

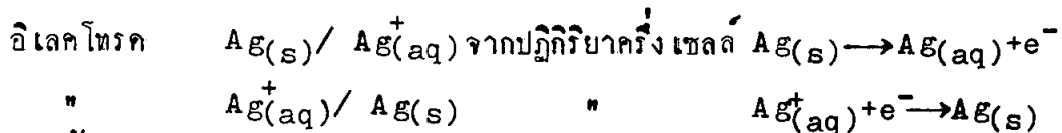
บทที่ 7

การใช้ศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดในการศึกษาปฏิกิริยาเคมีอนินทรีย์ (Application of Electrode Potentials in Inorganic Reactions)

ปฏิกิริยาเคมีอนินทรีย์มีอยู่มากมายล้วนแตกต่างกันทั้งชนิดและแบบ จึงต้องจัดให้เป็นระเบียบแบบแผนง่ายต่อการศึกษา ซึ่งกระทำได้โดยนำข้อมูลที่ได้จากผลของปฏิกิริยาเคมีมาจัดไว้ให้เป็นหมวดหมู่ในตาราง เรียกว่า ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic data) เช่น สำหรับปฏิกิริยาเคมีที่เรียกว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) และ ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) นั้น ข้อมูลที่อธิบายปฏิกิริยาดังกล่าวได้คือ ศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดมาตรฐาน (Standard Electrode Potentials) อย่างไรก็ตาม ในการใช้ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์นั้น รายละเอียดจะได้อมาจากเสถียรภาพของผลิตภัณฑ์ (products) เมื่อเปรียบเทียบกับสารตั้งต้น (Reactants) ในระบบเคมี แต่ข้อมูลนี้จะไม่ให้รายละเอียดเกี่ยวกับทางเดินของปฏิกิริยา (path of reaction) หรืออัตราเร็วของปฏิกิริยา (rate of reaction)

อิเล็กโทรด (Electrode)

อิเล็กโทรดประกอบด้วยแท่งโลหะนำไฟฟ้าที่สัมผัส หรือเป็นส่วนหนึ่งของวัฏภาคขอบเขต (phase boundary) ตรงกันข้าม ซึ่งมีความแตกต่างในทางศักย์ไฟฟ้า (Electrical potentials) เกิดขึ้น

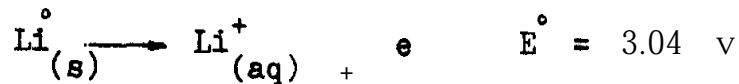


7.1 ศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรด (Electrode Potentials)

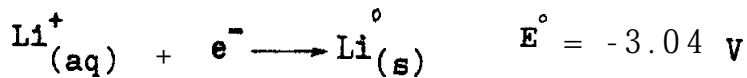
เมื่อมีอิเล็กโทรดสองอันที่มีความแตกต่างในทางศักย์ไฟฟ้าของสองอิเล็กโทรดนั้น มาต่อกันเป็นเซลล์ จะมีแรงดันไฟฟ้าของเซลล์เกิดขึ้น แรงดันนี้เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรด

สำหรับปฏิกิริยาออกซิเคชันและปฏิกิริยารีดักชันก็จะมีศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรด 2 แบบคือ ศักย์ไฟฟ้าออกซิเคชัน และศักย์ไฟฟารีดักชัน ดังนี้

ปฏิกิริยาออกซิเคชัน : ศักย์ไฟฟ้าออกซิเคชัน



ปฏิกิริยารีดักชัน ศักย์ไฟฟารีดักชัน



จากปฏิกิริยาแรกจะพบว่า $\text{Li}^{\circ}_{(s)}$ ถูกออกซิไคซ์เป็น $\text{Li}^{\circ}_{(aq)}$ ให้ อิเล็กตรอน 1 ตัว หมายความว่า $\text{Li}^{\circ}_{(s)}$ เป็นตัวรีดิวซ์

จากปฏิกิริยาหลังจะพบว่า $\text{Li}^{\circ}_{(aq)}$ ถูกรีดิวซ์เป็น $\text{Li}^{\circ}_{(s)}$ โดย ให้อิเล็กตรอน หมายความว่า $\text{Li}^{\circ}_{(aq)}$ เป็นตัวออกซิไคซ์

ศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดมาตรฐาน (E°) มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงพลังงานของระบบอิสระ (standard free energy ; ΔG°) ซึ่งเป็นลบเมื่อผลิตผล มีความคงตัวมากกว่าสารตั้งต้น ดังนี้

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

n หมายถึงจำนวนของอิเล็กตรอนที่ไ้รับหรือสูญเสียไปโดยอนุโมล และ F หมายถึง faraday constant ($23.1 \text{ Kcal V}^{-1} \text{ equiv}^{-1}$) ส่วน E° หมายถึงศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดมาตรฐาน ภายใต้สภาวะมาตรฐานซึ่งสำหรับของเหลว และของแข็งแล้วแสดงสภาวะมาตรฐาน ที่ 298°K และ 1 atm .

ความสัมพันธ์ระหว่าง ΔG° , E° และเงื่อนไขของปฏิกิริยา แสดงไว้ใน
 ตารางที่ 7.1

ตารางที่ 7.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง ΔG° , E° และสถานะของ
 ปฏิกิริยา

สถานะที่	G	E	ปฏิกิริยา
1	-	+	Spontaneous
2	+	-	Non spontaneous
3	0	0	At equilibrium

สถานะที่ 1 นั้น ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ ตามทิศทางที่
 ใ้ค้คาดหมายไว้ ส่วนสถานะที่ 2 นั้น ปฏิกิริยาไม่ใ้เกิดขึ้นตามทิศทางที่ใ้ค้คาดหมายไว้
 แต่จะเกิดขึ้นใ้เองตามธรรมชาติในทิศทางตรงกันข้ามกับที่ใ้ค้คาดหมายไว้ ส่วนสถานะ
 ที่ 3 นั้น ปฏิกิริยาจะอยู่ในสมดุล

จากความสัมพันธ์ของ ΔG° และ E° ที่มีต่อปฏิกิริยาเคมีจะสรุปใ้ได้ว่า
 โดยทั่วไปแล้ว ก่อนที่จะศึกษาปฏิกิริยาอนินทรีย์เคมีใ้ใด ๆ จะต้องศึกษาว่า ปฏิกิริยานั้น
 เกิดขึ้นใ้เองตามธรรมชาติหรือไม่ และมีแนวโน้มของการเกิดปฏิกิริยามากน้อยเพียงใ้
 ซึ่งต้องอาศัยหลักเกณฑ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์เคมี โดยพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงของ
 พลังงานอิสระของระบบ (free energy change of system) และใ้โดยการใช้
 ศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรด จะพบว่าศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดมีข้อใ้ดีกว่า เพราะเป็น half-
 cell emf data ซึ่งอยู่ในเทอมของ Volts per electron transferred
 ดังนั้นผลรวมของค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้า (emf values) สำหรับปฏิกิริยาออกซิเคชัน

(half-reaction) หรือปฏิกิริยารีดักชัน (half reaction) ใด ๆ ก็ตาม จะให้ค่าออกมาว่า ปฏิกิริยาจะเกิดได้เองหรือไม่เหมือนกัน

สำหรับตัวอย่างขอมูลของศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ บางปฏิกิริยาที่พบและไข่มอย โทแสดงไว้ในตารางที่ 7.2 ซึ่งจะพบว่า สำหรับ ไฮโดรเจนแล้ว จะมีศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานเป็นศูนย์ ส่วนปฏิกิริยาครึ่งเซลล์อื่น ๆ ที่มีค่าเป็นบวกและลบนั้นได้จากการ เปรียบเทียบกับศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของ ไฮโดรเจน

ตารางที่ 7.2 ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของอนุมูลบางตัว

ปฏิกิริยาครึ่งเซลล์	E (V)
$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	2.87
$Co^{+3} + e^- \longrightarrow Co^{+2}$	1.82
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO + 2H_2O$	1.70
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{+2} + 2H_2O$	1.28
$Cu^{+2} + 2e^- \longrightarrow Cu$	0.34
$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	0.000
$Ni^{+2} + 2e^- \longrightarrow Ni$	-0.25
$Cr^{+3} + 3e^- \longrightarrow Cr$	-0.74
$Zn^{+2} + 2e^- \longrightarrow Zn$	-0.763
$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	-0.35

