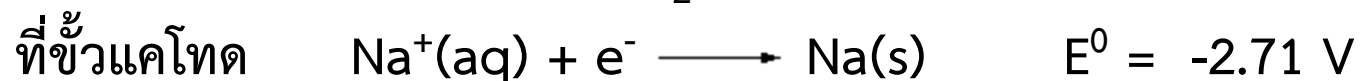
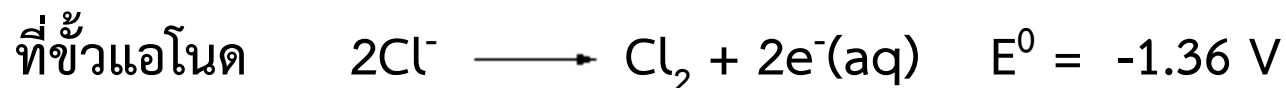
## 9.3.2.2 การแยกสารที่หลอมเหลวด้วยกระแสไฟฟ้า

ใช้ขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว

โดยให้ขั้วลบเป็นแคโทด  $\text{Na}^+$  จะเคลื่อน  
เข้าหาขั้วลบ เกิดเป็น  $\text{Na(s)}$

ให้ขั้วบวกเป็นแอโนด  $\text{Cl}^-$  จะเคลื่อน  
เข้าหาขั้วบวก เกิดเป็น  $\text{Cl}_2(\text{s})$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



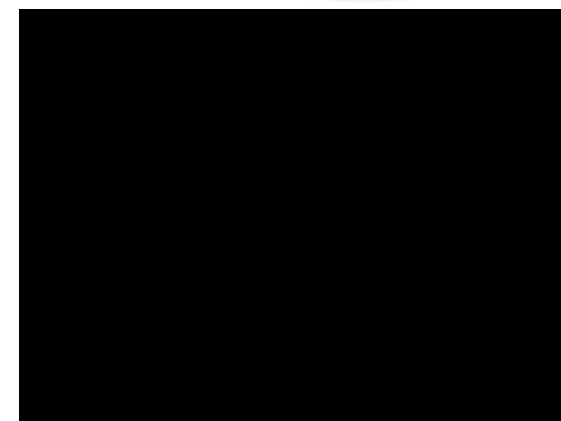
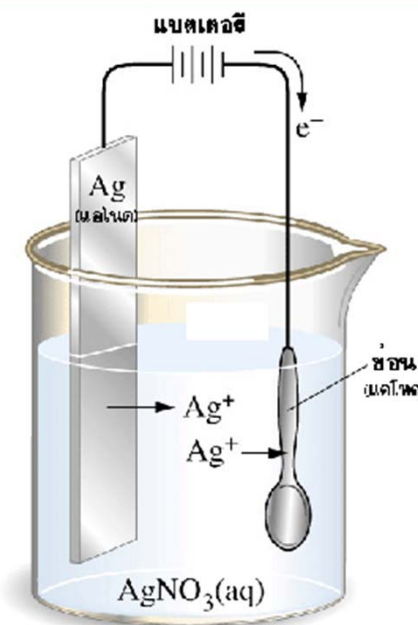
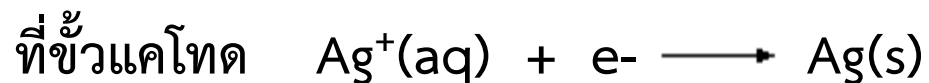
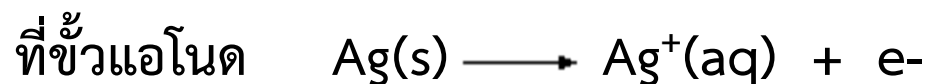
## 9.3.2.3 การชุบโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า

