

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 6

หัวข้อเนื้อหาประจำบท

ปฏิกิริยารีดอกซ์
เซลล์ไฟฟ้าเคมี
การหาค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยา
ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้า
การไทเทรตแบบรีดอกซ์
การหาจุดยุติการไทเทรตแบบรีดอกซ์
ตัวไทเทรตที่เป็นสารออกซิไดซ์
ตัวไทเทรตที่เป็นสารรีดิวซ์

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

1. เพื่อให้ผู้เรียนทราบถึงลักษณะของปฏิกิริยารีดอกซ์ ตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ และสามารถระบุเลขออกซิเดชันของสารต่างๆ ได้
2. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถบอกถึงชนิดและการเกิดปฏิกิริยาของเซลล์ไฟฟ้าเคมีได้
3. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถเขียนแผนภาพของเซลล์ไฟฟ้า และสามารถคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาได้ รวมถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าได้
4. เพื่อให้ผู้เรียนบอกถึงวิธีการสร้าง เส้นโค้งของการไทเทรต และการหาจุดยุติของการไทเทรตแบบรีดอกซ์ได้
5. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถอธิบายถึงตัวไทเทรตที่เป็นสารออกซิไดซ์และสารรีดิวซ์ได้

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนรู้การสอนประจำบท

1. ให้ผู้เรียนศึกษาเอกสารประกอบการสอนรายวิชาปริมาณวิเคราะห์
2. ผู้สอนบรรยายภาคทฤษฎีประกอบการสอนในลักษณะโปรแกรมนำเสนอและอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบการสื่อสาร
3. อภิปรายร่วมกันระหว่างผู้สอนกับผู้เรียน หลังการบรรยายทฤษฎีและสรุปสาระสำคัญ
4. มอบหมายให้ผู้เรียนค้นคว้าเพิ่มเติมจากเอกสาร วารสาร ตำรา และสื่ออื่นๆ
5. ให้ผู้เรียนทำคำถามท้ายบท

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนรายวิชาปริมาณวิเคราะห์
2. โปรแกรมนำเสนอและอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบการสื่อสาร
3. หนังสือ วารสาร และสื่ออิเล็กทรอนิกส์

การวัดผลและการประเมินผล

1. สังเกตพฤติกรรมการเรียน การมีส่วนร่วมในการเรียน
2. สังเกตจากการซักถามและตอบปัญหาของผู้เรียน
3. ประเมินจากการทำคำถามท้ายบท

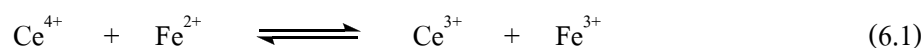
บทที่ 6

การวิเคราะห์ปริมาณด้วยการไทเทรตแบบเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์

ปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการให้และรับอิเล็กตรอนแล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากัน ซึ่งสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณได้อย่างกว้างขวาง ในบทนี้จะกล่าวถึงความรู้อื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งเกิดจากการรวมกันของครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน เพื่อที่จะได้มีความเข้าใจและสามารถดุลสมการรีดอกซ์ได้อย่างถูกต้อง โดยการดุลสมการรีดอกซ์จะมีความแตกต่างจากการดุลสมการเคมีอื่นๆ เนื่องจากปฏิกิริยารีดอกซ์มีการให้และรับอิเล็กตรอน ดังนั้นการดุลสมการรีดอกซ์จะต้องคำนึงถึงจำนวนอิเล็กตรอนที่มีการถ่ายเทในปฏิกิริยา ซึ่งจะส่งผลต่อการคำนวณปริมาณสารต่างๆ ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ นอกจากนี้ยังกล่าวถึงความรู้ที่เกี่ยวข้องกับเซลล์ไฟฟ้าเคมี ศักย์ไฟฟ้าของแต่ละครึ่งปฏิกิริยา ซึ่งจะบ่งบอกถึงความสามารถของสารแต่ละชนิดในการให้หรือรับอิเล็กตรอนกับสารอื่น การเขียนแผนภาพเซลล์ไฟฟ้าเคมี และสมการที่เกี่ยวข้องในการคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยมีปัจจัยหลายอย่างที่เกี่ยวข้อง อาทิ เช่น ชนิดของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของไอออนที่เกิดปฏิกิริยา และความเป็นกรดเป็นเบสของสารละลาย เป็นต้น การศึกษาความรู้ดังที่กล่าวมาข้างต้นนั้นจะเป็นพื้นฐานที่จำเป็นในการทำการวิเคราะห์ปริมาณ โดยการไทเทรตแบบเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งเป็นการหาปริมาณสารโดยอาศัยจุดสมมูลของการเกิดปฏิกิริยาของสารละลายมาตรฐานกับสารละลายตัวอย่าง ซึ่งการหาจุดสมมูลสามารถทำได้โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ หรืออาจหาได้จากกราฟสร้างเส้นโค้งของการไทเทรต ซึ่งได้จากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าเทียบกับปริมาตรของตัวทำปฏิกิริยา สำหรับการไทเทรตแบบเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นเป็นอีกวิธีการหนึ่งที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณสารทางปริมาณวิเคราะห์ได้

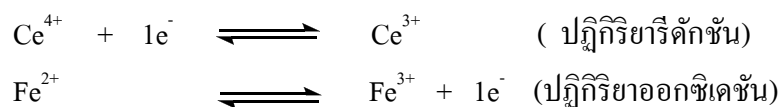
ปฏิกิริยารีดอกซ์

ปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนค่าเลขออกซิเดชัน (Oxidation number) ของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากัน ดังตัวอย่างในสมการที่ 6.1

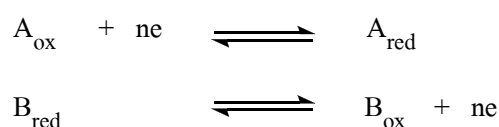


โดยซีเรียมรับอิเล็กตรอนแล้วเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจาก 4+ ไปเป็น 3+ ในขณะที่เหล็กจะให้อิเล็กตรอนแล้วเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจาก 2+ ไปเป็น 3+ โดยปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอนจะเป็น

ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) และปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอนจะเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) โดยจำนวนอิเล็กตรอนที่ให้ออกซิเดชันจะเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนที่มีการรับในปฏิกิริยารีดักชัน เมื่อสารใดเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แล้วทำให้เลขออกซิเดชันลดลงสารนั้นจัดเป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidising agent) สำหรับสารใดที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แล้วทำให้เลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น สารนั้นจัดเป็นตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) ตัวออกซิไดซ์ คือ สารที่ทำให้สารตัวอื่นมีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น โดยที่ตัวของมันเองจะถูกรีดิวซ์ ในทางกลับกัน ตัวรีดิวซ์ คือ สารที่ทำให้สารตัวอื่นมีเลขออกซิเดชันลดลง โดยที่ตัวของมันเองจะถูกออกซิไดซ์ตามตัวอย่างในสมการที่ 6.1 Ce^{4+} จะเป็นตัวออกซิไดซ์ และ Fe^{2+} จะเป็นตัวรีดิวซ์ ปฏิกิริยารีดอกซ์ของปฏิกิริยาตามสมการที่ 6.1 สามารถเขียนแยกเป็นครึ่งปฏิกิริยา (Half reaction) ได้ดังนี้



สามารถเขียนครึ่งปฏิกิริยาแบบทั่วไปได้ดังนี้



1. การสมดุลสมการรีดอกซ์

การคำนวณต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไทเทรตแบบรีดอกซ์ จำเป็นต้องทำการสมดุลสมการรีดอกซ์ ให้ถูกต้อง โดยขั้นตอนการสมดุลสมการรีดอกซ์มีดังนี้

1. พิจารณาว่าสารตัวใดเป็นตัวรีดิวซ์ และสารตัวใดเป็นตัวออกซิไดซ์
2. เขียนครึ่งปฏิกิริยา โดยแสดงปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชัน
3. สมดุลสมการของครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชัน โดยทำได้ดังนี้

ก. สมดุลจำนวนอะตอมของสารในครึ่งปฏิกิริยาทั้งด้านซ้ายมือ และขวามือให้เท่ากัน

ข. สมดุลจำนวนออกซิเจนในครึ่งปฏิกิริยาโดยการเพิ่มน้ำเข้าไปในด้านที่ออกซิเจนน้อยกว่าในครึ่งปฏิกิริยานั้น จนจำนวนออกซิเจนทั้งสองด้านเท่ากัน

ค. สมดุลจำนวนไฮโดรเจนในครึ่งปฏิกิริยา โดยการเพิ่มโปรตอน (H^+) เข้าไปในด้านที่มีจำนวนไฮโดรเจนน้อยกว่า ในกรณีที่มีการเติมโปรตอนเข้าไปในครึ่งปฏิกิริยา แสดงว่า

ครึ่งปฏิกิริยานั้นจะเกิดปฏิกิริยาได้เมื่อสารละลายมีสภาพเป็นกรด หากสารละลายมีสภาพเป็นเบสให้ใช้การเพิ่ม OH^- เข้าในปฏิกิริยาแทน

4. สมดุลประจุโดยการเติมจำนวนอิเล็กตรอนที่เปลี่ยนแปลงไปลงในครึ่งปฏิกิริยา
5. สมดุลให้ครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชัน มีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน โดยการคูณด้วยตัวเลขที่น้อยที่สุด
6. รวมสมการครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองเข้าด้วยกัน

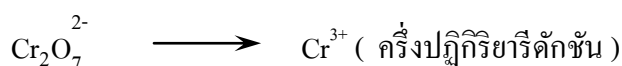
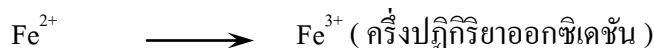
ตัวอย่างที่ 6.1 จงสมดุลปฏิกิริยารีดอกซ์ต่อไปนี้



วิธีทำ

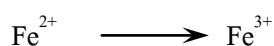
1. Fe^{2+} ถูกออกซิไดซ์ไปเป็น Fe^{3+} เนื่องจากเลขออกซิเดชันเปลี่ยนจาก 2+ ไปเป็น 3+ ดังนั้น Fe^{2+} จัดเป็นตัวรีดิวซ์ ส่วน $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ถูกรีดิวซ์ไปเป็น Cr^{3+} เนื่องจากเลขออกซิเดชันเปลี่ยนจาก 6+ ไปเป็น 3+ ดังนั้น $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ จัดเป็นตัวออกซิไดซ์

2. เขียนครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองได้ดังนี้



3. สมดุลสมการครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

- ก. สมดุลจำนวนอะตอมของสารในครึ่งปฏิกิริยา

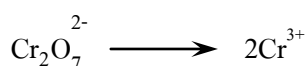


- ข. สมดุลจำนวนประจุในครึ่งปฏิกิริยา จากปฏิกิริยาพบว่าประจุทางด้านขวามีมากกว่าทางด้านซ้ายมืออยู่ 1+ ถ้าจะให้ปฏิกิริยาสมดุล ทำได้โดยการเติมอิเล็กตรอนทางด้านขวามือของปฏิกิริยาจำนวน 1 อิเล็กตรอน