การนำข้อมูลจากตารางที่ 7.2 ซึ่ง เป็นศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน ไปใช้แยกเป็นหัวข้อดังนี้

1. สามารถบอกถึงความเป็นตัวออกซิไดซ์หรือตัวรีดิวซ์ที่ต่ำกว่า หรือสูงกว่าใดดังนี้

ก. เปรียบเทียบสารหรือไอออนทางซ้ายมือของสมการ ดังนี้

"สารหรือไอออนที่อยู่ในตำแหน่งสูงในตาราง เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ต่ำกว่าสารหรือไอออนที่มีตำแหน่งต่ำลง ไปตามลำดับ"

เช่น F เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ต่ำกว่า Co^{+3} และ Li^+ เป็นต้น

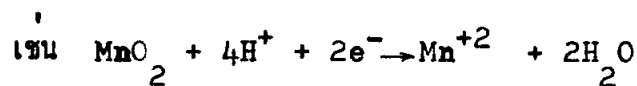
ข. เปรียบเทียบสารหรือไอออนทางขวามือของสมการ ดังนี้

"สารหรือไอออนที่อยู่ในตำแหน่งต่ำในตาราง เป็นตัวรีดิวซ์ที่ต่ำกว่าสารหรือไอออนที่มีตำแหน่งสูงกว่าตามลำดับ"

เช่น Li เป็นตัวรีดิวซ์ที่ต่ำกว่า Co^{+2} และ F^- เป็นต้น

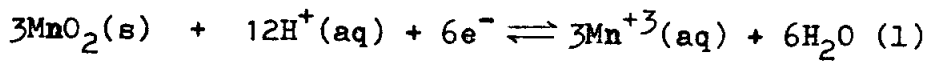
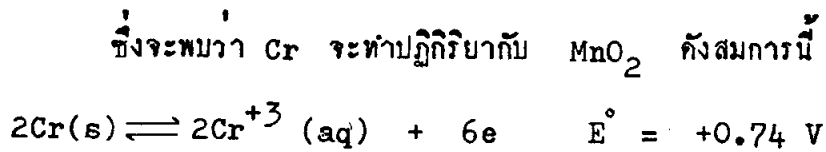
2. สามารถบอกได้ว่าครึ่ง เซลล์ใดสามารถเกิดปฏิกิริยาแบบเกิดตัวเองได้หรือไม่ โดยมีหลักอยู่ว่า

"สารหรือไอออนที่อยู่ทางขวามือของสมการ ครึ่ง เซลล์ในตารางที่มีตำแหน่งต่ำกว่า จะทำปฏิกิริยาแบบเกิดตัวเองกับสารหรือไอออนที่อยู่ทางซ้ายมือของสมการที่มีตำแหน่งอยู่สูงกว่าเสมอไป"

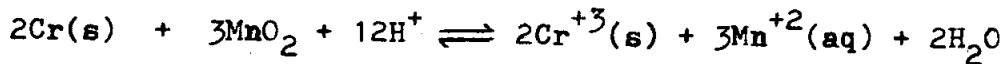


$$E^\circ = 1.28 \text{ V}$$





$$E^\circ = 1.28 \text{ V}$$



$$E^\circ = +0.74 + 1.28$$

$$E^\circ = +2.02 \text{ V}$$

ซึ่งค่า $E^\circ = +2.02 \text{ V}$ หมายความว่า เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง

7.2 แผนผังของ Volt Equivalent-Oxidation Number

(The Volt Equivalent-Oxidation Number Diagram)

Volt Equivalent (VE)

VE ของสารประกอบใด คือ ผลคูณของออกซิเดชันสเตตและศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน

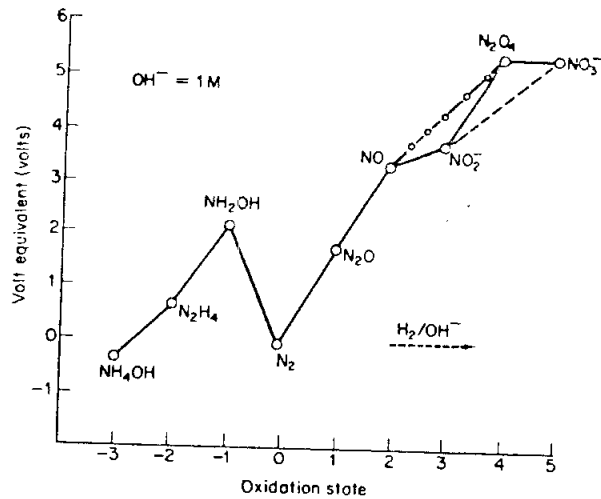
เทียบกับธาตุในสภาวะมาตรฐานของมัน

เนื่องจาก $VE = (\text{ออกซิเดชันสเตต}) \times (\text{ศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน})$

