

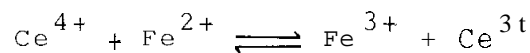
เคมีไฟฟ้า
Electrochemistry

บทที่ 4 เคมีไฟฟ้า (Electrochemistry)

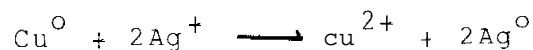
หลักการ (Principle)

ปฏิกิริยาเคมีที่เรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox - reaction) คือ ปฏิกิริยาที่มีการให้และรับอิเล็กตรอนเกิดขึ้นโดยมีสารตัวหนึ่งเป็นตัวให้อิเล็กตรอนที่เรียกว่าตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) และสารอีกตัวหนึ่ง เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่เรียกว่าตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) การเกิดการให้และรับอิเล็กตรอนขึ้นในปฏิกิริยาเคมีนี้เป็นเรื่องที่น่าสนใจ เพราะเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจะทำให้เกิดมีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ จึงทำให้เกิดแขนงวิชาใหม่ขึ้นมาในวิชาเคมีซึ่งเรียกว่าเคมีไฟฟ้า (Electrochemistry)

ในปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีสารชนิดหนึ่งเป็นตัวให้อิเล็กตรอนและอีกชนิดหนึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอน เมื่อนำสารสองชนิดผสมกันถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางสี เราก็ไม่สามารถมองเห็นได้ว่าการถ่ายเทอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เช่น

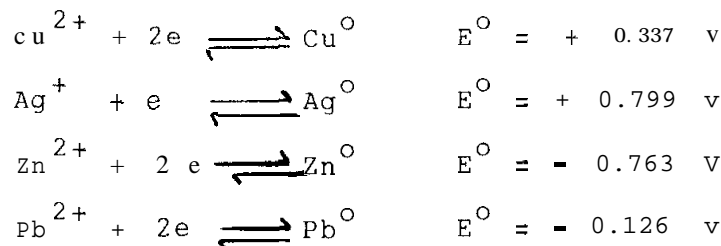


แต่ถ้ามีการเติมอินดิเคเตอร์ หรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีการเปลี่ยนแปลงที่สามารถมองเห็นได้ เราก็ทราบว่ามีปฏิกิริยาเกิดขึ้น เช่น

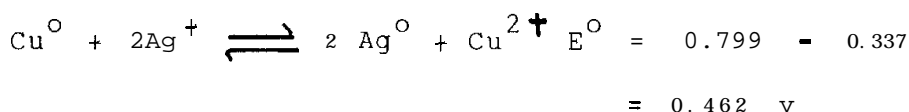


เริ่มต้นมีโลหะทองแดงแล้วนำสารละลาย Ag^+ มาผสมกับโลหะทองแดงที่เป็นของแข็ง ปรากฏว่าโลหะทองแดงจะละลายหายไป ในขณะที่เดียวกันเราสามารถสังเกตเห็นโลหะเงินเกิดขึ้นมาแทนที่ได้ ในปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ Cu^0 ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ และ Ag^+ ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์

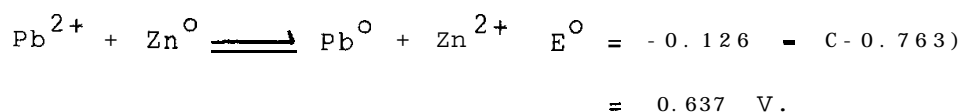
การที่ทราบว่ปฏิกิริยารีดอกซ์จะเกิดขึ้นได้หรือไม่ หรือสารตัวใดจะเป็นตัวออกซิไดซ์ หรือตัวรีดิวซ์ สามารถดูได้จากค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (E°) ของครึ่งปฏิกิริยาที่มีอยู่ใน ทำยบทภาคผนวกของหนังสือปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ 2 ถ้าครึ่งปฏิกิริยาใดที่มีค่า E° เป็นค่าบวก (+) แสดงว่าสารตัวนั้น เป็นตัวออกซิไดซ์ ที่แรงกว่าไฮโดรเจนอ็อกซิด และถ้าครึ่งปฏิกิริยาใดมีค่า E° เป็นค่าลบ (-) แสดงว่าสารนั้นเป็นตัวออกซิไดซ์ ที่เร็วกว่าไฮโดรเจนอ็อกซิด เช่น



