

CHEMISTRY-PAT-2

ไฟฟ้าเคมี (ส่วนที่ 1)

คำศัพท์ที่สำคัญ (ควรท่องจำให้แม่นยำครับ)

- **ไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry)** คือ การเปลี่ยนแปลงที่เกี่ยวข้องกับพลังงานเคมีและพลังงานไฟฟ้า
- + **เซลล์กัลวานิก (Galvanic Cell)** คือ เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่มีการเปลี่ยนพลังงานเคมี เป็น พลังงานไฟฟ้า
- + **เซลล์อิเล็กโทรไลติก (Electrolytic Cell)** คือ เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่มีการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้า เป็น พลังงานเคมี
- **ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical reaction)** เป็นการเปลี่ยนแปลงของสสารที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอน
- **ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction)** คือ ปฏิกิริยาที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อย 2 ชนิด ได้แก่

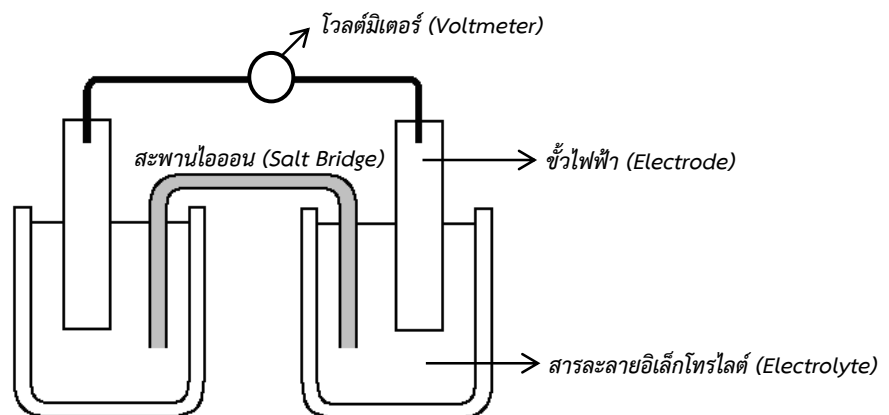
1. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction)

- ปฏิกิริยาที่มีการเสียหรือจ่ายอิเล็กตรอน
- ทำให้อนุภาคที่เสียอิเล็กตรอน มีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น
- สารที่เสียหรือจ่ายอิเล็กตรอนให้แก่สารอื่น เรียกว่า ตัวรีดิวซ์ หรือ ตัวถูกออกซิไดซ์

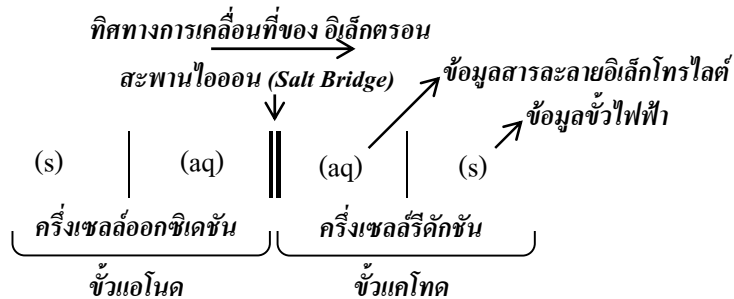
2. ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction)

- ปฏิกิริยาที่มีรับอิเล็กตรอน
- อนุภาคที่รับอิเล็กตรอน มีเลขออกซิเดชันลดลง
- สารที่รับอิเล็กตรอนจากสารอื่น เรียกว่า ตัวออกซิไดซ์ หรือ ตัวถูกรีดิวซ์

- **ลักษณะของเซลล์กัลวานิก**



สามารถเขียนเซลล์ไฟฟ้าได้ด้วย แผนภาพเซลล์กัลวานิก ดังนี้



- ชนิดของขั้วไฟฟ้า	กัลวานิก	-		+	
	อิเล็กโทรล.	+		-	
- ค่าศักย์ไฟฟ้าของสาร	กัลวานิก	E° น้อย		E° มาก	ทำให้ค่า $E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{แคโทด}} - E^\circ_{\text{แอโนด}} = +$
	อิเล็กโทรล.	E° มาก		E° น้อย	ทำให้ค่า $E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{แคโทด}} - E^\circ_{\text{แอโนด}} = -$