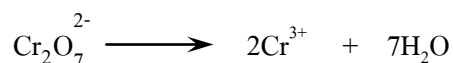


4. สมดุลสมการครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน

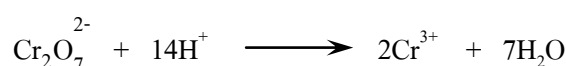
- ก. สมดุลจำนวนอะตอมของสารในครึ่งปฏิกิริยา จากปฏิกิริยาพบว่าทางด้านขวามือ มีจำนวนอะตอมของโครเมียมน้อยกว่าทางด้านซ้ายมืออยู่ 1 อะตอม เติมเลข 2 ลงไปข้างหน้า Cr^{3+} ทำให้อะตอมของโครเมียมทั้งสองข้างเท่ากัน



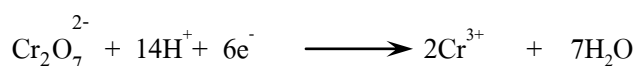
ข. สมดุลจำนวนออกซิเจนในครึ่งปฏิกิริยา โดยการเติม H_2O ลงในปฏิกิริยา ซึ่งจำนวนออกซิเจนทางด้านซ้ายมือของปฏิกิริยาเท่ากับ 7 ดังนั้นจึงต้องเติม $7\text{H}_2\text{O}$ ลงไปทางด้านขวามือของปฏิกิริยา



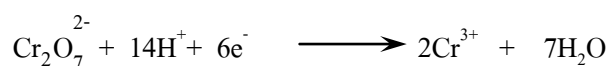
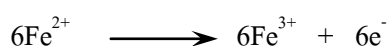
ค. สมดุลจำนวนไฮโดรเจนในครึ่งปฏิกิริยา โดยการเติมโปรตอน (H^+) จากปฏิกิริยาทางด้านขวามือพบว่า มี 14H ดังนั้นจึงต้องเติม 14H^+ ลงไปทางด้านซ้ายมือเพื่อให้ไฮโดรเจนเท่ากัน



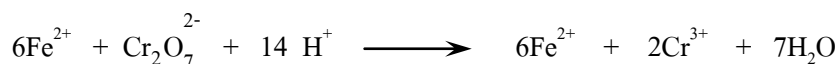
ง. สมดุลจำนวนประจุในครึ่งปฏิกิริยา โดยการเติมจำนวนอิเล็กตรอนที่เปลี่ยนแปลง จากปฏิกิริยาทางด้านซ้ายมือ โครเมียมมีประจุเป็น $12+$ และทางด้านขวามือโครเมียมมีประจุเป็น $6+$ ดังนั้นจึงต้องเติม 6e^- ลงทางด้านซ้ายมือของปฏิกิริยาเพื่อให้จำนวนประจุเท่ากัน



5. สมดุลครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันให้มีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน จากครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน มีอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาเท่ากับ 1e^- และจากครึ่งปฏิกิริยารีดักชันมีอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาเท่ากับ 6e^- ดังนั้นครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงต้องคูณด้วย 6 ตลอด



6. รวมสมการครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองเข้าด้วยกันจะได้ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่สมดุล



2. ตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์

การพิจารณาความแรงของการเป็นตัวออกซิไดซ์หรือตัวรีดิวซ์เราพิจารณาได้จากศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานที่ 25 องศาเซลเซียส (Standard reduction potential หรือ E^0) แสดงในตารางที่ 6.1

ตารางที่ 6.1 ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน

ครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน	ศักย์ไฟฟ้า (โวลต์)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{O}_8^{2-}$	+ 2.00
$\text{Co}^{3+} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+ 1.84
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.77
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.70
$\text{Ce}^{4+} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+ 1.61
$\text{Br}_2\text{O}_4^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 1.52
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1.51
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1.33
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.23
$2\text{IO}_4^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 1.19
$\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1.09
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg}_4^{2+}$	+ 0.90
$\text{Ag}^+ + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0.79
$\text{Fe}^{3+} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0.77
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+ 0.68
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0.55
$\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0.53
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0.33
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+ 0.26
$\text{AgCl}(\text{s}) + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0.22
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+ 0.15
$\text{Cu}^{2+} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+ 0.15
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0.09
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000

ตารางที่ 6.1 ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (ต่อ)

ครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน	ศักย์ไฟฟ้า (โวลต์)
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.12
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.28
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.35
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40
$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.41
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.49
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
$\text{Na}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
$\text{K}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2.93
$\text{Li}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.05

ที่มา : (ดัดแปลงจาก Brian, M. T., 2013, p. 301)

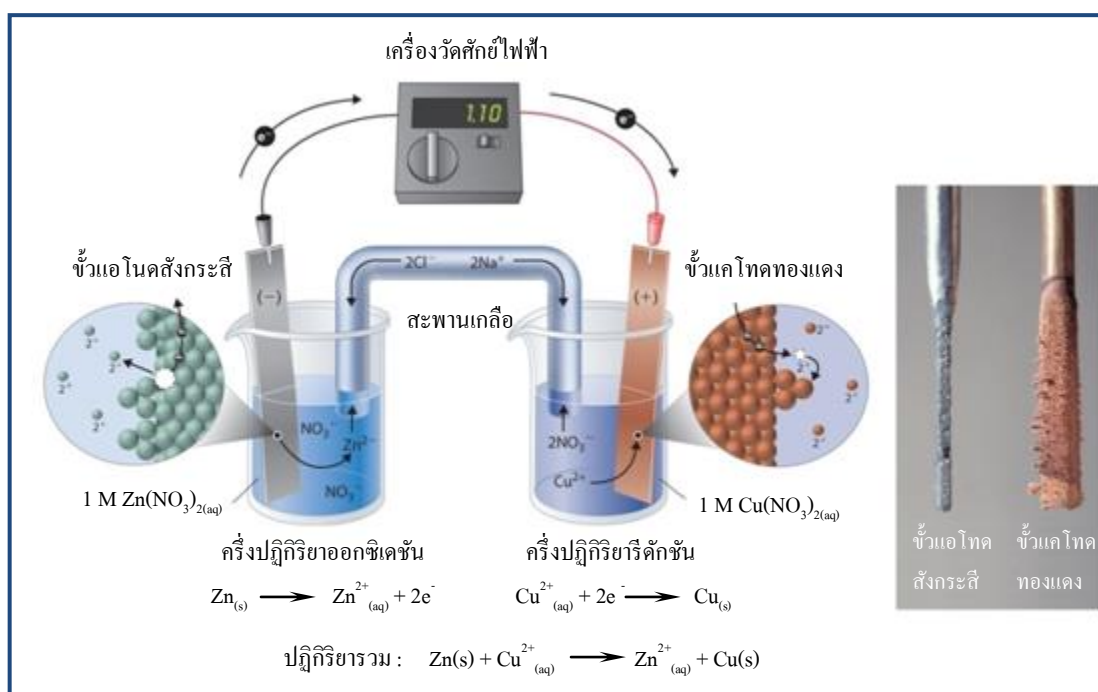
ปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ ในตารางที่ 6.1 เขียนอยู่ในแบบของปฏิกิริยารีดักชัน ดังนั้น สารที่อยู่ทางซ้ายมือของสมการจะเป็นตัวออกซิไดซ์ ส่วนสารทางขวามือของสมการจะเป็นตัวรีดิวซ์ สารที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่อยู่ด้านบนของตารางจะมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสูง ซึ่งมีค่าเป็นบวกมากกว่าสารนั้นจัดเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง และจะมีความแรงมากกว่าสารที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานต่ำกว่า ในทางกลับกันสารที่เป็นตัวรีดิวซ์ที่อยู่ด้านล่างของตารางมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานต่ำ ซึ่งมีค่าเป็นลบมากกว่าสารนั้นจัดเป็นตัวรีดิวซ์ที่แรง และจะมีความแรงมากกว่าสารที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่สูงกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ใดๆ จะเกิดได้ดีและสมบูรณ์หรือไม่นั้นสามารถพิจารณาได้จากค่าศักย์ไฟฟ้าในตารางที่ 6.1 ถ้าสารที่เป็นตัวออกซิไดซ์และสารที่เป็นตัวรีดิวซ์ในปฏิกิริยารีดอกซ์นั้น มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานใกล้เคียงกันปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นก็จะเกิดได้ไม่ดีและถ้ามีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานต่างกันมาก ปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นก็จะเกิดได้ดี เช่น ปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่าง Cu^{2+} กับ Sn^{2+} และปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่าง Cu^{2+} กับ Na พบว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่าง Cu^{2+} กับ Na จะเกิดได้ดีและสมบูรณ์กว่าเมื่อเทียบกับปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดระหว่าง Cu^{2+} กับ Sn^{2+}

เซลล์ไฟฟ้าเคมี

เซลล์ไฟฟ้าเคมี คือ เครื่องมือหรืออุปกรณ์ทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับการเกิดการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาทางเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้า หรือการเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าให้เกิดเป็นปฏิกิริยาทางเคมี เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่

1. เซลล์กัลวานิก

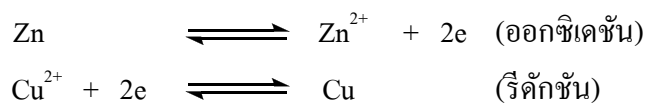
เซลล์แบบกัลวานิก (Galvanic cells) หรือ เซลล์โวลตาอิก (Voltaic cells) เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่เกิดปฏิกิริยาเคมีได้เอง (Spontaneous reaction) และจะให้พลังงานไฟฟ้าขณะที่เกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น แบตเตอรี่รถยนต์ และถ่านไฟฉาย เป็นต้น ถูกค้นพบในปี ค.ศ.1780 โดย Luigi Galvani และในปี ค.ศ.1800 Alessandro Volta ได้ทำการทดลองโดยการต่อสองครึ่งเซลล์ที่มีศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานต่างกันเข้าด้วยกันดังรูปที่ 6.1



รูปที่ 6.1 เซลล์ไฟฟ้ากัลวานิก

ที่มา : (ดัดแปลงจาก Bruce Averill and Patricia Eldredge, 2015)