ดังนั้น VE จึงมีหน่วยเป็น Volt

แผนผังที่สัมพันธ์ระหว่าง VE กับออกซิเดชันสเตตมีชื่อเรียกว่า

Frost Diagram ในรูปที่ 7.1 คือ Frost Diagram สำหรับไนโตรเจนในสภาวะคง (E_B^o)



รูปที่ 7.1 Frost diagram สำหรับไนโตรเจนในสภาวะเป็นด่าง (E_B^0)

พฤติกรรมของอนุตต่าง ๆ ที่ปรากฏใน Frost Diagram สามารถสรุปโดยทั่วไปดังนี้

1. ความคงตัวของอนุตจะเพิ่มขึ้น เมื่อ VE กลายเป็นลบมากขึ้น หรือ เป็นบวกน้อยลง

เช่น N_2 มีความคงตัวและคงตัวมากกว่า N_2O , NO , ... และ NH_4OH มีความคงตัวและคงตัวมากกว่า N_2H_4 , NH_2OH , ...

2. ความลาคของเส้นตอระหว่างสองอนุมูลที่คาเท่ากับค่าศักยไฟฟ้าออกซิเคชันของปฏิกิริยาครึ่ง เซลล์ของสองอนุมูลนั้น ถ้าความลาคเป็นบวกมาก อนุมูลคู่นั้นจะมีแรงออกซิไคซ์มากและถ้าความลาคเป็นลบมาก อนุมูลคู่นั้นจะมีแรงรีดิวส์มาก

เช่น	N_2O_4 / NO_2^-	couple
	NO / N_2O	"
	NO_3^- / NO_2^-	"

อนุมูลทั้งสามคู่ดังกล่าวมีความลาคเป็นบวกมากจึง เป็นตัวออกซิไคซ์ที่แรงมาก

สำหรับอนุมูลของ

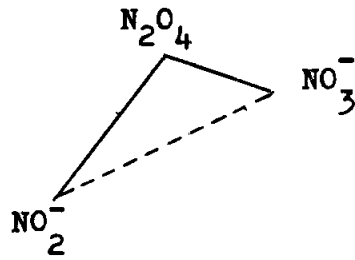
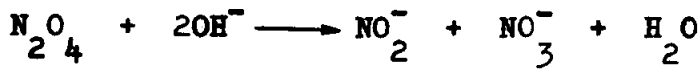


และ NH_2OH / N_2 " มีความเป็นตัวรีดิวส์

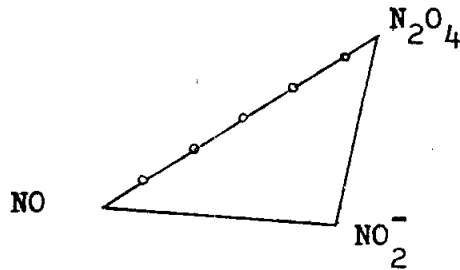
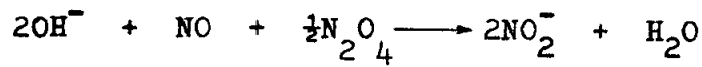
ที่แรงมาก เพราะ เส้นตอระหว่างกันมีความลาคเป็นลบมากนั่นเอง

3. อนุมูลใด ๆ อยู่ในตำแหน่งเหนือเส้นตอระหว่างสองอนุมูล ถูกคาดวว่าจะสลายตัวไคเอง เป็นสองอนุมูลดังกล่าวนี้

