

Electrochemistry

บทที่ 4

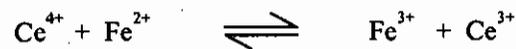
เคมีไฟฟ้า

Electrochemistry

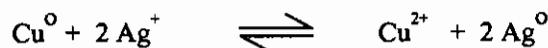
หลักการ (Principle)

ปฏิกิริยาเคมีที่เรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox - reduction) คือ ปฏิกิริยาที่มีการให้และรับอิเล็กตรอนเกิดขึ้น โดยมีสารตัวหนึ่งเป็นตัวให้อิเล็กตรอนที่เรียกว่าตัวรีดิวซ์ (reducing agent) และสารตัวอีกตัวหนึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่เรียกว่าตัวออกซิไดส์ (oxidizing agent) การเกิดการให้และรับอิเล็กตรอนขึ้นในปฏิกิริยาเคมีเป็นเรื่องที่น่าสนใจ เพราะการถ่ายเทอิเล็กตรอนจะทำให้มีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ จึงทำให้เกิดแขนงวิชาใหม่ขึ้นมาในวิชาเคมีที่เรียกว่าเคมีไฟฟ้า (electrochemistry)

ในปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีสารชนิดหนึ่งเป็นตัวให้อิเล็กตรอนและอีกชนิดหนึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอน เมื่อนำสารสองชนิดผสมกันถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงสี จะไม่สามารถมองเห็นได้ว่าการถ่ายเทอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาเกิดขึ้น เช่น

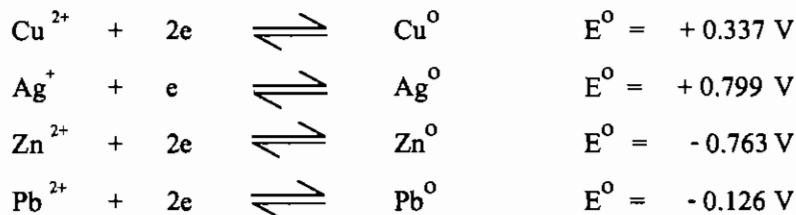


แต่ถ้ามีการเติมอินดิเคเตอร์ หรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีการเปลี่ยนแปลงที่สามารถสังเกตเห็นได้ จึงจะทราบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้น เช่น

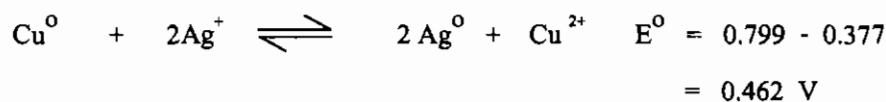


เริ่มต้นนำสารละลาย Ag^+ มาผสมกับโลหะทองแดงที่เป็นของแข็ง ปรากฏว่าโลหะทองแดงจะละลายหายไป ในขณะที่เดียวกันเราสามารถสังเกตเห็นโลหะเงินเกิดขึ้นมาแทนที่ ในปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ Cu^0 ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ และ Ag^+ ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดส์

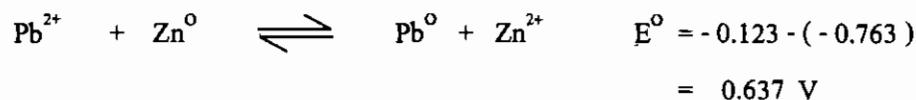
การที่ทราบว่าปฏิกิริยารีดอกซ์จะเกิดขึ้นได้หรือไม่ หรือสารตัวใดเป็นตัวออกซิไดส์หรือตัวรีดิวซ์ สามารถดูได้จากค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (E°) ของครึ่งปฏิกิริยาที่มีอยู่ในหยาบภาคผนวกของหนังสือปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ 2 ถ้าครึ่งปฏิกิริยาใดที่มีค่า E° เป็นค่าบวก (+) แสดงว่าสารตัวนั้นเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงกว่าไฮโดรเจนไอออน และถ้าครึ่งปฏิกิริยาใดมีค่า E° เป็นค่าลบ (-) แสดงว่าสารนั้นเป็นออกซิไดส์ที่อ่อนกว่าไฮโดรเจนไอออน เช่น



จากค่า E° แสดงว่า Ag^+ และ Cu^{2+} เป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงกว่าไฮโดรเจนไอออน และ Ag^+ จะเป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่า Cu^{2+} เพราะค่า E° เป็นค่าบวกมากกว่า ดังนั้น Ag^+ จึงสามารถทำปฏิกิริยากับ Cu^{2+} ได้ โดยที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาสมบูรณ์ดังนี้