การตรวจสอบว่าปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์หรือไม่นั้น สามารถพิจารณาได้จาก การหาเลขออกซิเดชันของธาตุในปฏิกิริยาเคมีนั่นเอง : เพราะเราไม่สามารถมองเห็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้

เลขออกซิเดชัน (Oxidation Number) คือ จำนวนเลขที่แสดงประจุไฟฟ้าสมมุติของอะตอม ของธาตุ ในสารเคมี อาจเป็นเลขจำนวนเต็มบวก เต็มลบ เต็มศูนย์ หรือเป็นจุดทศนิยมของอะตอมของธาตุ

ในการหาเลขออกซิเดชันของอะตอมต่างๆ ในสารเคมี มีหลักในการพิจารณากลุ่มของอะตอมออกเป็น 3 กลุ่มดังนี้

กรณีอะตอมอยู่ในรูปของ **ธาตุ**

ธาตุอะตอมเดี่ยว (เวลาเขียนสูตรเคมีของธาตุ จะเขียนเพียงสัญลักษณ์ของธาตุ ห้อย 1 เท่านั้น)

ธาตุอะตอมเดี่ยว (ที่อยู่อะตอมเดี่ยวจริงๆ ในธรรมชาติ) ได้แก่ He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

ธาตุอะตอมเดี่ยว (ที่ไม่ได้อยู่อะตอมเดี่ยวจริงๆ ในธรรมชาติ) ได้แก่ โลหะทุกตัว, C (เพชร, แกรไฟต์), Si (บริสุทธิ์)

ธาตุอะตอมคู่ (เวลาเขียนสูตรเคมีของธาตุ จะเขียนสัญลักษณ์ของธาตุ และเลขห้อย เป็น 2)

ได้แก่ $H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2$

ธาตุหลายอะตอม (เวลาเขียนสูตรเคมีของธาตุ จะเขียนสัญลักษณ์ของธาตุ และเลขห้อยมากกว่า 2 ขึ้นไป)

ได้แก่ O_3, P_4, S_8

อะตอมของธาตุอิสระในธรรมชาติ จะมีเลขออกซิเดชัน เป็น 0

กรณีอะตอมอยู่ในรูปของ พันธะไอออนิก

อะตอมที่เป็นฝ่าย จ่ายอิเล็กตรอน แก่อะตอมอื่น อะตอมนั้นจะมีเลขออกซิเดชันเป็น + เท่ากับจำนวน อิเล็กตรอน ที่ให้ไป

อะตอมที่เป็นฝ่าย รับอิเล็กตรอน จากอะตอมอื่น อะตอมนั้นจะมีเลขออกซิเดชันเป็น - เท่ากับจำนวน อิเล็กตรอน ที่รับมา

1. เลขออกซิเดชันของธาตุโลหะ

- เลขออกซิเดชันของธาตุโลหะหมู่ 1 ในสารประกอบทุกชนิด จะมีค่าเป็น +1
- เลขออกซิเดชันของธาตุโลหะหมู่ 2 ในสารประกอบทุกชนิด จะมีค่าเป็น +2
- เลขออกซิเดชันของธาตุโลหะที่มักมีเลขออกซิเดชันเพียงค่าเดียว ได้แก่ Al = +3 , Sc = +3 , Zn = +2 , Ag = +1 , Cd = +2
- เลขออกซิเดชันของธาตุโลหะนอกเหนือ จะมีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า

2. ผลรวมของเลขออกซิเดชันของอะตอมทุกอะตอมในสารประกอบจะมีค่าเป็น 0

3. ผลรวมของเลขออกซิเดชันของอะตอมทุกอะตอมในไอออน จะเท่ากับประจุที่แสดงกำกับของไอออนนั้น เช่น OH^- , NO_3^- , CO_3^{2-}

4. เลขออกซิเดชันของธาตุอโลหะ

- เลขออกซิเดชันของ F = -1
- เลขออกซิเดชันของ H ทั่วไป จะมีค่าเป็น +1
ยกเว้นในสารประกอบไฮไดรด์ จะมีค่าเป็น -1
- เลขออกซิเดชันของ O ทั่วไป จะมีค่าเป็น -2
ยกเว้นในสารประกอบเปอร์ออกไซด์ จะมีค่าเป็น -1 เช่น H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2
ยกเว้นในสารประกอบซูเปอร์ออกไซด์ จะมีค่าเป็น -0.5 เช่น NaO_2 , KO_2
- เลขออกซิเดชันของธาตุในหมู่ 17 = -1 , หมู่ 16 = -2 , หมู่ 15 = -3 , หมู่ 14 = -4