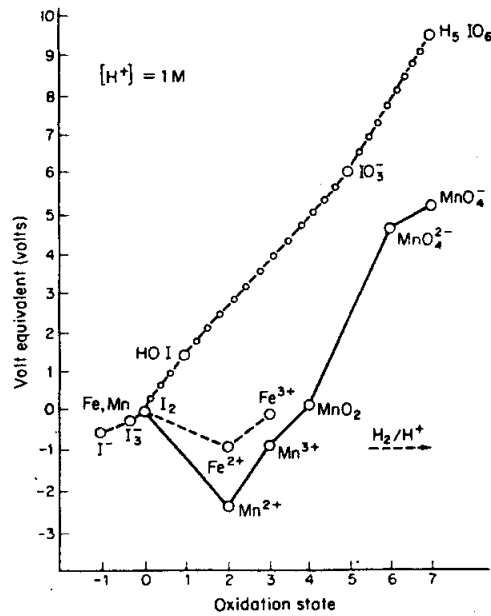
เช่น ในสารละลายทาง N_2O_4 อยู่เหนือเส้นประ (-----) ซึ่งตอระหว่างไนเตรทอิออน (NO_3^-) และไนไตรทอิออน (NO_2^-) ทั้งนี้อาจคาดไคว่า N_2O_4 บอมสลายตัวไคเป็น NO_3^- และ NO_2^- ทั้งสมการนี้



ในทำนองเดียวกัน การสลายตัวของแบบย้อนกลับก็ย่อมคาดคะเนได้ เช่น ปฏิกริยาระหว่างไนโตรเจนออกไซด์ (NO) และ ไดไนโตรเจนเตตระออกไซด์ (N₂O₄) จะได้เป็นไนไตรต์ไอออน (NO₂⁻) เพราะ ไนไตรต์ไอออนนั้น อยู่โคเส้นต่อ (—○—○—○—) ระหว่าง NO และ N₂O₄ ได้ เป็นสมการดังนี้



สำหรับปฏิกริยาของรีดอกซ์ (Redox System) นั้นให้แสดงไว้ใน Frost Diagram ด้วกัน เพื่อเปรียบเทียบตำแหน่งของแต่ละอนุภาคในการ คาคคะเนถึงปฏิกริยาที่เกิดขึ้น เช่น ในปฏิกริยาระหว่าง Fe⁺² และ permanganate ion ภายใตสสารละลายกรด (E_A^o) ด้แสดงไว้ในรูปที่ 7.2



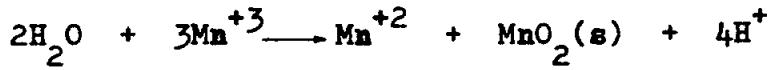
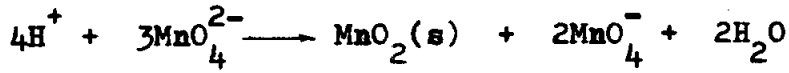
รูปที่ 7.2 Frost diagram สำหรับเหล็ก (-----) แมงกานีส (——) และไอโอดีน (—○—) ในสภาวะเป็นกรด (E_A^0)

เมื่อพิจารณาตำแหน่งของ Fe^{+2} แล้วจะพบว่าผลิตภัณฑ์ของการออกซิไดซ์ของ Fe^{+2} ต้องเป็น Fe^{+3} แต่สำหรับผลิตภัณฑ์ของการรีดิวซ์ของเปอร์แมงกาเนตอ็อกไซด์แล้วพบว่าเมื่อขุดหลายอนุกรมที่เป็นไปได้

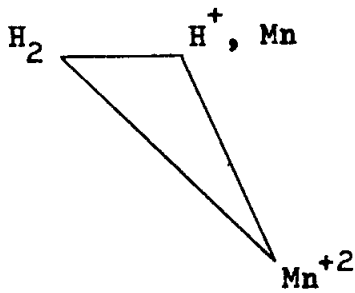
การที่จะทราบแน่นอนว่า ปฏิกิริยาระหว่าง Fe และเปอร์แมงกาเนตอ็อกไซด์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นอะไรบางอย่างนั้น ให้ทำดังนี้

ขั้นแรกให้พิจารณาจากระบบของแมงกานีสก่อน โดยพิจารณาว่าอนุกรมแมงกานีสที่ถูกรีดิวซ์ที่ใดที่จะคงตัวที่ $pH = 0$