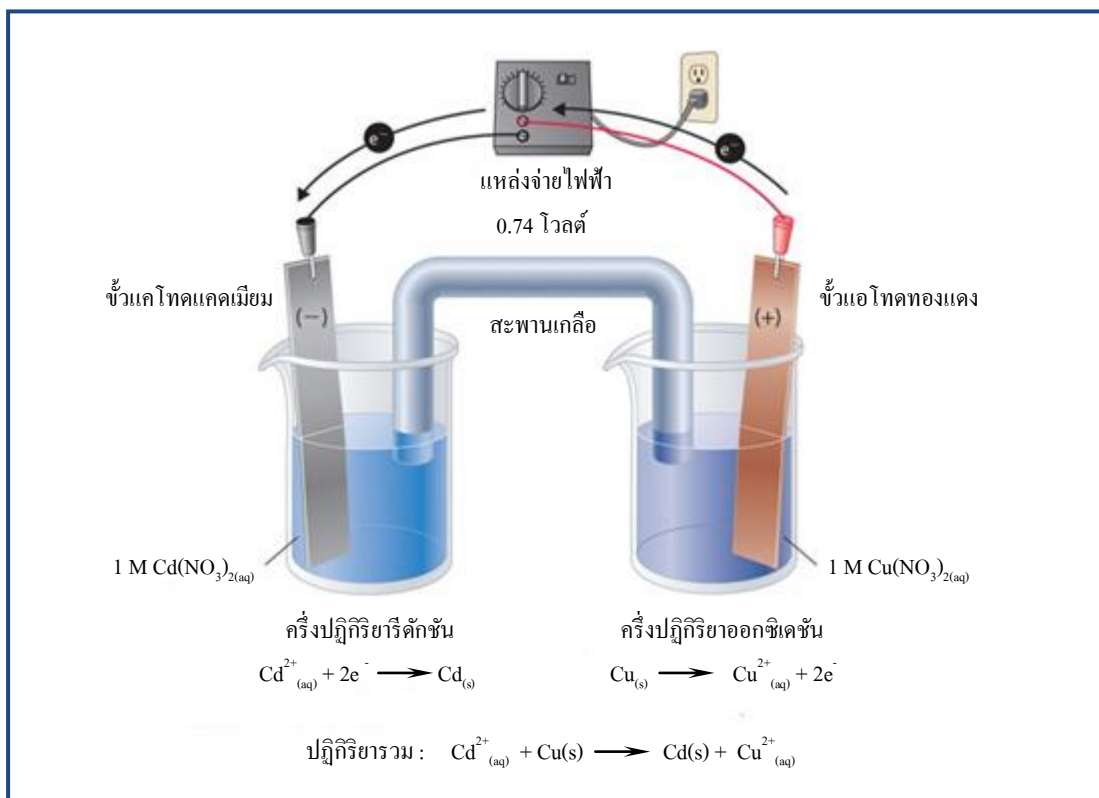
จากรูปที่ 6.1 (a) บีกเกอร์ที่ประกอบด้วยแผ่นสังกะสีที่จุ่มอยู่ในสารละลาย $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1.0 โมล/ลิตรจะเกิดครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน และบีกเกอร์ที่ประกอบด้วยแผ่นทองแดงที่จุ่มอยู่ในสารละลาย $CuSO_4$ ความเข้มข้น 1.0 โมล/ลิตร จะเกิดครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน โดยสารละลายในครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองจะเชื่อมถึงกันด้วยสะพานเกลือ (Salt bridge) โดยสะพานเกลือเตรียมจากหลอดแก้วกลวง ภายในหลอดบรรจุด้วยวุ้นผสมกับสารละลายเกลือ KCl หรือ เกลือ KNO_3 ที่นำไฟฟ้าได้ดี นอกจากนี้อาจจะใช้เยื่อที่มีรูพรุน (Porous membrane) แทนสะพานเกลือก็ได้ ทั้งสะพานเกลือ และเยื่อที่มีรูพรุนนั้นจะยอมให้เฉพาะไอออนไหลผ่านได้เท่านั้น ถ้าต่อทั้งสองครึ่งเซลล์เข้าด้วยกันด้วยลวดตัวนำ และต่อเข้ากับเครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า (Volt meter) จะมีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นไหลผ่านและวัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้เท่ากับ 1.10 โวลต์ ที่ 25 องศาเซลเซียส โดยปฏิกิริยาทั้งสองจะเกิดปฏิกิริยาเคมีดังนี้



เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป ชั่วไฟฟ้าที่เป็นแผ่นสังกะสีกร่อนลง หรือมีน้ำหนักรลดลง แสดงว่าแผ่นสังกะสีถูกออกซิไดซ์ไปเป็น Zn^{2+} และปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา ซึ่งอิเล็กตรอนที่ผลิตขึ้นที่แผ่นสังกะสี จะไหลผ่านลวดตัวนำไปยังแผ่นทองแดงและ Cu^{2+} ที่มาจากสารละลาย $CuSO_4$ จะเข้ามารับอิเล็กตรอน โดย Cu^{2+} จะถูกรีดิวซ์ไปเป็นโลหะทองแดง และเคลือบที่ผิวของแผ่นทองแดง ทำให้แผ่นทองแดงมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นแสดงดังรูปที่ 6.1(b)

2. เซลล์อิเล็กโทรไลต์

เซลล์อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic cells) เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นเองได้ (Nonspontaneous reaction) ซึ่งเซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้จะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ ก็ต่อเมื่อมีการผ่านพลังงานไฟฟ้าเข้าสู่เซลล์ไฟฟ้า สำหรับเซลล์อิเล็กโทรไลต์มีการนำไปใช้ประโยชน์ทางเคมีอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง เช่น การชุบเคลือบโลหะ การเตรียมก๊าซ และการทำโลหะให้บริสุทธิ์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีประโยชน์ในทางเคมีวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณของไอออนชนิดต่างๆ ได้อีกด้วย เซลล์อิเล็กโทรไลต์แสดงดังรูปที่ 6.2



รูปที่ 6.2 เซลล์อิเล็กโทรไลต์

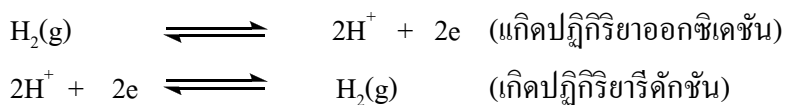
ที่มา : (ดัดแปลงจาก Davis ChemWiki, 2015)

การหาค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยา

การหาค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาที่เป็นคูรีดอกซ์ใดๆ เช่น คูรีดอกซ์ของ M^{2+} กับ M สามารถทำได้โดยการนำครึ่งปฏิกิริยาที่เป็นคูรีดอกซ์มาต่อเข้ากับครึ่งปฏิกิริยาหรือครึ่งเซลล์มาตรฐานที่ทราบค่าศักย์ไฟฟ้า ได้แก่ อิเล็กโทรดไฮโดรเจนมาตรฐาน (Standard hydrogen electrode) ซึ่งจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.00 โวลต์ ที่ 25°C

1. ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน

ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน (Standard hydrogen electrode) หรือ SHE มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน คือ $E^\circ_{\text{H}_2|\text{H}^+}$ เท่ากับ 0.00 โวลต์ ที่ 25°C ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง จากรูปที่ 6.3 แสดงถึงส่วนประกอบของ SHE ซึ่งประกอบด้วยแผ่นแพลทินัมขนาด 1 ตารางเซนติเมตรจุ่มอยู่ในสารละลายกรดที่มีความเข้มข้นของ H^+ เท่ากับ 1.0 โมล/ลิตรแผ่นแพลทินัมนี้ถูกรอบด้วยหลอดแก้วกลวง แล้วใช้แก๊ส H_2 ความดันเท่ากับ 1 ความดันบรรยากาศผ่านลงในสารละลาย และแผ่นแพลทินัมจะต่อเข้ากับลวดตัวนำ ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดที่แผ่นแพลทินัมจะเป็นดังนี้



ด้วยเหตุนี้ SHE จึงทำหน้าที่เป็นได้ทั้งขั้วแอโนด และขั้วแคโทดขึ้นอยู่กับครึ่งเซลล์ที่นำมาต่อว่ามีศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสูงหรือต่ำกว่า SHE



รูปที่ 6.3 ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน

ที่มา : (ดัดแปลงจาก Davis ChemWiki, 2015)

2. การเขียนแผนภาพเซลล์ไฟฟ้าเคมี

แผนภาพเซลล์ไฟฟ้าเคมี คือการใช้สัญลักษณ์ที่แสดงเซลล์ไฟฟ้าเคมี ซึ่งจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับชนิดของครึ่งเซลล์ องค์ประกอบต่างๆ ของแต่ละครึ่งเซลล์มีรูปแบบการเขียนดังนี้



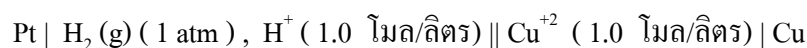
1. ทางด้านซ้ายมือของแผนภาพจะแสดงครึ่งเซลล์ไฟฟ้าที่ทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายแอโนด สารละลายนี้ต้องระบุนความเข้มข้นด้วย

2. ทางด้านขวามือของแผนภาพจะแสดงครึ่งเซลล์ไฟฟ้าที่ทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายแคโทด สารละลายนี้ต้องระบุความเข้มข้นด้วย

3. สัญลักษณ์ | แทนจุดต่อระหว่างสถานะที่ต่างกัน เช่น ของแข็ง กับ ของเหลว ของแข็งกับแก๊สหรือ แก๊สกับของเหลว เป็นต้น

4. สัญลักษณ์ || แทนสะพานเกลือ ที่เชื่อมอยู่ระหว่างครึ่งเซลล์ไฟฟ้าทั้งสอง สะพานเกลือที่ได้นั้น จะมีค่าศักย์ไฟฟ้า ที่เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากรอยต่อระหว่างสารละลายทั้งสอง (liquid junction potential, E_j) มีค่าเท่ากับศูนย์ หรือมีค่า E_j เข้าใกล้ศูนย์มากที่สุด

ตัวอย่างที่ 6.2 จงเขียนแผนภาพเซลล์ไฟฟ้าเคมี เมื่อต่อครึ่งเซลล์ของ Cu ในสารละลาย Cu^{2+} (1 โมล/ลิตร) เข้ากับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน

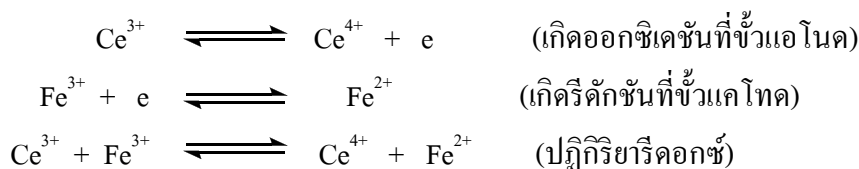
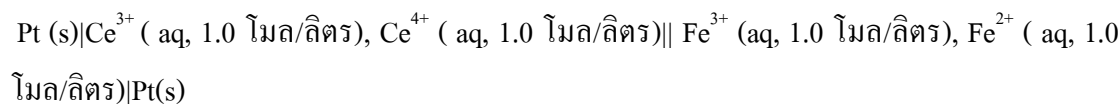


3. การคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้า

การคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าจำเป็นจะต้องทราบค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ไฟฟ้าต่างๆ เพื่อช่วยในการประเมินปฏิกิริยารีดอกซ์ ว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาได้หรือไม่ เช่น ในกรณีที่คำนวณค่าเซลล์ไฟฟ้า ได้ค่าเป็นลบก็แสดงว่าปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นเกิดขึ้นเองไม่ได้ และจะเกิดได้ต่อเมื่อได้รับพลังงาน เช่น พลังงานไฟฟ้า เป็นต้น ส่วนในกรณีที่คำนวณค่าเซลล์ไฟฟ้าได้ค่าเป็นบวก ก็แสดงว่าปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นเกิดขึ้นเองได้ ซึ่งสามารถคำนวณจากสมการ

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cathode}} - E^\circ_{\text{Anode}} \quad (6.2)$$

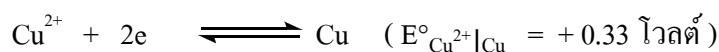
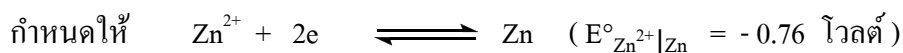
ตัวอย่างที่ 6.3 จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าต่อไปนี้



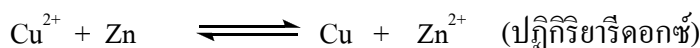
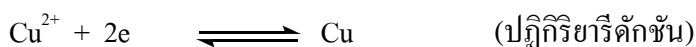
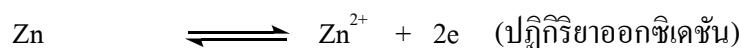
$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cathode}} - E^\circ_{\text{Anode}}$$

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{Cell}} &= E^\circ_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} - E^\circ_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}} \\ &= 0.77 \text{ โวลต์} - (-1.61) \text{ โวลต์} \\ &= 2.38 \text{ โวลต์} \quad \text{ที่ 25 องศาเซลเซียส} \end{aligned}$$

ตัวอย่าง 6.4 จงหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าที่ต่อครึ่งเซลล์ $Zn|Zn^{2+}$ เข้ากับครึ่งเซลล์ $Cu|Cu^{2+}$



เมื่อพิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานจะได้ว่า ครึ่งเซลล์ใดมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสูงกว่าจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และครึ่งเซลล์ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานต่ำกว่าจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากตัวอย่างที่กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานให้ พบว่าค่า $E^\circ_{Cu^{2+}|Cu}$ สูงกว่า $E^\circ_{Ni^{2+}|Ni}$ ดังนั้นครึ่งเซลล์ $E^\circ_{Cu^{2+}|Cu}$ จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันและเป็นขั้วแคโทด ในขณะที่ครึ่งเซลล์ $E^\circ_{Ni^{2+}|Ni}$ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและเป็นขั้วแอโนด เขียนปฏิกิริยาทั้งสองได้ดังนี้



$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cathode}} - E^\circ_{\text{Anode}}$$

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{Cell}} &= E^\circ_{Cu^{2+}|Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}|Zn} \\ &= 0.33 \text{ โวลต์} - (-0.76 \text{ โวลต์}) \\ &= 1.09 \text{ โวลต์} \quad \text{ที่ } 25 \text{ องศาเซลเซียส} \end{aligned}$$

4. สมการของเนินสต์

ปี พ.ศ.2432 วอลเตอร์ เนินสต์ (Walther Nernst) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันได้คิดค้นสมการที่ใช้ศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายจากสมการทั่วไป



สามารถเขียนสมการเนินสต์ (Nernst's Equation) เขียนได้ดังนี้

$$E_{\text{Cell}} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (6.3)$$

เมื่อ E_{Cell} = ค่าศักย์ไฟฟ้าที่สถานะใดๆ

E° = ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ที่ 25 องศาเซลเซียส

R = ค่าคงที่ของแก๊ส = $8.314 \text{ VCK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

(V =โวลต์ C =คูลอมบ์ และ K =องศาเคลวิน)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ = 298 องศาเคลวิน (25 องศาเซลเซียส)
 F = ฟาราเดย์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 96.487 คูลอมป์/กรัมสมมูล
 n = จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาครึ่งเซลล์
 แทนค่าต่างๆลงในสมการที่ 6.3 สมการเนินส์จะเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (6.4)$$

ตัวอย่างที่ 6.5 จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยแท่ง Cd จุ่มอยู่ในสารละลาย Cd^{2+} ที่เข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร



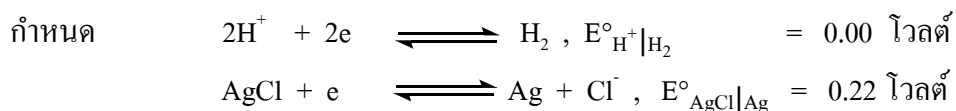
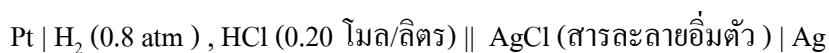
$$E^\circ_{Cd^{2+}|Cd} = -0.40 \text{ โวลต์}$$

วิธีทำ
$$E_{Cd^{2+}|Cd} = E^\circ_{Cd^{2+}|Cd} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Cd^{2+}]}$$

$$= -0.40 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(0.0100)}$$

$$= -0.462 \text{ โวลต์}$$

ตัวอย่าง 6.6 จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าต่อไปนี้



วิธีทำ
$$E_{H^+|H_2} = E^\circ_{H^+|H_2} - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

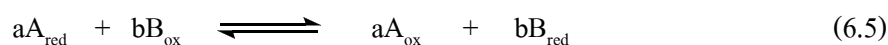
$$= 0.00 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.08}{(0.2)^2} = 0.038 \text{ โวลต์}$$

$$E_{AgCl|Ag} = E^\circ_{AgCl|Ag} - \frac{0.059}{1} \log [Cl^-]$$

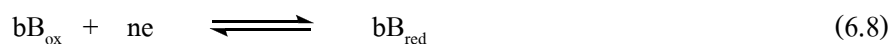
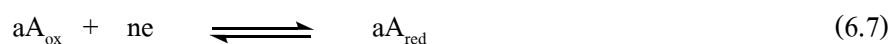
$$= +0.22 - \frac{0.059}{1} \log 0.2$$

$$= +0.263 \text{ โวลต์}$$

5. ค่าคงที่สมดุลปฏิกิริยารีดอกซ์



ปฏิกิริยานี้จักเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ แยกเขียนเป็นครึ่งปฏิกิริยาได้ 2 ปฏิกิริยา



ถ้าสาร A_{red} กับ B_{ox} ทำปฏิกิริยากันจนถึงจุดสมดุลจะได้ว่า

$$E_A = E_B$$

เมื่อ E_A คือค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของปฏิกิริยาที่ 6.7

E_B คือค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของปฏิกิริยาที่ 6.8

จากสมการเนินสต์
$$E_A = E_A^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{red}}]^a}{[A_{\text{ox}}]^a}$$

และ
$$E_B = E_B^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[B_{\text{red}}]^b}{[B_{\text{ox}}]^b}$$

เมื่อ $E_A = E_B$ จะได้ว่า

$$E_A^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{red}}]^a}{[A_{\text{ox}}]^a} = E_B^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[B_{\text{red}}]^b}{[B_{\text{ox}}]^b}$$

$$E_A^0 - E_B^0 = \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{ox}}]^a [B_{\text{red}}]^b}{[A_{\text{red}}]^a [B_{\text{ox}}]^b}$$

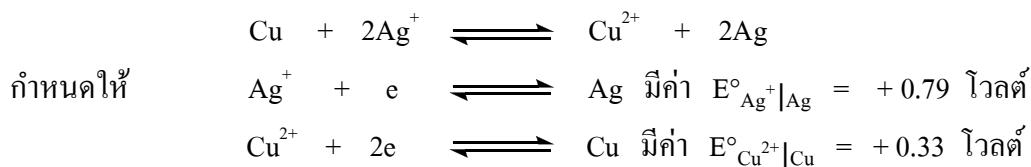
ให้ K เป็นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่ 6.5

$$K = \frac{[A_{\text{ox}}]^a [B_{\text{red}}]^b}{[A_{\text{red}}]^a [B_{\text{ox}}]^b}$$

$$nE_B^0 - E_A^0 = \frac{0.059}{n} \log K$$

$$\text{Log } K = \frac{n(E_B^0 - E_A^0)}{0.059}$$

ตัวอย่างที่ 6.7 จงคำนวณค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาต่อไปนี้



วิธีทำ

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Ag}]^2}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

ที่สมดุล

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}$$

$$E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Ag}]^2}{[\text{Ag}^+]^2} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ag}]^2[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2[\text{Cu}]}$$

$$K = \frac{[\text{Ag}]^2[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2[\text{Cu}]}$$

$$E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \frac{0.059}{2} \log K$$

$$\log K = \frac{2(E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}})}{0.059}$$

$$= \frac{2(0.79 - 0.33)}{0.059}$$

$$K = 3.9 \times 10^{15}$$

ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้า

ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายเพิ่มขึ้นหรือลดลง มีดังต่อไปนี้

1. ผลของไอออนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาโดยตรง

ไอออนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา คือ ไอออนที่เป็นตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดซ์ ถ้าอัตราส่วนความเข้มข้นของไอออนทั้งสองเปลี่ยนไป เช่น ในการไทเทรตสารละลาย Fe^{2+} ที่เป็นตัวรีดิวซ์ด้วยสารละลาย Ce^{4+} ที่เป็นตัวออกซิไดซ์ ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย

ก็จะเปลี่ยนแปลงไปด้วย การพิจารณาว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายว่าจะเพิ่มขึ้น หรือลดลงจะพิจารณาได้จากสมการเนินสต์

$$E_{\text{สารละลาย}} = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

จากสมการนี้ E ของสารละลายจะขึ้นอยู่กับค่า $\log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$ ดังนั้นถ้าความเข้มข้นของ Fe^{2+} ลดลง และ Fe^{3+} เพิ่มขึ้นค่า $E_{\text{สารละลาย}}$ ก็จะเพิ่มขึ้น และถ้าความเข้มข้นของ Fe^{2+} เพิ่มขึ้น และ Fe^{3+} ลดลงค่า $E_{\text{สารละลาย}}$ ก็จะลดลง

2. ผลของไอออนอื่นๆ

ไอออนอื่นๆ คือ ไอออนที่ไม่ได้เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ แต่มีอยู่ในสารละลาย ซึ่งจะมีผลทำให้สารละลายมีค่าความแรงไอออนิกเพิ่มขึ้น จึงมีผลต่อเนื่องทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายเปลี่ยนแปลงไปด้วย เช่น ในการไทเทรตสารละลาย Fe^{2+} ที่มีไอออนอื่นๆ ปะปนอยู่ด้วย สารละลาย Ce^{4+} ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย จะเปลี่ยนไปอย่างไรนั้นพิจารณาได้จากสมการเนินสต์ ในเทอมของแอกทิวิตีจะได้ว่า

$$E_{\text{สารละลาย}} = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.059}{1} \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = [\text{Fe}^{2+}] \gamma_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$a_{\text{Fe}^{3+}} = [\text{Fe}^{3+}] \gamma_{\text{Fe}^{3+}}$$