เช่นการชุบซ้อนด้วยเงิน

มีวิธีทำโดยจัดเซลล์ดังนี้

- ❖ ขั้วแอโนด ขั้วบวก : โลหะที่ใช้ชุบ (แท่งเงิน)
- ❖ ขั้วแคโทด ขั้วลบ : โลหะที่ต้องการชุบ (ช้อน)
- ❖ สารละลายอิเล็กโทรไลต์: โลหะไอออนของโลหะที่เป็นแอโนด
- ❖ ไฟฟ้า : กระแสตรง

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



วิธีโอบการชุบโลหะ

## 9.3.2.4 การทำโลหะให้บริสุทธิ์โดยใช้เซลล์อิเล็กโทรไลต์

ตัวอย่างเช่นการทำทองแดงให้บริสุทธิ์มากขึ้น โดยทำดังนี้

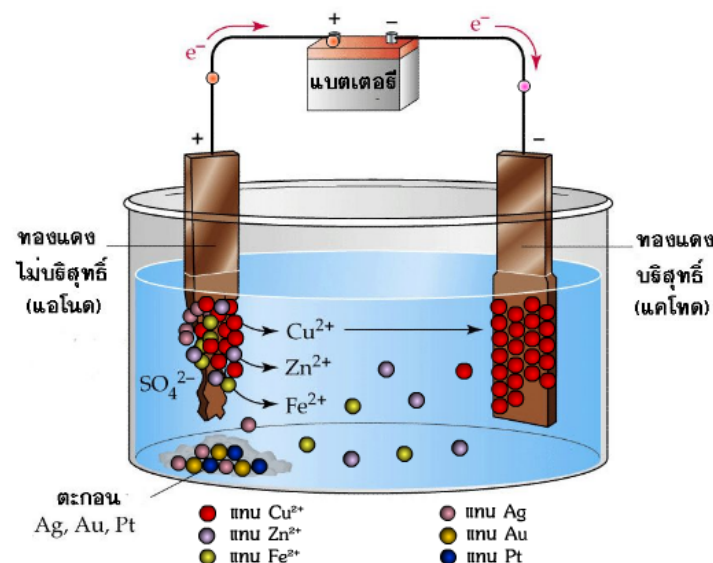
- ❖ โลหะทองแดงที่ไม่บริสุทธิ์ให้เป็นขั้วแอโนด (ขั้วบวก)
- ❖ โลหะทองแดงที่บริสุทธิ์ให้เป็นขั้วแคโทด (ขั้วลบ)
- ❖ ขั้วทั้งสองจุ่มในสารละลายทองแดง

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

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

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

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



โลหะ  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$  จะตกตะกอนเพราะมี  $E^0$  มากกว่า  $\text{Cu}$



## การคำนวณปริมาณโลหะที่เกิดขึ้นจากการแยกสลายด้วยไฟฟ้า

ปริมาณโลหะที่หลุดหรือเคลือบอยู่บนโลหะ คำนวณได้โดยอาศัยกฎของฟาราเดย์

“ไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ (96,487 C) จะแยกสารได้  $1/n$  โมล”

เช่น  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$  ถ้าใช้ไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์จะแยก Cu ได้  $1/2$  โมล หรือ 31.75 กรัม

หรือถ้าต้องการให้  $\text{Al}^{3+}$  เกาะเคลือบบนขั้วไฟฟ้ามีน้ำหนัก 27 กรัม จะใช้กระแสไฟฟ้ากี่คูลอมป์

$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$  ต้องใช้กระแสไฟฟ้า 3 ฟาราเดย์ หรือ เท่ากับ