จากค่า E° แสดงว่า Ag^+ และ Cu^{2+} เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงกว่าไฮโดรเจนอ็อกซิดและ Ag^+ จะเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีกว่า Cu^{2+} เพราะค่า E° เป็นค่าบวกมากกว่า ดังนั้น Ag^+ จึงสามารถทำปฏิกิริยากับ Cu^0 ได้ โดยมีค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาสมบูรณดังนี้



ในทำนองเดียวกัน Ag^+ ก็สามารถเกิดปฏิกิริยากับ Zn^0 , Pb^0 ได้ แต่ Pb^{2+} จะไม่สามารถเกิดปฏิกิริยากับ Ag^0 และ Cu^0 ได้ แต่ Pb^{2+} สามารถเกิดปฏิกิริยากับ Zn^0 ได้



การที่จะพิจารณาว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ใด ๆ จะสามารถเกิดขึ้นได้หรือไม่นั้น ทำได้โดยรวมค่า E° ของครึ่งปฏิกิริยาเข้าด้วยกัน ถ้าได้ค่าเป็นบวกแสดงว่าปฏิกิริยานั้นสามารถเกิดขึ้นได้ ถ้าได้ค่าเป็นลบแสดงว่าปฏิกิริยานั้นไม่สามารถเกิดขึ้นได้

การทดลองที่ 4.1

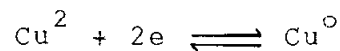
การหาน้ำหนักสมมูลของทองแดง

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

น้ำหนักสมมูลของสารที่เป็นตัวออกซิไดซ์ หรือตัวรีดิวซ์ มีค่าเท่ากับน้ำหนักสูตร (formula weight) หารด้วยจำนวนออกซิเดชันสเตทที่เปลี่ยนไป นั่นคือ

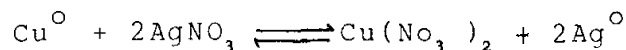
$$\text{น้ำหนักสมมูลของ Cu} = \frac{\text{น้ำหนักอะตอมของ Cu}}{2}$$

เพราะปฏิกิริยาของทองแดงที่เกิดขึ้นมีการถ่ายเทอิเล็กตรอน หรือเปลี่ยนออกซิเดชันสเตทไปเท่ากับ 2



ในการทดลองถ้าสามารถหาจำนวนกรัมสมมูลของสารที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายได้ก็สามารถคำนวณหาน้ำหนักสมมูลของทองแดงได้

เงินไอออน (Ag^{+}) สามารถทำปฏิกิริยากับ Cu° ได้ปฏิกิริยา



เมื่อเติมเงินไอออนลงในโลหะทองแดงให้มากเกินพอ และปล่อยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นจนสมบูรณ์ จะเกิดโลหะเงิน (Ag°) ขึ้นทันที ในการทดลองถ้าทราบปริมาณของ AgNO_3 ที่นำมาใช้ในตอนเริ่มต้นและสามารถติเตรตหาปริมาณ AgNO_3 ที่เหลือหลังจากทำปฏิกิริยาได้โดยวิธีโวลฮาร์ดก็สามารถคำนวณหาปริมาณของ AgNO_3 ที่สมมูลกับลวดทองแดงได้เป็นวิธีที่เรียกว่าวิธีอ้อม (Indirect method) ในการทดลองถ้ากรองเอาโลหะเงินที่เกิดขึ้นซึ่งสมมูลกับปริมาณของลวดทองแดง แล้วนำโลหะเงินนั้นมาละลายในกรดไนตริกจะได้สารละลายของ AgNO_3 ซึ่งสามารถติเตรตหาปริมาณโดยวิธีโวลฮาร์ด เช่นกัน เมื่อทราบปริมาณ AgNO_3 ที่สมมูลกับลวดทองแดงก็สามารถหาน้ำหนักสมมูลทองแดงได้ การหาน้ำหนักสมมูลของทองแดงโดยวิธีการนี้เรียกว่าวิธีตรง (Direct method)