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



การที่จะพิจารณาว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ใดๆ สามารถเกิดขึ้นได้หรือไม่นั้น ทำได้โดยรวมค่า E° ของครึ่งปฏิกิริยาเข้าด้วยกัน ถ้าได้ค่าเป็นบวกแสดงว่าปฏิกิริยานั้นสามารถเกิดขึ้นได้ ถ้าได้ค่าเป็นลบแสดงว่าปฏิกิริยานั้นไม่สามารถเกิดขึ้นได้



การหาน้ำหนักสมมูลของทองแดง

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

น้ำหนักสมมูลของสารที่เป็นตัวออกซิไดส์ หรือตัวรีดิวซ์ มีค่าเท่ากับน้ำหนักสูตร (formula weight) หารด้วยจำนวนออกซิเดชันสเตตที่เปลี่ยนไป นั่นคือ

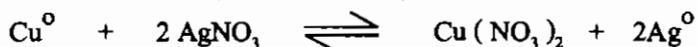
$$\text{น้ำหนักสมมูลของ Cu} = \frac{\text{น้ำหนักอะตอมของ Cu}}{2}$$

เพราะปฏิกิริยาของทองแดงที่เกิดขึ้นมีการถ่ายเทอิเล็กตรอน หรือเปลี่ยนออกซิเดชันสเตตไปเท่ากับ 2



ในการทดลองถ้าสามารถหาจำนวนกรัมสมมูลของสารที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายได้ก็สามารถคำนวณหาน้ำหนักสมมูลของทองแดงได้

เงินไอออน (Ag^+) สามารถทำปฏิกิริยากับ Cu° ได้ปฏิกิริยา



เมื่อเติมเงินไอออนลงในโลหะทองแดงให้มากเกินพอ และปล่อยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นจนสมบูรณ์จะเกิดโลหะเงิน (Ag°) ขึ้นทันที ในการทดลองถ้าทราบปริมาณของ AgNO_3 ที่นำมาใช้ในคอนเริ่มต้นและสามารถไทเทรตหา ปริมาณ AgNO_3 ที่เหลือหลังจากทำปฏิกิริยาได้โดยวิธี ไวลฮาร์ดก็สามารถคำนวณหาปริมาณของ AgNO_3 ที่สมมูลกับลวดทองแดงได้เป็นวิธีที่เรียกว่าวิธีอ้อม (Indirect method) ในการทดลองถ้ากรองเอาโลหะเงินที่เกิดขึ้นซึ่งสมมูลกับปริมาณของลวดทองแดง แล้วนำโลหะเงินนั้นมาละลายในกรดไนตริกจะได้สารละลายของ AgNO_3 ซึ่งสามารถไทเทรตหาปริมาณ โดยวิธี ไวลฮาร์ดได้เช่นกัน เมื่อทราบปริมาณ AgNO_3 ที่สมมูลกับลวดทองแดงก็สามารถหาน้ำหนักสมมูลทองแดงได้ การหาน้ำหนักสมมูลของทองแดงโดยวิธีการนี้เรียกว่าวิธีตรง (Direct method)

จุดประสงค์ของการทดลอง

ทำการทดลองหาน้ำหนักสมมูลของทองแดงโดยวิธีการแทนที่กับสารละลายของเงินไอออน โดยการคำนวณทั้งทางตรงและทางอ้อม

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

▪ ขวดวัดปริมาตร	ขนาด	100 มล.	2 ใบ
▪ ขวดรูปกรวย	ขนาด	250 มล.	3 ใบ
▪ บิวเรต	ขนาด	50 มล.	1 ใบ
▪ ปิเปต	ขนาด	25 มล.	1 อัน
▪ บีกเกอร์	ขนาด	25 มล.	4 ใบ
▪ เตาให้ความร้อน (Hot plate)			1 เตา
▪ กรวยกรอง			1 อัน
▪ กระดาษกรอง Whatmann No. 5			

สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

1. ลวดทองแดง
2. สารละลายมาตรฐานปรอท 0.1 M AgNO_3 เตรียมได้โดยชั่งน้ำหนักอย่างละเอียด AgNO_3 ที่บริสุทธิ์หนักประมาณ 1.7 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นทำให้มีปริมาตรครบ 100 มล. ในขวดวัดปริมาตร (คำนวณความเข้มข้นที่ถูกต้องของสารละลาย AgNO_3 จากน้ำหนักที่ชั่งได้)
3. สารละลายมาตรฐานทิตเนียม 0.1 KSCN จำนวน 250 มล. ที่หาความเข้มข้นที่แน่นอนแล้วโดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานปรอท 0.1 M AgNO_3 โดยวิธีไวลฮาร์ด
4. เฟอริกอัลลัมอินดิเคเตอร์ (ferric alum indicator)
5. กรดไนตริกเข้มข้น (HNO_3 , conc.)