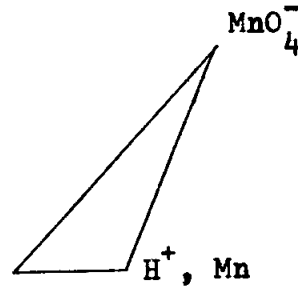
ทั้งแมงกานีสอ็อกไซด์ (MnO_4^-) และแมงกานีสอ็อกไซด์ (Mn^{+3}) ไม่คงตัว เพราะมีการสลายตัวดังนี้



ส่วนโลหะแมงกานีส (Mn) ถูกออกซิไดส์โดย H^+ ที่ $\text{pH} = 0$ ปฏิกิริยานี้สามารถคาดคะเนโดยเทียบกับ H^+ / H_2 couple เพื่อให้สารตั้งต้นของ H^+ และ Mn หักกันพอดี ให้อิทธิพลความเป็นไปได้ที่ H^+ จะออกซิไดส์ Mn ไปเป็น Mn^{+2} หรือ MnO_4^-



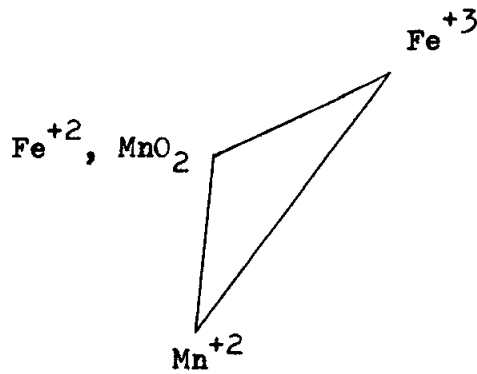
(a)



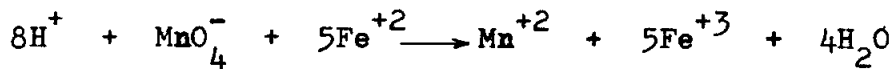
(b)

เนื่องจาก H^+ และ Mn อยู่เหนือเส้นต่อระหว่าง H_2 และ Mn^{+2} ใน (a) ดังนั้นปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้เองใน (b) นั่น H^+ จะไม่ออกซิไดส์แมงกานีสไปเป็นเปอร์แมงกาเนตไอออน (MnO_4^-) เพราะวาเส้นต่อระหว่าง H_2 และ MnO_4^- นั้น อยู่เหนือตำแหน่งของ H^+ และ Mn ทั้งนี้ที่ $\text{pH} = 0$ นั้น ผลิตภัณฑ์ของการรีดิวซ์ที่คงตัวคือ แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) และแมงกานีสไอออน (Mn^{+2})

ดังนั้นเมื่อการละลายของ KMnO_4 คอป ๆ ถูกเติมลงอย่างช้า ๆ ลงในสารละลายของ Fe นั้น จะไคว่ผลิตภัณฑ์ของการรีดิวซ์ของเปอร์แมงกาเนตไอออน (MnO_4^-) คือ Mn^{+2} หรือ MnO_2 โดยการเติมตำแหน่งของ Fe^{+2} ของ $\text{Fe}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$ couple กับตำแหน่งของ MnO_2 ของ $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{+2}$ couple จะได้ดังนี้

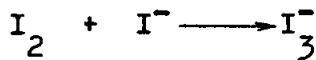


และ MnO_2 ที่อยู่ตำแหน่งเดียวกับ Fe^{+2} นั้น จะเป็นตัวต่อต้านการรีดักชันโดย Fe^{+2} ถ้า MnO_2 เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาขึ้นมา เนื่องจาก MnO_2 , Fe^{+2} มีตำแหน่งอยู่สูงกว่าเส้นทอระหว่าง $Mn^{+2} - Fe^{+3}$ ดังนั้นปฏิกิริยาอาจจะเกิดขึ้นได้ แต่ปฏิกิริยาที่สังเกตเห็นความเปลี่ยนแปลงได้เมื่อ Fe^{+2} ถูกออกซิไดซ์ด้วย MnO_4^- ในสารละลายกรดเป็นดังนี้

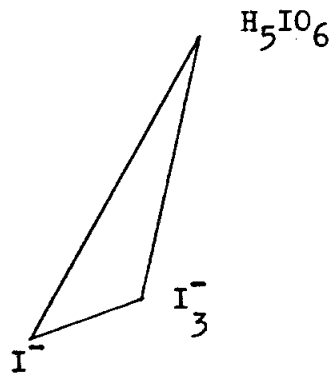
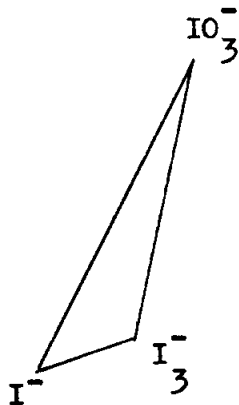