ในที่นี้ a คือ ค่าแอกทิวิตี

γ คือ ค่าแอกทิวิตีโคเอฟฟิเชียน

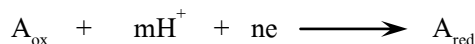
$$E_{\text{สารละลาย}} = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}] \gamma_{\text{Fe}^{2+}}}{[\text{Fe}^{3+}] \gamma_{\text{Fe}^{3+}}}$$

$$E_{\text{สารละลาย}} = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}] \gamma_{\text{Fe}^{2+}}}{[\text{Fe}^{3+}] \gamma_{\text{Fe}^{3+}}} - 0.059 \log \frac{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (6.9)$$

เมื่อพิจารณาจากสมการที่ 6.9 เมื่อความเข้มข้นของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ในสารละลายมีค่าคงที่ จะทำให้ค่า $E_{\text{สารละลาย}}$ จะขึ้นอยู่กับค่า $\log \frac{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}}$ หรือขึ้นอยู่กับค่าความแรงไอออนิก ถ้าสารละลายมีค่าความแรงของไอออนิกสูงขึ้น เนื่องจากมีไอออนอื่นๆ อยู่ในสารละลายจำนวนมาก จะมีผลทำให้ค่าแอกทิวิตีโคเอฟฟิเชียนลดลงจึงทำให้ค่า $E_{\text{สารละลาย}}$ เพิ่มขึ้น

3. ความเป็นกรด – เบสของสารละลาย

ในปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มี H_3O^+ หรือ OH^- เกี่ยวข้องอยู่ด้วยนั้นพบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายจะแปรตามค่า pH ของสารละลาย เช่น ในปฏิกิริยาต่อไปนี้



ค่า $E_{\text{สารละลาย}}$ คำนวณได้จากสมการเนินสต์ โดยเขียนสมการได้ ดังนี้

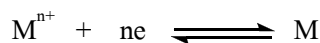
$$\begin{aligned} E_{\text{สารละลาย}} &= E^\circ_{\text{A}_{\text{ox}}|\text{A}_{\text{red}}} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{A}_{\text{red}}]}{[\text{A}_{\text{ox}}][\text{H}^+]^m} \\ &= E^\circ_{\text{A}_{\text{ox}}|\text{A}_{\text{red}}} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{A}_{\text{red}}]}{[\text{A}_{\text{ox}}]} - \frac{0.059}{n} \log [\text{H}^+]^m \\ &= E^\circ_{\text{A}_{\text{ox}}|\text{A}_{\text{red}}} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{A}_{\text{red}}]}{[\text{A}_{\text{ox}}]} - m \frac{0.059}{n} \log [\text{H}^+] \\ &= E^\circ_{\text{A}_{\text{ox}}|\text{A}_{\text{red}}} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{A}_{\text{red}}]}{[\text{A}_{\text{ox}}]} - m \frac{0.059}{n} \text{pH} \end{aligned} \quad (6.10)$$

จากสมการที่ 6.10 พบว่าค่า $E_{\text{สารละลาย}}$ จะขึ้นอยู่กัค่า pH ของสารละลาย โดยถ้า pH ของสารละลายนี้มีค่าสูง ค่า $E_{\text{สารละลาย}}$ ก็จะมีค่าต่ำ

4. สารที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อน

เมื่อมีสารที่สามารถทำปฏิกิริยากับตัวรีดิวซ์ หรือตัวออกซิไดซ์ในสารละลายแล้วเกิดเป็นสารเชิงซ้อน จะพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายจะเปลี่ยนไปตามความเข้มข้นของสารที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อน เช่น สารละลาย X ซึ่งเป็นสารที่สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับ M^{n+} เมื่อเติมลงในสารละลาย M^{n+} พบว่า X จะมีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายได้ดังนี้

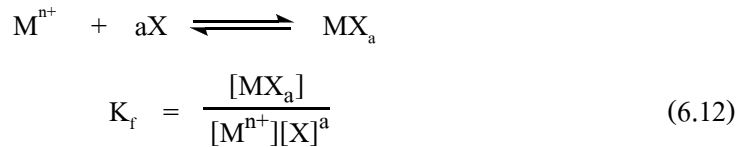
สารละลาย M^{n+} ขณะที่ไม่มีสาร X อยู่ด้วย เมื่อได้รับอิเล็กตรอน จะถูกเปลี่ยนไปเป็น M ดังปฏิกิริยา



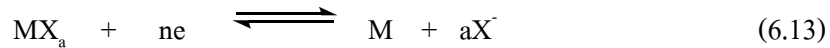
ค่า $E_{\text{สารละลาย}}$ นี้คำนวณได้ตามสมการ เนินสต์ ดังนี้

$$\begin{aligned} E_{\text{สารละลาย}} &= E^\circ_{\text{M}^{n+}|\text{M}} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{M}]}{[\text{M}^{n+}]} \\ &= E^\circ_{\text{M}^{n+}|\text{M}} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{M}]}{[\text{M}^{n+}]} \end{aligned} \quad (6.11)$$

เมื่อมีสาร X อยู่ด้วย สาร X จะเข้าทำปฏิกิริยากับ M^{n+} แล้วได้สารเชิงซ้อน MX_a ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



เมื่อ K_f คือค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน (Formation constant) สารเชิงซ้อน MX_a เมื่อได้รับอิเล็กตรอนก็จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



ค่า $E_{\text{สารละลาย}}$ สามารถคำนวณได้ตามสมการเนินสต์

$$E_{\text{สารละลาย}} = E^\circ_{MX_a|M} - \frac{0.059}{n} \log [X]^a \quad (6.14)$$

แทนค่า $[M^{n+}] = M \frac{[MX_a]}{K_f[X]^a}$ ลงในสมการ 6.14

$$E_{\text{สารละลาย}} = E^\circ_{M^{n+}|M} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[MX_a]}{K_f[X]^a} \quad (6.15)$$

จากสมการที่ใช้คำนวณหาค่า E ของสารละลายเมื่อมีสาร X อยู่ด้วย ค่า E ของสารละลายจะขึ้นอยู่กับค่า $\log [X]$ ถ้า X มีความเข้มข้นสูง ค่า E ของสารละลายจะลดลง เช่น ค่า $E^\circ_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = 0.77$ โวลต์ ที่ 25 องศาเซลเซียส เมื่อไม่มีกรด HCl และ $E^\circ_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = 0.70$ โวลต์ ที่ 25 องศาเซลเซียส เมื่อมีกรด HCl 0.1 โมล/ลิตรการที่ค่า $E^\circ_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}$ ลดลงเมื่อมีกรด HCl อยู่ในสารละลายด้วยนั้น เพราะ Fe^{3+} จะเกิดไอออนเชิงซ้อนกับ Cl^- ที่มาจากกรด HCl ได้ผลิตภัณฑ์เป็น $FeCl_4^-$

การไทเทรตแบบรีดอกซ์

การไทเทรตแบบรีดอกซ์มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สารอินทรีย์ ที่มีเลขออกซิเดชันมากกว่าหนึ่งค่า และหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ของสารอินทรีย์ที่สามารถออกซิไดซ์ หรือรีดิวซ์ได้ การวิเคราะห์โดยการไทเทรตแบบรีดอกซ์ ต้องประกอบด้วยปัจจัยเหล่านี้คือ ปฏิกิริยารีดอกซ์จะต้องเกิดได้อย่างรวดเร็ว สมบูรณ์ และเป็นแบบปริมาณสารสัมพันธ์ ในกรณีที่ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดได้ช้า สามารถเร่งปฏิกิริยาได้โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งช่วยทำให้การวิเคราะห์ได้ผลดียิ่งขึ้น ตัวอย่างเช่น การวิเคราะห์สารละลาย Ce^{4+} ด้วยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน As_2O_3 โดยใช้ 1,10-ฟีแนโนโทรลีนไอออน(II) เป็นอินดิเคเตอร์ จะทำให้ได้ผลการวิเคราะห์ถูกต้องมากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยารีดอกซ์ต่างๆ แสดงในตารางที่ 6.2

ตารางที่ 6.2 ตัวเร่งในปฏิกิริยารีดอกซ์

ตัวออกซิไดซ์	ตัวรีดิวซ์	ตัวเร่งปฏิกิริยา
Ce ⁴⁺	As ³⁺	I ⁻ , Os
MnO ₄ ⁻	As ³⁺	Os
Fe ³⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	Cu
H ₂ O ₂	I ⁻	Mo, W, V

ที่มา : (คัดแปลงจาก Gupta, Y. K., 1986, p. 837-847)

1. เส้นโค้งของการไทเทรตแบบรีดอกซ์

เส้นโค้งของการไทเทรตแบบรีดอกซ์เกิดจากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่ถูกไทเทรต กับปริมาตรของไทเทรนต์ ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายจะเปลี่ยนอยู่ตลอดเวลา ในขณะที่เพิ่มปริมาตรของไทเทรนต์ เนื่องจากตัวไทเทรตจะมีส่วนทำให้ความเข้มข้นของคูรีดิวซ์ในสารละลายเกิดการเปลี่ยนแปลง จึงเป็นสาเหตุทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมีการเปลี่ยนแปลง โดยค่าศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงเป็นไปตามสมการเนินท์

ตัวอย่างที่ 6.8 ไทเทรตสารละลาย Fe²⁺ ความเข้มข้น 0.100 โมล/ลิตร ปริมาตร 100.00 มิลลิลิตร ด้วยสารละลาย Ce⁴⁺ ความเข้มข้น 0.100 โมล/ลิตร ในสารละลายกรด H₂SO₄ ความเข้มข้น 1 โมล/ลิตร

1. จงคำนวณค่าคงที่สมดุล
2. จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายในขณะที่ไทเทรต เมื่อเติมสารละลาย Ce⁴⁺ ที่มีปริมาตรดังต่อไปนี้ (1) 0.00 มิลลิลิตร (2) 50.00 มิลลิลิตร (3) 100.00 มิลลิลิตร (4) 120.00 มิลลิลิตร

วิธีทำ 1. การคำนวณค่าคงที่สมดุล

$$\begin{aligned} \log K_{\text{eq}} &= \frac{E^\circ_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}} + E^\circ_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}}{0.059} \\ &= \frac{1.61 - 0.77}{0.059} \\ K_{\text{eq}} &= 1.72 \times 10^{14} \end{aligned}$$

จากการคำนวณค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยารีดอกซ์ ระหว่าง Fe^{3+} และ Ce^{4+} มีค่าเท่ากับ 1.72×10^{14} ซึ่งเป็นค่าที่สูงมาก แสดงว่าปฏิกิริยานี้จะเกิดได้อย่างสมบูรณ์

2. การคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย

เมื่อเติม Ce^{4+} ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตรปริมาตร 0.00 มิลลิลิตร ซึ่งเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าก่อนการไทเทรตสารละลายประกอบด้วย Fe^{2+} และมี Fe^{3+} อยู่ด้วยจำนวนเล็กน้อย ซึ่งเกิดจากการออกซิไดซ์ Fe^{2+} ด้วยแก๊สออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย ทำให้ไม่ทราบจำนวนที่แน่นอนของ Fe^{3+} ที่เกิดขึ้นได้ ดังนั้นจึงไม่สามารถคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายด้วยสมการเนินสต์

เมื่อเติม Ce^{4+} ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตรปริมาตร 50.00 มิลลิลิตร ซึ่งเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายก่อนถึงจุดยุติ โดย Fe^{2+} จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ และจะมี Fe^{3+} และ Ce^{3+} เกิดขึ้นในสารละลายนี้ จึงมีคูรีดิวซ์เพียง 1 คู่ ได้แก่ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายในขั้นนี้สามารถคำนวณได้จากสมการเนินสต์

$$E^\circ_{\text{สารละลาย}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ทั้งหมด}} = \frac{100 \times 0.10}{100+50} = 0.066 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ที่ทำปฏิกิริยา}} = [\text{Ce}^{4+}]_{\text{ที่เติม}} = \frac{50 \times 0.10}{100+50} = 0.033 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{ทั้งหมด}} - [\text{Fe}^{2+}]_{\text{ที่ทำปฏิกิริยา}}$$

$$= 0.066 - 0.033 = 0.033 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{ที่เกิด}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{ที่ทำปฏิกิริยา}} = 0.033 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$E^\circ_{\text{สารละลาย}} = 0.77 - \frac{0.059}{1} \log \frac{0.033}{0.033}$$

$$= 0.77 \text{ โวลต์}$$

เมื่อเติม Ce^{4+} ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตรปริมาตร 100.00 มิลลิลิตร ซึ่งเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่จุดสมมูล สารทั้งสองจะทำปฏิกิริยากันจนถึงจุดยุติสมมูล และที่จุดนี้ความเข้มข้นของไอออนต่างๆ เป็นดังนี้

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}] \quad \text{และ} \quad [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$$

ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย สามารถคำนวณได้จาก

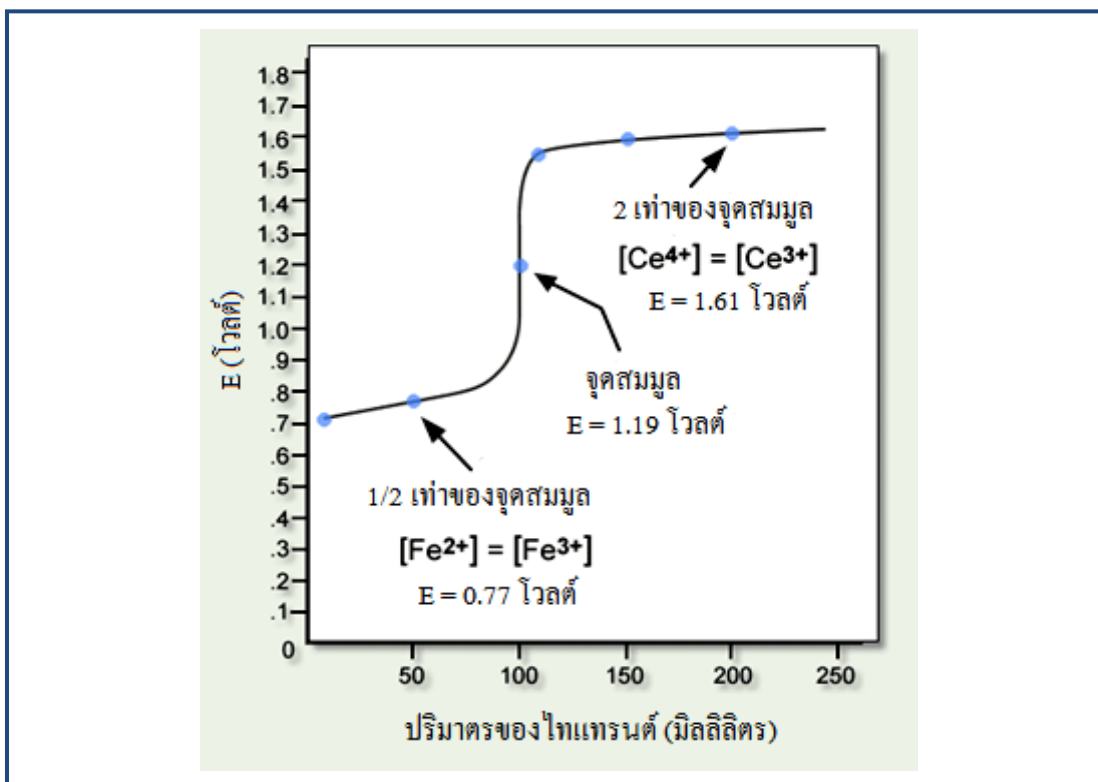
$$E_{\text{ที่จุดสมมูล}} = \frac{E^\circ_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} + E^\circ_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}}}{2}$$

$$E_{\text{ที่จุดสมมูล}} = \frac{0.77+1.61}{2} = 1.19 \text{ โวลต์}$$

เมื่อเติม Ce^{4+} ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 200.00 มิลลิลิตร ซึ่งเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่เกินจุดสมมูล ปริมาตรของ Ce^{4+} จะเป็นสองเท่าของปริมาตรที่จุดสมมูล และในสารละลายจะประกอบด้วย Fe^{3+} และ Ce^{3+} ที่เกิดจากปฏิกิริยา และ Ce^{4+} ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาที่จุดนี้ $[\text{Ce}^{3+}]_{\text{ที่เกิด}} = [\text{Ce}^{4+}]_{\text{ที่เหลือ}}$ ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายสามารถคำนวณได้จาก

$$\begin{aligned} E_{\text{ของสารละลาย}} &= E^\circ_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \\ &= 1.61 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

เส้นโค้งของการไทเทรตสามารถทำได้โดยเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่คำนวณได้ กับปริมาตรของไทเทรนต์ที่เติมลงไป เมื่อนำข้อมูลไปเขียนกราฟจะได้ดังรูปที่ 6.4

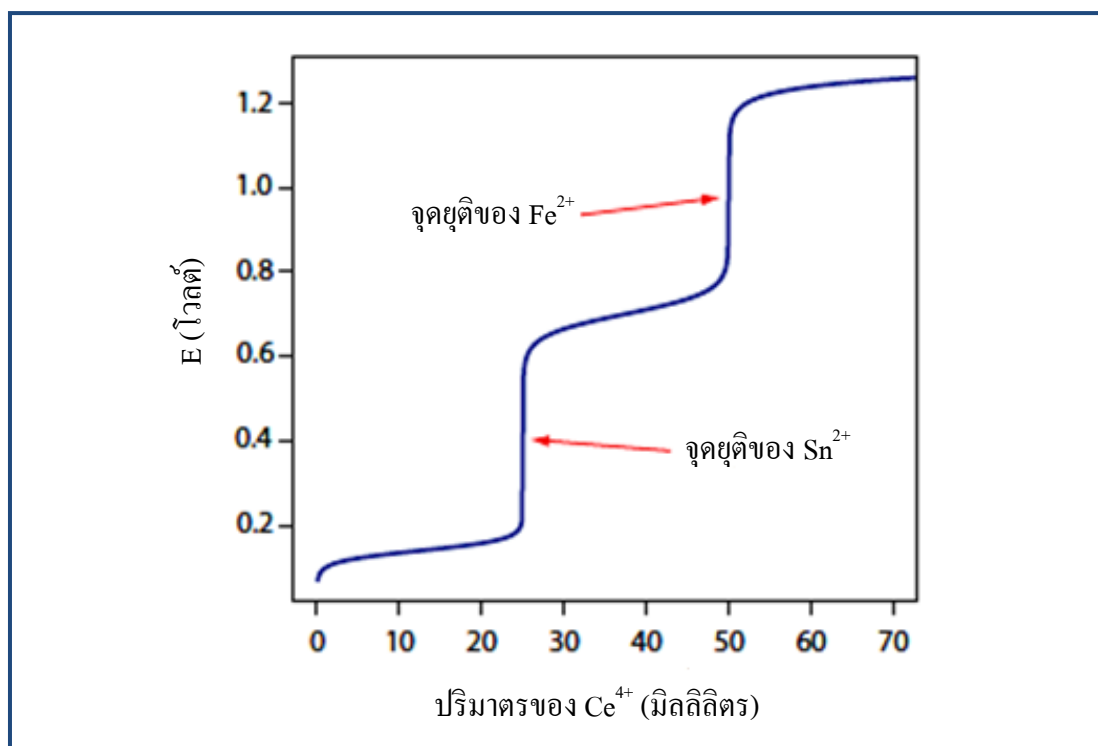


รูปที่ 6.4 เส้นโค้งของการไทเทรตสารละลาย Fe^{2+} ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ด้วยสารละลาย Ce^{4+} 0.1 โมล/ลิตร

ที่มา : (ดัดแปลงจาก North Carolina School of Science and Mathematics, 2015)

2. การไทเทรตแบบปริดอกซ์สารละลายผสม

สารละลายผสมที่ประกอบด้วยสารที่จะวิเคราะห์มากกว่าหนึ่งชนิด โดยที่สารละลายผสมอาจเป็นตัวรีดิวซ์หรือตัวออกซิไดซ์ก็ได้ สามารถจะวิเคราะห์ได้โดยวิธีการไทเทรต หากสารที่จะวิเคราะห์มีค่า $E^\circ_{\text{ox|red}}$ ต่างกันอยู่ประมาณ 0.20 โวลต์ขึ้นไป เช่น การไทเทรตสารละลายผสมที่ประกอบด้วย Sn^{2+} และ Fe^{2+} กับสารละลายมาตรฐาน Ce^{4+} ในสารละลายกรด HCl ความเข้มข้น 1 โมล/ลิตร เมื่อพิจารณาค่า $E^\circ_{\text{ox|red}}$ ของสารที่จะวิเคราะห์แต่ละชนิด พบว่าค่า $E^\circ_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}$ มีค่าเท่ากับ + 0.15 โวลต์ น้อยกว่าค่า $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}$ + ที่มีค่าเท่ากับ 0.77 โวลต์ ซึ่งต่างกันมากกว่า 0.2 โวลต์ สำหรับค่า $E^\circ_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}}$ มีค่าเท่ากับ + 1.61 โวลต์ สูงมากกว่า $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}$ มากกว่า 0.2 โวลต์ จากค่าเหล่านี้ก็แสดงว่า Sn^{2+} เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงกว่า Fe^{2+} ดังนั้น Sn^{2+} จะเข้าทำปฏิกิริยากับ Ce^{4+} ก่อนจนหมด หลังจากนั้น Fe^{2+} จะเข้าทำปฏิกิริยากับ Ce^{4+} ซึ่งการไทเทรตนี้จะได้จุดยุติ 2 จุด แสดงดังรูปที่ 6.5