วิธีทดลอง

1. ทำความสะอาดหลอดทองแดงด้วยกระดาษทรายขัดให้ปราศจากออกไซด์ของโลหะ
2. ตัดหลอดทองแดงเป็นชิ้นเล็กๆ แล้วล้างให้น้ำหนักแน่นอนและละเอียดด้วยเครื่องไฟฟ้า หนักประมาณ 0.0500 กรัม
3. ใส่หลอดทองแดงที่ล้างแล้วลงในบีกเกอร์ขนาด 150 มล.
4. บีบอัดสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 , 50.0 มล. ใส่ลงในบีกเกอร์ที่มีหลอดทองแดงอยู่
5. คนสารละลายจนกระทั่งหลอดทองแดงทำปฏิกิริยากับเงินไอออนจนหมด แล้วได้โลหะเงินเกิดขึ้นแทน (อุณหภูมิต่ำให้ความร้อนอย่าให้เดือดเพื่อให้การละลายดีขึ้น)
6. กรองสารละลายโดยใช้กระดาษกรอง Whatmann เบอร์ 5 (เก็บตะกอนเงินที่ได้ไว้ใช้ต่อไปในข้อ 11)
7. ล้างตะกอนที่กรองได้ด้วยน้ำกลั่นอุ่นๆ และเก็บสารละลายที่กรองได้รวมทั้งน้ำล้างตะกอนไว้ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. (ตรวจสอบให้แน่ใจว่าน้ำล้างตะกอนปราศจากสารละลาย AgNO_3 , ด้วยการนำน้ำล้างตะกอนหยดสุดท้ายมาทดสอบกับกรดเกลือเจือจาง)
8. ปรับปริมาตรของน้ำที่กรองได้ให้เป็น 100 มล. พอดี ด้วยน้ำกลั่นที่ปราศจากคลอไรด์
9. บีบอัดสารละลายในข้อ (8) ใส่ลงในขวดรูปกรวย 3 ใบๆ ละ 25 มล.
10. ไทเทรตสารละลาย (ที่ได้จากข้อ 9) ด้วยสารละลายมาตรฐาน KSCN โดยใช้เฟอร์ริกอัลบั้มเป็นอินดิเคเตอร์ (วิธีโวลฮาร์ด) บันทึกข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต
11. นำตะกอนเงินที่ล้างอยู่บนกระดาษกรองที่กรองได้ในข้อ 6 ซึ่งยังอยู่บนกรวยกรองวางบนขวดรูปกรวยแล้วใช้แท่งแก้วเจาะรูที่กระดาษกรองตรงกับกรวย (พยายามใช้ขวดฉีดน้ำกลั่นฉีดน้ำไล่ตะกอนเงินให้ลงไปอยู่ในขวดรูปกรวยให้หมด)
12. ละลายตะกอนเงินในขวดรูปกรวยด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 6 M จำนวนเล็กน้อย
13. อุณหภูมิเพื่อให้ตะกอนเงินละลายได้รวดเร็ว และเพื่อเป็นการไล่ออกไซด์ของไนโตรเจนที่เกิดขึ้นในการละลาย ควรนำไปอุ่นบนเตาให้ความร้อนด้วย

14. นำสารละลายของเงินที่ได้จากข้อ (13) ถ่ายใส่ในขวดวัดปริมาตร 100 มล. (ใช้น้ำกลั่นล้างขวดรูปกรวยใส่ลงในขวดวัดปริมาตรด้วยจนแน่ใจว่าไม่มีสารติดอยู่ ในการทำควรระมัดระวังไม่ให้ใช้น้ำกลั่นมากจนเกินไป จะทำให้ปริมาตรรวมเกิน 100 มล.) ทำปริมาตรให้พอดีขีดของขวดวัดปริมาตรด้วยน้ำกลั่นแล้วเขย่าสารละลายให้ทั่ว

15. ปิเปตสารละลายในข้อ (14) ใส่ลงในขวดรูปกรวย 3 ใบๆ ละ 25 มล.

16. ไทเทรตสารละลายทั้งหมดนี้ด้วยสารละลายมาตรฐาน KSCN โดยใช้เฟอร์ริกอัลลัมเป็นอินดิเคเตอร์ (บันทึกข้อมูล)

จากผลการทดลองที่ได้จึงคำนวณหาปริมาณน้ำหนักสมมูลของทองแดงทั้งวิธีตรงและวิธีอ้อม

ตัวอย่างผลที่ได้จากการทดลองและการคำนวณ

สรุปผลที่ได้จากการทดลอง

⇒ น้ำหนักของลวดทองแดงที่ชั่งได้ = 0.0502 กรัม

⇒ ผลการไทเทรตสารละลายที่กรองได้คือ 8.50, 8.55, 8.55 มล.