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- ขวดวัดปริมาตรขนาด	100 มล.	2 ใบ
- ขวดรูปกรวย ขนาด	250 มล.	3 ใบ
- บิวเรต ขนาด	50 มล.	1 อัน
- ปิเปต ขนาด	25 มล.	1 อัน
- บีกเกอร์ ขนาด	150 มล.	4 ใบ
- เตาให้ความร้อน (Hot plate)		1 เตา
- กรวยกรอง		1 อัน

สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

- ลวดทองแดง
- สารละลายมาตรฐานปรอท 0.1 M AgNO_3 เตรียมได้โดยชั่งน้ำหนักอย่างละเอียด AgNO_3 ที่บริสุทธิ์หนักประมาณ 1.7 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตรครบ 100 มล. ในขวดวัดปริมาตร (คำนวณความเข้มข้นที่ถูกต้องของสารละลาย AgNO_3 จากน้ำหนักที่ชั่งได้)
- สารละลายมาตรฐานทิตเนียม 0.1 M KSCN จำนวน 250 มล. ที่หาความเข้มข้นที่แน่นอนแล้วโดยการติเตรตกับสารละลายมาตรฐานปรอท 0.1 M AgNO_3 โดยวิธีโวลฮาร์ด
- เฟอริกอัลลัมอินดิเคเตอร์ (ferric alum indicator)
- กรดไนตริกเข้มข้น (HNO_3 conc.)

จุดประสงค์ของการทดลอง

ทำการทดลองหาน้ำหนักสมมูลของทองแดงโดยวิธีการแทนที่กับสารละลายของเงินไอออน โดยการคำนวณทั้งทางตรงและทางอ้อม

วิธีทดลอง

1. ทำความสะอาดลวดทองแดงด้วยกระดาษทราย ขัดให้ปราศจากออกไซด์ของโลหะ
2. ตัดลวดทองแดงเป็นชิ้นเล็ก ๆ แล้วชั่งให้ได้น้ำหนักแน่นอนและละลายด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้าหนักประมาณ 0.050 กรัม