แบบฝึกหัด

NaCl	MnO ₂	KMnO ₄	BaSO ₄	NH ₄ NO ₃
Ba(ClO ₃) ₂	Ag(NH ₃) ₂ Cl	[Cr(NH ₃)(H ₂ O) ₂ Cl ₂] ⁺	[CuBr ₄] ²⁻	[Co(CN) ₄] ⁴⁻

กรณีอะตอมอยู่ในรูปของ **พันธะโควาเลนต์**

การคิดเลขออกซิเดชัน ในสารประกอบจะถือว่าธาตุที่มีค่า EN สูงจะได้อิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะไปครอบครอง ส่วนธาตุที่มีค่า EN ต่ำจะเสียอิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะนั้นไปอย่างถาวร เลขออกซิเดชันจะคิดจากจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่ปรากฏล้อมรอบอะตอมนั้นอยู่ตามแนวคิดดังกล่าว เทียบกับจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนของธาตุนั้นก่อนเกิดพันธะ

แบบฝึกหัด



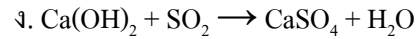
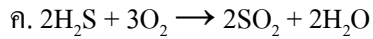
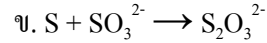
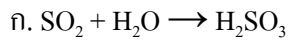
- (A-NET 49) ข้อใดเรียงลำดับเลขออกซิเดชันของธาตุแทรนซิชันในสารประกอบจากมากไปน้อยได้ถูกต้อง
 - [Co(NH₃)₄Cl₂]Cl , Na₂Cr₂O₇ , K₂[Ni(CN)₄]
 - K[Au(CN)₂] , Na₂Cr₂O₇ , K₃[Fe(CN)₆]
 - [Co(NH₃)₄Cl₂]Cl , Na₂[Ni(CN)₄] , K[Au(CN)₂]
 - K₃[Fe(CN)₆] , K[Au(CN)₂] , [Co(NH₃)₄Cl₂]Cl
- (PAT ก.ค. 53) ผลรวมของเลขออกซิเดชันของธาตุแทรนซิชันคู่ใดมีค่าต่ำที่สุด

1. [FeSCN] ²⁺ กับ [Ni(NH ₃) ₆]Br ₂	2. [Fe(CN) ₆] ³⁻ กับ [Cu(NH ₃) ₄]SO ₄
3. K ₄ [Ni(CN) ₄] กับ K ₃ [Fe(CN) ₆]	4. K ₄ [Fe(CN) ₆] กับ [CoCl(NH ₃) ₅] ²⁺
- (PAT ต.ค. 52) ธาตุคาร์บอนคู่ใดที่มีค่าเลขออกซิเดชันแตกต่างกันน้อยที่สุดเป็นของโมเลกุลในข้อใด

1. CH ₃ CH ₂ MgBr	2. CH ₃ CHO
3. CH ₃ CN	4. CH ₃ CH ₂ Cl
- (PAT มี.ค. 54) เลขออกซิเดชันของคาร์บอนในหมู่คาร์บอกซิลิกในกรด HOOC(CH₂)₃COOH มีค่าเท่าใด

1. 1	2. 2
3. 3	4. 4

5. ปฏิกริยาใดต่อไปนี้ที่เลขออกซิเดชันของ S ไม่เปลี่ยนแปลง



1. ก และ ข

2. ข และ ค

3. ค และ ง

4. ก และ ง

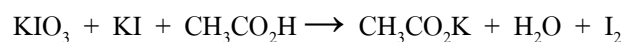
5. ก เท่านั้น

การดุลสมการรีดอกซ์

วิธีเลขออกซิเดชัน (หรืออาจจะเรียกว่า การดุลเต็มเซลล์) ใช้สำหรับการดุล สมการ โมเลกุล