ดังนั้น MnO_2 ย่อมไม่ใช่ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาเพราะ Fe^{+2} ถูกเปลี่ยนเป็น Fe^{+3} นั้นเอง สำหรับ Frost diagram ระหว่างไอโอดีนและแมงกานีสก็แสดงให้เห็นในรูปที่ 7.2 ผลิตภัณฑ์จึงเกิดขึ้นเมื่อสารละลายของ $KMnO_4$ คอย ๆ ถูกเติมลงในสารละลายของ HI ที่ $pH=0$ นั้นก็สามารถทำนายได้โดยพิจารณาจาก Frost diagram นี้

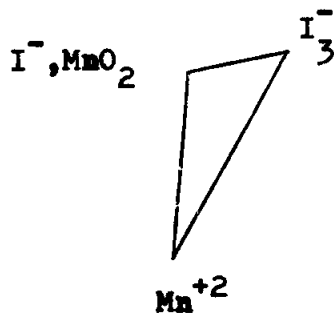
สิ่งที่กล่าวมาแล้วผลิตภัณฑ์ของการรีดักชันอาจเป็นไอทั้งแมงกานีสหรือแมงกานีสไดออกไซด์ เมื่อพิจารณาในระบบของไอโอดีนจะพบว่า hypiodous acid (HOI) จะสลายตัวให้ไอโอเดอไอออน (IO_3^-) และไตรไอโอไดด์ไอออน (I_3^-) หรือไอโอดีน (I_2) ในสารละลายที่มีไอโอไดด์ไอออน (I^-) มากเกินพอ ไอโอดีนจะหาปฏิกิริยากับไอโอไดด์ไอออน ได้เป็นไตรไอโอไดด์ไอออน (I_3^-) ดังนี้



ปฏิกิริยาพบว่า เป็นไปไ้สำหรับการเกิด I_3^- เพราะว่า มีน้อยที่เส้นต่อ
ระหว่างไอโอไดค์อออน และไอโอไคิน ส่วน IO_3^- และ H_5IO_6 พบว่าไม่เกิดขึ้น
เพราะว่า $I^- \text{---} IO_3^-$ และ $I^- \text{---} H_5IO_6$ เป็นเส้นต่อที่อยู่เหนือตำแหน่ง
ของ I_3^- ทั้งสองเส้น ดังนี้



ในทำนองเดียวกับปฏิกิริยาของ Fe^{+2} ในสารละลาย $KMnO_4$,
 MnO_2 ถ้าหากเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาขึ้นมา ก็จะทำให้ไอโอไดค์อออนนั้นคงตัวและ
ปฏิกิริยาที่จะไม่เกิดขึ้น แต่ตามความจริงแล้วเมื่อ $KMnO_4$ ถูกเติมอย่างช้า ๆ ลงใน
สารละลายของ HI ที่ $pH=0$ นั้น พบว่ามีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นสามารถสังเกตเห็นได้
ดังนั้นปฏิกิริยาที่คาดคะเนและสังเกตเห็นโดยย่อเป็นดังนี้



ดังนั้นจะเห็นได้ว่า frost diagram สามารถคาดคะเนได้ถึง
ชนิดของปฏิกิริยารีดอกซ์ อย่างไรก็ตาม ความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ของผลิตภัณฑ์
ที่สัมพันธ์กัน อาจไม่สามารถคาดคะเนได้จากความลาดใกล้เคียงกันมาก และแม้ว่าความ
เสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ อาจจะคาดคะเนได้ก็ตาม ก็อาจสังเกตไม่พบว่าปฏิกิริยา
เกิดขึ้น ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาอาจเกิดจำนวนมาก จึงกล่าวได้ว่าศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดจะ
สามารถให้ทิศทางของปฏิกิริยาได้ แต่จะไม่สามารถบอกได้ว่า นานเท่าไรจึงจะเกิด
ปฏิกิริยาจนสังเกตเห็นได้.