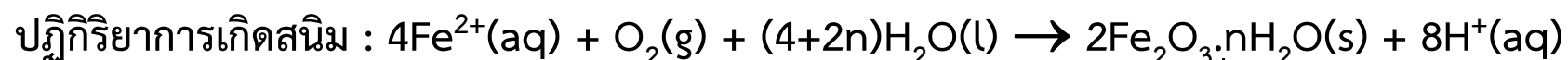
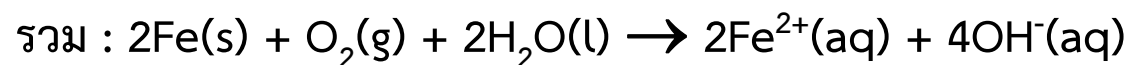
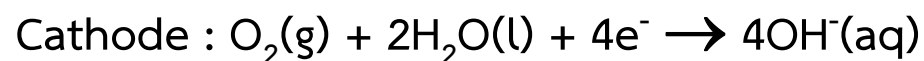
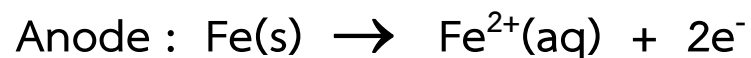
$3 \times 96,487 \text{ C} = 289,461 \text{ C}$  จึงจะทำให้ Al ที่เคลือบหนัก 27 กรัม

## 9.3.3 การผุกร่อนของโลหะและการป้องกัน

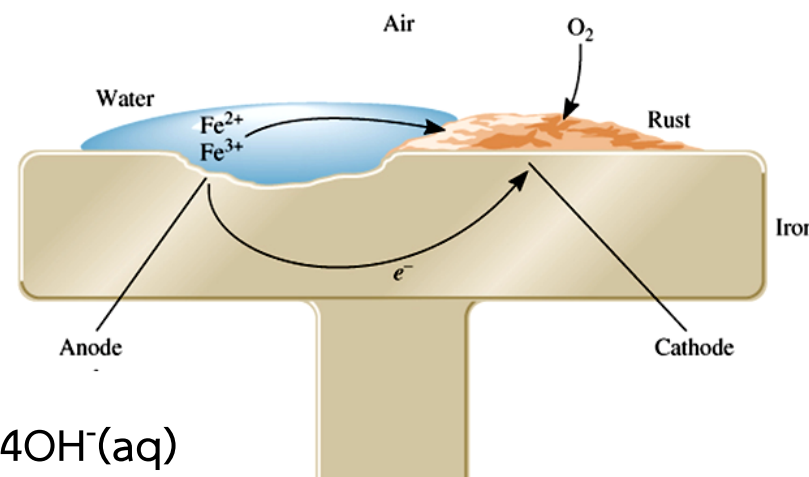
- ❖ การผุกร่อนของโลหะเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์
- ❖ โลหะที่ผุกร่อนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

### ตัวอย่างการผุกร่อนของเหล็ก

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



การทำให้เหล็กผุกร่อนช้าลงทำได้โดยให้เหล็กสัมผัสกับโลหะที่มีค่า  $E^0$  น้อยกว่า (เป็นลบมากกว่า) เช่น Mg เพราะ Mg จะแย่ง  $\text{e}^-$  ได้เร็วกว่าเหล็ก แต่ Mg สามารถให้  $\text{e}^-$  แก่  $\text{O}_2$  ได้ดีกว่า เหล็กจึงผุกร่อนช้าลง



## การป้องกันการผุกร่อนของโลหะ

1. ป้องกันไม่ให้สัมผัสกับ  $O_2$  และ  $H_2O$  โดยเคลือบด้วยพลาสติก หรือทาสี
2. ทำให้เป็นโลหะป้องกันสนิม (stainless steel)
3. ฉาบด้วยโลหะที่ออกไซด์ของโลหะนั้นละลายตัวได้ยาก เช่น Zn, Cr, Sn โดยการชุบด้วยไฟฟ้า Zn มีประจุลบ (เกิดสนิมง่าย) แต่เมื่อทำปฏิกิริยากับ  $H_2O$  และ O จะเกิดเป็นฟิล์ม  $ZnO$  ที่ละลายตัวยาก
4. นำโลหะที่มีค่า  $E^0$  เป็นลบมากกว่าไปติดไว้ เรียกว่า Cathodic protection





LOGO

Thank You !