- พิจารณาเลขออกซิเดชันของอะตอมต่างๆ ในโมเลกุลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์
จับคู่อะตอมที่มีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น และคู่อะตอมที่มีเลขออกซิเดชันลดลง
ข้อควรระวัง ควรพิจารณาให้ครบถ้วนเพราะอาจจะมีมากกว่า 2 คู่ ที่มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน
- พิจารณาว่า ตัวจ่าย 1 อนุภาค จ่ายอิเล็กตรอนสุทธิเท่าไร และตัวรับ 1 อนุภาค รับอิเล็กตรอนสุทธิเท่าไร
- ปรับจำนวนตัวรับและตัวจ่าย ให้มีการรับและจ่ายอิเล็กตรอนให้เท่ากัน โดยการเติมเลขดุลสมการเข้าไปที่หน้าโมเลกุลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ซึ่งประกอบด้วยอะตอมดังกล่าว
- ปรับจำนวนผลของการรับและผลของการจ่ายให้สอดคล้องกับจำนวนอิเล็กตรอนที่รับและจ่ายในปฏิกิริยา
- ดุลอะตอมอื่นๆ ที่เหลืออยู่ด้วยการตรวจพินิจตามปกติ

6. (B-PAT ต.ค.51) ผลรวมของสัมประสิทธิ์หน้า KIO_3 และ KI ของสมการต่อไปนี้ เมื่อดุลสมการแล้วเป็นเท่าไร



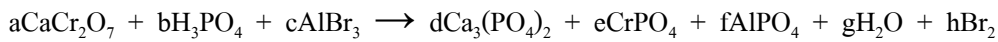
1. 2

2. 4

3. 6

4. 8

7. (A-NET ปี 50) จากปฏิกิริยารีดอกซ์ต่อไปนี้



ถ้า $a = 3$ ในสมการที่ดุลแล้ว h มีค่าเท่าใด

- | | |
|------|------|
| 1. 3 | 2. 5 |
| 3. 7 | 4. 9 |

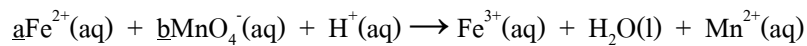
วิธีครึ่งปฏิกิริยา (หรืออาจจะเรียกว่าดุลครึ่งเซลล์) ใช้กับการดุลสมการไอออนิก

1. สภาพกรด

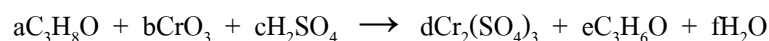
- 1.1 จับคู่สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ แยกออกเป็นสองครึ่งปฏิกิริยา
- 1.2 ในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา พิจารณาอะตอมอื่นที่ไม่ใช่ O และ H เดิมเลขดุลเข้าไปข้างใดข้างหนึ่งหรือทั้งสองข้าง เพื่อให้อะตอมชนิดนั้นมีจำนวนเท่ากันทั้งสองข้างเสียก่อน
- 1.3 ในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา พิจารณาอะตอม O เดิม H_2O เข้าไปในข้างใดข้างหนึ่งเท่ากับจำนวน O ที่ขาดไปในข้างนั้น
- 1.4 ในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา พิจารณาอะตอม H เดิม H^+ เข้าไปในข้างใดข้างหนึ่งเท่ากับจำนวน H ที่ขาดไปในข้างนั้น
- 1.5 ในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา พิจารณาประจุรวมในแต่ละข้าง เดิม e^- จำนวนเหมาะสมเข้าไปข้างใดข้างหนึ่งเพื่อให้ประจุรวมในแต่ละข้างเท่ากัน ครึ่งปฏิกิริยาที่ e^- อยู่ข้างซ้ายเรียกว่า Reduction (ปฏิกิริยาการรับอิเล็กตรอน) ครึ่งปฏิกิริยาที่ e^- อยู่ทางขวาเรียกว่า Oxidation (ปฏิกิริยาการจ่ายอิเล็กตรอน)
- 1.6 พิจารณาทั้งสองครึ่งปฏิกิริยา หาจำนวนเต็มที่เหมาะสมมาคูณตลอดในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา เพื่อปรับให้จำนวน e^- ที่ถ่ายโอนของทั้งสองครึ่งปฏิกิริยามีจำนวนเท่ากัน
- 1.7 รวมทั้งสองครึ่งปฏิกิริยาเข้าด้วยกัน species ที่เหมือนกันให้จัดกลุ่มให้ไปอยู่ข้างเดียวกัน จะได้สมการไอออนิกรวมของปฏิกิริยา redox