3. ใส่ลวดทองแดงที่ซั่งแล้วลงในปิเคเกอร์ขนาด 150 มล.
4. ปิเปตสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 50.0 มล. ใส่ลงในปิเคเกอร์ที่มีลวดทองแดงอยู่
5. คนจนกระทั่งลวดทองแดงทำปฏิกิริยากับเงินไอออนจนหมด แล้วได้โลหะเงินขึ้นแทน (อุ่นบนเตาให้ความร้อนอย่าให้เดือดเพื่อให้การละลายดีขึ้น)
6. กรองสารละลายโดยใช้กระดาษกรอง What-mann เบอร์ 5
7. ล้างตะกอนที่กรองได้ด้วยน้ำกลั่นอุ่น ๆ และเก็บสารละลายที่กรองได้รวมทั้งน้ำล้างตะกอนไว้ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. (ตรวจสอบให้แน่ใจว่าน้ำล้างตะกอนปราศจากสารละลาย AgNO_3 ด้วยการนำน้ำล้างตะกอนหยดสุดท้ายมาทดสอบกับกรดเกลือ)
8. ทำปริมาตรของน้ำที่กรองได้ให้เป็น 100 มล. พอดี ด้วยน้ำกลั่นที่ปราศจากคลอไรด์.
9. ปิเปตสารละลายในข้อ (8) ใส่ลงในขวดรูปกรวย 3 ใบ ๆ ละ 25 มล.
10. ดิเตรตสารละลายในขวดรูปกรวยด้วยสารละลายมาตรฐาน KSCN โดยใช้เฟอร์ริกอัลลัมเป็นอินดิเคเตอร์ (วิธีโวลฮาร์ด) บันทึกข้อมูลที่ได้จากการดิเตรต
11. นำตะกอนเงินที่ค้างอยู่บนกระดาษกรองที่กรองได้ในข้อ 6 และ 7 ซึ่งยังอยู่บนกรวยกรอง วางบนขวดรูปกรวยแล้วใช้แท่งแก้วเจาะรูที่กระดาษกรองตรงกับกรวย (พยายามใช้ขวดฉีดน้ำกลั่นฉีดน้ำใส่ตะกอนเงินให้ลงไปอยู่ในขวดรูปกรวยให้หมด)
12. ละลายตะกอนเงินในขวดรูปกรวยด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 6 M จำนวนเล็กน้อย
13. เพื่อให้ตะกอนเงินละลายได้รวดเร็ว และเพื่อเป็นการไล่ออกไซด์ของไนโตรเจนที่เกิดขึ้นในการละลาย ควรนำไปอุ่นบนเตาให้ความร้อนด้วย
14. นำสารละลายของเงินที่ได้จากข้อ (13) ถ่ายใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. (ใช้น้ำกลั่นล้างขวดรูปกรวยใส่ลงในขวดวัดปริมาตรด้วยจนแน่ใจว่าไม่มีสารติดอยู่ ในการทำควรระมัดระวังไม่ให้ใช้น้ำกลั่นมากจนเกินไป จะทำให้ปริมาตรรวมเกิน 100 มล.) ทำปริมาตรให้พอดีขีดของขวดวัดปริมาตรด้วยน้ำกลั่นแล้วเขย่าสารละลายให้ทั่ว
15. ปิเปตสารละลายในข้อ (14) ใส่ลงในขวดรูปกรวย 3 ใบ ๆ ละ 25 มล.
16. ดิเตรตสารละลายทั้งหมดนี้ด้วยสารละลายมาตรฐาน KSCN โดยใช้เฟอร์ริกอัลลัมเป็นอินดิเคเตอร์ (บันทึกข้อมูล)

จากผลการทดลองที่ได้จึงคำนวณหาหน้าหนักสมมูลของทองแดงทั้งวิธีตรงและวิธีอ้อม

ตัวอย่างผลที่ได้จากการทดลองและการคำนวณ

สรุปผลที่ได้จากการทดลอง

- น้ำหนักของลวดทองแดงที่ชั่งได้ = 0,0502 กรัม
- ผลการวิเคราะห์สารละลายที่กรองได้ คือ 8.50, 8.55, 8.55 มล.
ค่าเฉลี่ย = 8.53 มล.
- ผลการวิเคราะห์สารละลายที่ได้จากการละลายตะกอนเงินคือ
4.00, 4.00, 3.95 มล.
ค่าเฉลี่ย = 3.98 มล.
- สารละลาย AgNO_3 ที่เตรียมมีความเข้มข้น = 0.1010 M
- สารละลาย KSCN จำนวนความเข้มข้นที่ได้จากการหาความเข้มข้นที่แน่นอน
กับ AgNO_3 ได้เท่ากับ 0.0997 M

การคำนวณโดยวิธีตรง

ตะกอนเงินที่เกิดขึ้นจะสมมูลกับลวดทองแดงที่มีอยู่ สารละลายของตะกอนเงินที่เกิดขึ้น 25 มล. ทำปฏิกิริยาพอดี สารละลาย KSCN จำนวน 3.98 มล.

$$\begin{aligned} \text{(แสดงว่าสารละลายของตะกอนเงิน 25 มล. จะมีเงินอยู่)} &= 3.98 \times 0.0997 \\ &= 0.397 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

เพราะว่าน้ำหนักโมเลกุลของเงินเท่ากับน้ำหนักสมมูลของเงิน

∴ สารละลายของตะกอนเงิน 25 มล. จะมีเงินอยู่ = 0.397 มิลลิสมมูล
แต่สารละลายของตะกอนเงินทั้งหมดที่เกิดขึ้นมีปริมาตรเท่ากับ 100 มล.