รูปที่ 6.5 เส้นโค้งของการไทเทรตสารละลายผสมของ Sn^{2+} และ Fe^{2+} ด้วยสารละลายมาตรฐาน Ce^{4+} ที่มา : (คัดแปลงจาก Davis ChemWiki, 2015)

จากรูปที่ 6.5 เป็นเส้นโค้งของการไทเทรตระหว่างสารละลายผสมที่ประกอบด้วย Sn^{2+} และ Fe^{2+} กับสารละลายมาตรฐาน Ce^{4+} หลังการไทเทรตจะได้จุดยุติ 2 จุด ความเข้มข้นของจุดยุติที่หนึ่งจะขึ้นอยู่กับความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าระหว่าง $E^\circ_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}$ และ $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}$ กับค่า $E^\circ_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}}$ ถ้าค่า $E^\circ_{\text{ox}|\text{red}}$ ของสารที่ถูกไทเทรตก่อนมีค่าสูงจะมีผลทำให้ความเข้มข้นของจุดยุติที่สองลดลง และในกรณีที่สารละลายผสมที่ประกอบด้วยตัวรีดิวซ์ 2 ตัว ซึ่งได้แก่ Red_1 และ Red_2 ที่มีค่า $E^\circ_{\text{ox}_1|\text{red}_1}$ ใกล้เคียงหรือเท่ากับค่า $E^\circ_{\text{ox}_2|\text{red}_2}$ เมื่อนำสารละลายผสมนี้มาไทเทรตกับตัวออกซิไดซ์ที่เหมาะสมจะได้จุดยุติเพียงจุดเดียว ซึ่งที่จุดสมมูลจะเป็นจุดที่ตัวออกซิไดซ์ทำปฏิกิริยาได้กับสารทั้งสองตัวรวมกัน

การหาจุดยุติการไทเทรตแบบปริดออกซ์

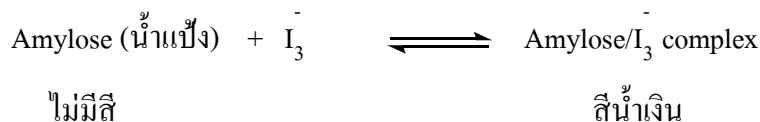
การไทเทรตแบบปริดออกซ์ มีวิธีตรวจหาจุดยุติได้ 2 วิธีได้แก่การใช้อินดิเคเตอร์ และการใช้เครื่องมือ เช่น เครื่องมือวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย เครื่องวัดการดูดกลืนแสงของสารละลาย และอื่นๆ ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะการหาจุดยุติที่ใช้อินดิเคเตอร์เท่านั้น การจำแนกอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตแบบปริดออกซ์มีอยู่ 3 ประเภท คือ

1. ไทเทรนต์ที่ทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์

สารละลายไทเทรนต์ที่มีสีเข้มสามารถใช้เป็นอินดิเคเตอร์ได้ เช่น สารละลาย KMnO_4 ที่มีความเข้มข้น 0.02 โมล/ลิตรจะมีสีม่วงเข้ม และเมื่อเจือจางถึง 5.0×10^{-6} โมล/ลิตร จะมีสีชมพู ดังนั้นนอกจากจะใช้ KMnO_4 เป็นไทเทรนต์แล้ว ยังสามารถที่จะใช้เป็นอินดิเคเตอร์ได้อีกด้วย ตัวอย่างเช่น การไทเทรตสารละลาย Fe^{2+} ด้วยสารละลายมาตรฐาน KMnO_4 เมื่อ MnO_4^- ทำปฏิกิริยากับ Fe^{2+} จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพู แสดงว่าการไทเทรตนั้นถึงจุดยุติแล้ว สีชมพูเกิดจากการเติม KMnO_4 เกินจุดยุติไปเล็กน้อย การไทเทรตแบบนี้มีข้อผิดพลาดที่เกิดจากการใช้ไทเทรนต์มากกว่าที่เป็นจริงจึงจะทำให้สารละลายเปลี่ยนสี แต่สามารถลดความผิดพลาดลงได้โดยการทำแบบลงค์ไทเทรชัน ซึ่งทำได้โดยการใช้น้ำกลั่นที่ไม่มี Fe^{2+} แทนสารละลายตัวอย่างในการไทเทรต เพื่อเปรียบเทียบสีกับสีของสารละลายที่เกิดจากการไทเทรตระหว่าง Fe^{2+} กับ KMnO_4 เพื่อหาค่าปริมาตรของ KMnO_4 ที่ทำให้สารละลายเกิดเป็นสีชมพู

2. อินดิเคเตอร์น้ำแป้ง

แป้งเป็นองค์ประกอบของอะมิโลส (Amylose) อะมิโลสเมื่อทำปฏิกิริยากับ I_3^- (Triiodide ion) จะได้ออออนเชิงซ้อนสีน้ำเงินปฏิกิริยาที่เกิดเป็นดังนี้



ในกรณีที่มีเจลาติน แอลกอฮอล์ หรือ กลีเซอรอลอยู่ในสารละลายตัวอย่าง สารเหล่านี้จะมีผลทำให้การเกิดไอออนเชิงซ้อนได้ยาก เนื่องจากสารเหล่านี้จะเป็นตัวไปขัดขวางปฏิกิริยาระหว่างอะมิโลส กับ I_3^- ทำให้สังเกตการเปลี่ยนแปลงไม่ชัดเจน

3. รีดอกซ์อินดิเคเตอร์

รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (Redox indicator) คือ สารอินทรีย์ที่เป็นตัวออกซิไดซ์ หรือ ตัวรีดิวซ์ การเปลี่ยนสีของรีดอกซ์อินดิเคเตอร์จะขึ้นอยู่กับค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่ถูกไทเทรต โดยรีดอกซ์อินดิเคเตอร์ที่ดีนั้นต้องมีสมบัติดังนี้ คือ

1. การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์จะต้องเกิดขึ้นทันทีที่สารละลายมีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล
2. สีของอินดิเคเตอร์ก่อนถึงจุดยุติ และที่จุดยุติ จะต้องมีสีเข้มเพื่อให้สังเกตเห็นได้ชัดเจน และต้องมีสีแตกต่างกัน
3. ปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงสีของรีดอกซ์อินดิเคเตอร์ ควรเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ และเข้าสู่สมดุลอย่างรวดเร็ว

การเลือกรีดอกซ์อินดิเคเตอร์มีหลักเกณฑ์ดังนี้ คือ ให้เลือกอินดิเคเตอร์ที่มีค่า $E^\circ_{\text{In}_{\text{ox}}|\text{H}_n\text{In}_{\text{red}}}$ เท่ากับหรือใกล้เคียงกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรต เช่น ในการไทเทรต สารละลาย Fe^{2+} ด้วยสารละลาย Ce^{4+} จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลเท่ากับ + 1.19 โวลต์ พบว่า รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ที่มีค่า $E^\circ_{\text{In}_{\text{ox}}|\text{H}_n\text{In}_{\text{red}}}$ ใกล้เคียงหรือเท่ากับศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรต ได้แก่ โนโตรฟีแนนโทโรลีน (ไอรอนคอมเพล็กซ์) โดยจะมีค่า $E^\circ_{\text{ox}|\text{red}} = 1.25$ โวลต์ เอ็นฟิเนลแอนทรานิลิคเอซิด มีค่า $E^\circ_{\text{ox}|\text{red}} = +1.08$ โวลต์ และ 1,10-ฟีแนนโทโรลีนไอรอน(II) ซัลเฟตคอมเพล็กซ์ (เฟอร์โรอิน) มีค่า $E^\circ_{\text{ox}|\text{red}} = 1.06$ โวลต์ รีดอกซ์อินดิเคเตอร์บางชนิดแสดงดังตารางที่ 6.3

ตารางที่ 6.3 รีดอกซ์อินดิเคเตอร์

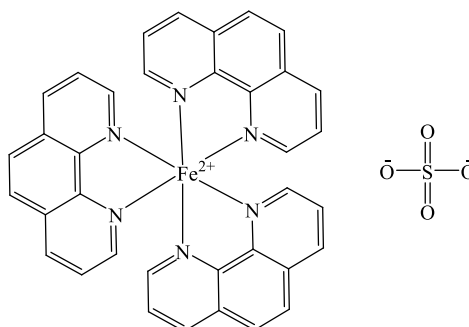
Indicator	E ⁰ (โวลต์)	สี ในฟอร์ม In _{ox}	สี ในฟอร์ม In _{red}
2,2'-ไบพิริดีน (รูทีเนียมคอมเพล็กซ์)	+1.33	ใสไม่มีสี	เหลือง
ไนโตรฟีแนนโทรีน (ไอรอนคอมเพล็กซ์)	+1.25	ฟ้า	แดง
เอ็น-ฟีนิลแอนทราโนลิก เอซิด	+1.08	ม่วง-แดง	ใสไม่มีสี
1,10-ฟีแนนโทรีน ไอรอน(II) ซัลเฟต คอมเพล็กซ์ (เฟอร์โรอิน)	+1.06	ฟ้า	แดง
เอ็น-เอทอกซีกรีโซอิดีน	+1.00	แดง	เหลือง
2,2'-ไบพิริดีน (ไอรอนคอมเพล็กซ์)	+0.97	ฟ้า	แดง
5,6-ไดเมทิลฟีแนนโทรีน (ไอรอนคอมเพล็กซ์)	+0.97	เหลือง-เขียว	แดง
ออร์โธไดแอนนิซิดีน	+0.85	แดง	ใสไม่มีสี
โซเดียม ไดฟีนิลามีนซัลโฟเนต	+0.84	แดง-ม่วง	ใสไม่มีสี
ไดฟีนิลเบนซิดีน	+0.76	ม่วง	ใสไม่มีสี
ไดฟีนิลามีน	+0.76	ม่วง	ใสไม่มีสี
ไวโอโลเจน	-0.43	ใสไม่มีสี	น้ำเงิน

ที่มา : (คัดแปลงจาก Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F.J. & Crouch, S. R., 2013, p. 503)

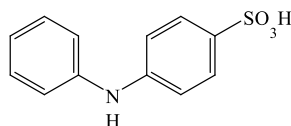
การใช้รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ในการไทเทรตด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์จำเป็นจะต้องเลือกให้เหมาะสมเพื่อที่จะทำให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้อง ตัวอย่างของรีดอกซ์อินดิเคเตอร์ที่นิยมนำมาใช้ในการไทเทรตมีดังนี้