2. สภาวะเบส

- 2.1 กระทำเช่นเดียวกันกับการดุลในสภาวะกรดตั้งแต่ข้อ 1.4 – 1.5
- 2.2 ในแต่ละครึ่งปฏิกิริยา เติม OH^- เข้าไปทั้งสองข้างในจำนวนที่เท่ากับ H^+ ที่มีอยู่ ข้างใดที่สองตัวดังกล่าวอยู่ด้วยกันให้เปลี่ยนเป็น H_2O ดังปฏิกิริยา $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- 2.3 กระทำเหมือนสภาวะกรดตั้งแต่ข้อ 1.5 - 1.7
8. (PAT ก.ค. 53) จงหาค่า a และ b จากปฏิกิริยารีดอกซ์ต่อไปนี้



- | | |
|------------|------------|
| 1. 1 และ 5 | 2. 2 และ 5 |
| 3. 5 และ 1 | 4. 5 และ 2 |
9. เมื่อดุลสมการรีดอกซ์นี้แล้ว จะได้ค่า a และ c เป็นเท่าใดตามลำดับ



- | | |
|------------|------------|
| 1. 1 และ 3 | 2. 1 และ 6 |
| 3. 3 และ 3 | 4. 3 และ 6 |
| 5. 6 และ 3 | |

10. (A-NET ปี 49) A และ B เป็นธาตุสมมติ สารประกอบของธาตุ A และ B เกิดปฏิกิริยาในสารละลายเบส เขียนสมการไอออนิกดังนี้ $a\text{AO}_4^-(\text{aq}) + b\text{BO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow c\text{AO}_2(\text{s}) + d\text{BO}_4^{2-}(\text{aq})$ เมื่อดุลสมการ โดยใช้ครึ่งปฏิกิริยาแล้ว ข้อสรุปใดไม่ถูกต้อง
- H_2O เป็นสารตั้งต้น และ OH^- เป็นผลิตภัณฑ์
 - $(a+b) = 5$
 - จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้อง = 5
 - AO_4^- เป็นตัวออกซิไดส์ และ BO_3^{2-} เป็นตัวรีดิวซ์
11. เมื่อนำนํ้ายูเรีย ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) มาเป็นเชื้อเพลิงแทนแก๊สไฮโดรเจนในเซลล์เชื้อเพลิง โดยใช้พอลิเมอร์เมมเบรนเป็นอิเล็กโทรไลต์ชนิดแข็ง ที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนลบ พบว่ามีแก๊สสองชนิดเกิดขึ้น โดยแก๊สชนิดหนึ่งเบากว่าอากาศ และแก๊สอีกชนิดหนึ่งสามารถกำจัดได้ด้วยปูนขาว ข้อใดผิด
- pH ที่ขั้วแคโทดจะมีค่าสูงกว่า pH ที่ขั้วแอโนด
 - มีหมู่ที่มีประจุบวกกระจายตัวอยู่ในพอลิเมอร์เมมเบรน
 - เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไนโตรเจนที่ขั้วแอโนด
 - จะมีการเคลื่อนที่ของไฮดรอกไซด์จากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด
12. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) เป็นแหล่งของไฮโดรเจน โดยเมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับน้ำ ได้แก๊สไฮโดรเจนและโซเดียมเมตาบอเรต (NaBO_2) เป็นผลิตภัณฑ์ หากนำโซเดียมโบโรไฮไดรด์มาใช้แทนแก๊สไฮโดรเจนในเซลล์เชื้อเพลิง โดยใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นเจลนำไฟฟ้าและมีการเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ลงไป ข้อใดผิด
- ได้นํ้าเป็นผลิตภัณฑ์ที่ขั้วแอโนด
 - ไฮดรอกไซด์จะแพร่จากขั้วลบไปบวก
 - นำอากาศมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ โดยให้อากาศไหลผ่านขั้วแคโทด
 - จะพบโซเดียมเมตาบอเรตมีความเข้มข้นที่ขั้วแอโนดสูงกว่าขั้วแคโทด