$$\begin{aligned} \text{ตะกอนเงินที่สมมูลกับลวดทองแดง} &= \frac{0.397 \times 100}{25} \\ &= 1.59 \text{ มิลลิสมมูล} \\ &= 1.59 \times 10^{-3} \text{ กรัมสมมูล} \\ \text{จำนวนกรัมสมมูลของลวดทองแดง} &= \frac{\text{น้ำหนักของลวดทองแดง}}{\text{น้ำหนักสมมูลทองแดง}} \\ 1.59 \times 10^{-3} &= \frac{0.0502}{\text{น้ำหนักสมมูลทองแดง}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{น้ำหนักสมมูลของทองแดง} &= \frac{0.0502 \times 10^3}{1.59} \\ &= 31.6 \end{aligned}$$

การคำนวณโดยวิธีอ้อม

ปริมาตรของสารละลายเงินที่เติมให้มากเกินไปในการทำปฏิกิริยากับลวดทองแดง คือ 50.0 มล.
แสดงว่าสารละลายเงินที่ใช้มีเงิน

$$\begin{aligned} &= 50.0 \times 0.1010 \text{ มิลลิโมล} \\ &= 5.05 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

เมื่อทำปฏิกิริยากับลวดทองแดงแล้ว สารละลายเงินจะมีเงินเหลือเท่ากับส่วนที่นำสารละลายที่กรองได้ไปติเตอรต์กับสารละลายของน้ำที่กรองได้ 25 มล. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ KSCN 8.53 มล.

$$\begin{aligned} \therefore \text{ใน 25 มล. จะมีเงินอยู่เท่ากับ } &8.53 \times 0.0997 \text{ มิลลิโมล} \\ &= 0.850 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

แต่สารละลายของน้ำที่กรองได้มีปริมาตร = 100 มล.

$$\text{สารละลายน้ำที่กรองได้ทั้งหมดจะมีเงิน} = \frac{0.850 \times 100}{25}$$

$$= 3.40 \text{ มิลลิโมล}$$

สารละลายเงินที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับทองแดง = ปริมาณเงินที่ใช้เริ่มต้น - ปริมาณเงินที่เหลือในสารละลายส่วนที่กรองได้

$$= 5.05 - 3.40 \text{ มิลลิโมล}$$

$$= 1.65 \text{ มิลลิโมล}$$

เพราะว่าน้ำหนักในโมเลกุลของเงินเท่ากับน้ำหนักสมมูลของเงิน

$$\therefore \text{ปริมาณเงินที่สมมูลกับทองแดง} = 1.65 \text{ มิลลิโมล}$$

$$= 1.65 \times 10^{-3} \text{ โมล}$$

จำนวนกรัมสมมูลของทองแดง = $\frac{\text{น้ำหนักของทองแดง}}{\text{น้ำหนักสมมูลทองแดง}}$

$$\therefore \text{น้ำหนักสมมูลทองแดง} = \frac{0.0502 \times 10^3}{1.65}$$

$$= 30.42$$

หมายเหตุ ในการทดลองที่ 4.1 การหาน้ำหนักสมมูลของทองแดง ถ้าหากว่าทางเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเป็นผู้เตรียมสารละลาย AgNO_3 ให้ใช้ นักศึกษาจำเป็นต้องทำการติเตรตหาความเข้มข้นที่ถูกต้องของสารละลาย AgNO_3 ด้วยสารละลายมาตรฐานปรอทอมิเข้มข้น 0.1 M NaCl ทุกครั้ง โดยวิธีการของโวลฮาร์ด (Volhard's Method) หารายละเอียดได้จากหนังสือปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ CH 234 มหาวิทยาลัยรามคำแหง โดยผศ. ชูติมา เลิศชวนะกุล หมายเลขการพิมพ์ 26265