ค่าเฉลี่ย = 8.53 มล.

⇒ ผลการไทเทรตสารละลายที่ได้จากการละลายตะกอนเงินคือ 4.00, 4.00, 3.95 มล.

ค่าเฉลี่ย = 3.98 มล.

⇒ สารละลาย AgNO_3 ที่เตรียมคำนวณความเข้มข้นได้ = 0.1010 M

⇒ สารละลาย KSCN คำนวณความเข้มข้นที่ได้จากการหาความเข้มข้นที่แน่นอน โดย

ไทเทรตกับ 0.1010 M AgNO_3 ได้เท่ากับ 0.0997 M

การคำนวณโดยวิธีตรง

⇒ ตะกอนเงินที่เกิดขึ้นจะสมมูลกับลาวทองแดงที่มีอยู่ 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

$$\therefore \text{สารละลายของตะกอนเงิน 25 มล. จะมีเงินอยู่} = 0.397 \text{ มิลลิกรัมสมมูล}$$

⇒ แต่สารละลายของตะกอนเงินทั้งหมดที่เกิดขึ้นมีปริมาตรเท่ากับ 100 มล.

$$\begin{aligned} \therefore \text{ตะกอนเงินที่สมมูลกับลาวทองแดง} &= \frac{0.397 \times 100}{25} \\ &= 1.59 \text{ มิลลิกรัมสมมูล} \\ &= 1.59 \times 10^{-3} \text{ กรัมสมมูล} \end{aligned}$$

$$\text{จำนวนกรัมสมมูลของลาวทองแดง} = \frac{\text{น้ำหนักของลาวทองแดง}}{\text{น้ำหนักสมมูลทองแดง}}$$

$$1.59 \times 10^{-3} = \frac{0.0502}{\text{น้ำหนักสมมูลทองแดง}}$$

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

การคำนวณโดยวิธีอ้อม

⇒ ปริมาตรของสารละลายเงินที่เตรียมให้มากเกินไปในการทำปฏิกิริยากับลาวทองแดง คือ 50.0 มล

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

⇒ เมื่อทำปฏิกิริยากับลวดทองแดงแล้ว สารละลายเงินจะมีเหลือเท่ากับส่วนที่นำสารละลายที่กรองได้ไปไทเทรตกับ KSCN โดยนำสารละลายมา 25 มล. ไทเทรตพอดีกับ KSCN 8.53 มล.

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{แต่สารละลายของน้ำที่กรองได้มีปริมาตรทั้งหมด} &= 100 \text{ มล.} \\ \therefore \text{สารละลายน้ำที่กรองได้ทั้งหมดจะมีเงิน} &= \frac{0.850 \times 100}{25} \\ &= 3.40 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{สารละลายเงินที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับทองแดง} &= \text{ปริมาณเงินที่ใช้เริ่มต้น - ปริมาณเงินที่เหลือในสารละลายส่วนที่กรองได้} \\ &= 5.05 - 3.40 \text{ มิลลิโมล} \\ &= 1.65 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{เพราะว่าน้ำหนักในโมเลกุลของเงินเท่ากับน้ำหนักรวมของเงิน} \\ \therefore \text{ปริมาณเงินที่สมมูลกับทองแดง} &= 1.65 \text{ มิลลิกรัมสมมูล} \\ &= 1.65 \times 10^{-3} \text{ กรัมสมมูล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{จำนวนกรัมสมมูลของทองแดง} &= \frac{\text{น้ำหนักของทองแดง}}{\text{น้ำหนักรวมของทองแดง}} \\ \therefore \text{น้ำหนักรวมของทองแดง} &= \frac{0.0502 \times 10^3}{1.65} \\ &= 30.42 \end{aligned}$$

หมายเหตุ

ในการทดลองที่ 4.1 การหาน้ำหนักสมมูลของทองแดง ถ้าหากว่าทางเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเป็นผู้เตรียมสารละลาย AgNO_3 ให้ใช้ นักศึกษาจำเป็นต้องทำการไทเทรตหาความเข้มข้นที่ถูกต้องของสารละลาย AgNO_3 ด้วยสารละลายมาตรฐานปรอทมีเข้มข้น 0.1 M NaCl ทุกครั้ง โดยวิธีการของโวลฮาร์ด (Volhard's Method) อ่านรายละเอียดได้จากหนังสือปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ CM 237 มหาวิทยาลัยรามคำแหง เรียบเรียงโดยรศ. ชุตินา ศรีวิบูลย์ และรศ. ชัชชัย ศรีวิบูลย์