3.1 1,10-ฟีแนนโทรีนไอรอน(II)ซัลเฟต คอมเพล็กซ์ (1,10-phenanthroline iron (II)sulfate complex)

1,10-ฟีแนนโทรีนไอรอน(II)ซัลเฟต คอมเพล็กซ์ มีสูตร โครงสร้างดังนี้



ใสไม่มีสี เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์ต่อไปอีกตามสมการที่ 6.18 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับ (Reversible reaction) ได้ผลิตภัณฑ์จะได้เป็นไดฟีนิลเบนซิดีนไวโอเลต (Diphenylbenzidine violet) มีสีม่วง และมีค่า $E^\circ_{\text{ox|red}}$ เท่ากับ + 0.76 โวลต์ ซึ่งจะมีค่าเปลี่ยนไปได้เล็กน้อย ถ้าปริมาณของกรดในสารละลายเปลี่ยนแปลงไป การเตรียมสารละลายไดฟีนิลเบนซิดีน เตรียมได้โดยนำไปละลายในกรด H_2SO_4 เข้มข้นแล้วปรับปริมาตรให้ได้ความเข้มข้นที่กำหนด ไดฟีนิลเบนซิดีนจะทำปฏิกิริยากับ H_2SO_4 เกิดผลิตภัณฑ์คือ กรดไดฟีนิลามีนซัลโฟนิก (Diphenylaminosulphonic acid) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



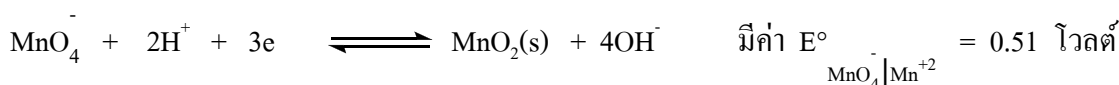
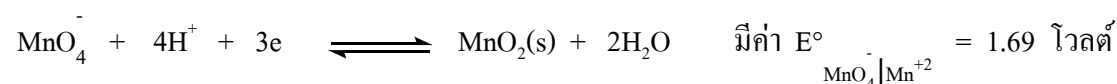
การเปลี่ยนสีของเกลือไดฟีนิลามีนซัลโฟเนต จะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนมาก โดยจะเปลี่ยนจากใสไม่มีสีเป็นสีเขียว และสีม่วงตามลำดับ จึงนิยมเลือกใช้เป็นอินดิเคเตอร์มากกว่าไดฟีนิลามีน

ไทเทรนต์ที่เป็นสารออกซิไดซ์

การไทเทรตแบบรีดอกซ์จะต้องใช้สารออกซิไดซ์เป็นไทเทรนต์ ในการวิเคราะห์ตัวรีดิวซ์ ตัวอย่างของสารออกซิไดซ์ที่นิยมใช้เป็นตัวไทเทรนต์ ได้แก่

1. โปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนต

โปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) จัดเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง และความแรงของสารจะขึ้นอยู่กับสถานะของสารละลาย เนื่องจากสารละลายที่มีสถานะต่างกันจะมีค่า $E^\circ_{\text{ox|red}}$ ไม่เท่ากัน โดยปฏิกิริยารีดอกซ์ของ MnO_4^- ในสารละลายที่มีสถานะต่างกันเป็นดังนี้



จากสมบัติของ KMnO_4 จึงนิยมเลือก KMnO_4 เป็นไทเทรนต์ ในการวิเคราะห์สารรีดิวซ์ต่างๆ โดย KMnO_4 จัดเป็นสารออกซิไดซ์ประเภททุติยภูมิ เพราะสารละลาย KMnO_4 ที่มีสารอินทรีย์เจือปนอยู่ สารอินทรีย์จะไปรีดิวซ์ KMnO_4 แล้วเปลี่ยนไปเป็นตะกอน MnO_2 และเมื่อ

สารละลาย ถูกแสงจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่ง จึงทำให้ KMnO_4 กลายเป็น MnO_2 ได้เร็วขึ้น ดังนั้นก่อนนำสารละลายนี้ไปใช้เป็นไทเทรนต์ จึงต้องกรองเอา MnO_2 ออกก่อน แล้วจึงนำสารละลายไปไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิที่เป็นตัวรีดิวซ์ เช่น ออกซาลิกไดไฮเดรต ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) หรือ โซเดียมออกซาเลต ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ภาชนะที่เก็บสารละลาย KMnO_4 ควรใช้ขวดแก้วสีชาและเก็บไว้ในที่มืดเพื่อป้องกันไม่ให้ถูกแสง

2. ซีเรียม

สารละลาย ซีเรียม (Cerium) จัดเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงใกล้เคียงกับ KMnO_4 เมื่อเกิดปฏิกิริยาในสารละลายที่กรด H_2SO_4 สารละลายของ Ce^{4+} ในกรด H_2SO_4 จะมีสีเหลืองเข้ม แต่ไม่นิยมใช้ Ce^{4+} เป็นอินดิเคเตอร์ด้วยตัวของมันเอง ซึ่งจะแตกต่างไปจาก KMnO_4 ดังนั้นในการไทเทรตที่ใช้ Ce^{4+} ในกรด H_2SO_4 เป็นไทเทรนต์ จะต้องเลือกกรีดอกซ์อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมเพื่อตรวจหาจุดยุติ ขณะทำการไทเทรตสารละลาย Ce^{4+} ในกรด H_2SO_4 เป็นสารละลายที่มีความเสถียร และเมื่อทำปฏิกิริยากับตัวรีดิวซ์แล้วจะเกิดเป็น Ce^{3+} ซึ่งเป็นไอออนที่ไม่มีสี การทำมาตรฐานสารละลาย Ce^{4+} ในกรด H_2SO_4 ทำได้โดยการไทเทรตสารละลายนี้กับ As_2O_3 โดยใช้ Os หรือ I^- เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือทำการไทเทรตกับสารละลาย Fe^{2+} และใช้ 5,6-ไดเมทิลปีแนนโทโรลีน หรือกรดเอ็น-ฟินิลแอนทรานิลิก เป็นอินดิเคเตอร์ การเตรียมสารละลายมาตรฐาน Ce^{4+} สามารถเตรียมได้ดังนี้

2.1 เตรียมสารละลายจากสารมาตรฐานปฐมภูมิ

การเตรียมสารละลายมาตรฐาน Ce^{4+} จากสารมาตรฐานปฐมภูมิเตรียมได้จาก แอมโมเนียมซีเรียม(IV)ไนเตรต ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น $(\text{NH}_3)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ เช่น เมื่อต้องการเตรียมสารละลาย Ce^{4+} ที่มีความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร จำนวน 1 ลิตร ทำได้โดยชั่ง $(\text{NH}_3)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ น้ำหนักเท่ากับ 55.0000 กรัม นำไปละลายในกรด H_2SO_4 แล้วปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร

2.2 เตรียมได้จากสารมาตรฐานทุติยภูมิ

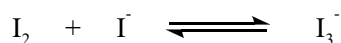
การเตรียมสารละลายมาตรฐาน Ce^{4+} จากสารมาตรฐานทุติยภูมิ เช่น $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$ โดยนำสารนี้ไปชั่งโดยประมาณ แล้วนำไปละลายด้วยกรด H_2SO_4 สารละลายที่เตรียมได้นี้ จะทราบความเข้มข้นของ Ce^{4+} โดยประมาณเท่านั้น ดังนั้นก่อนนำสารละลายนี้ไปใช้เป็นสารละลายมาตรฐานจะต้องทำการหาความเข้มข้นที่แท้จริงก่อน

3. โพแทสเซียมไดโครเมต

โพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$) เป็นสารมาตรฐานปฐมภูมิ และเป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีความแรงน้อยกว่า $KMnO_4$ และ Ce^{4+} ซึ่ง $K_2Cr_2O_7$ ในสารละลายกรดจะเป็นสารละลายที่มีความเสถียรมาก ทั้งนี้แสงจะไม่มีผลทำให้ความเข้มข้น $K_2Cr_2O_7$ เปลี่ยนแปลงไป ทำให้สามารถเก็บสารละลายนี้ไว้ใช้งานได้นานๆ ข้อเสียเมื่อใช้ $K_2Cr_2O_7$ เป็นตัวไทเทรตก็คือสีของสารละลายจะมีสีเหลือง และเมื่อทำการไทเทรตกับตัวรีดิวซ์แล้ว จะให้สารละลายที่มีสีเขียวของ Cr^{3+} ซึ่งสีของสารละลายจะไปบดบังสีของอินดิเคเตอร์ จึงทำให้สังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ได้ยาก

4. ไอโอดีน

ไอโอดีนเป็นสารออกซิไดซ์ที่แรงปานกลาง และเป็นสารที่ละลายน้ำได้น้อย ดังนั้นในการเตรียมสารละลายไอโอดีน จึงเตรียมได้โดยการละลายไอโอดีนด้วยสารละลาย KI เมื่อละลายแล้ว I_2 จะอยู่ในรูปของ I_3^- (Triiodide ion) ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง I_2 กับ I^- ดังสมการ



I_2 จัดเป็นสารทุติยภูมิ ทั้งนี้เพราะไอโอดีนเป็นสารที่ระเหยง่าย ดังนั้นก่อนนำสารละลายไอโอดีนไปใช้เป็นตัวไทเทรต จึงต้องหาความเข้มข้นที่แท้จริงของสารละลายก่อน โดยการไทเทรตสารละลายไอโอดีน ด้วยสารละลายของ As_2O_3 สารละลายไอโอดีนเป็นสารละลายที่มีสี จึงสามารถใช้เป็นอินดิเคเตอร์โดยตัวของมันเองได้แต่ไม่เป็นที่นิยม โดยทั่วไปมักจะเลือกใช้น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ในการไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับไอโอดีน

ตัวไทเทรตที่เป็นสารรีดิวซ์

สารละลายรีดิวซ์แทบทุกชนิด ยกเว้นสารละลาย $Na_2S_2O_3$ สามารถถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายด้วยแก๊สออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย จึงมีผลทำให้ความเข้มข้นของสารละลายรีดิวซ์เหล่านั้นลดลงจากเดิม ด้วยเหตุนี้ก่อนนำสารละลายรีดิวซ์ไปใช้เป็นตัวไทเทรตจึงควรหาความเข้มข้นที่แท้จริงของสารละลายนั้นก่อน หรือใช้สารละลายรีดิวซ์ที่เตรียมใหม่ๆ จากสารมาตรฐานปฐมภูมิ สารรีดิวซ์ที่ใช้เป็นตัวไทเทรตที่นิยมใช้ในการไทเทรตได้แก่

1. เกลือของเหล็ก

สารละลายมาตรฐาน Fe^{2+} ที่ใช้เป็นตัวไทเทรตนั้น สามารถเตรียมได้จากเกลือแอมโมเนียมเฟอร์รัสซัลเฟต(II)เฮกซะไฮเดรต มีสูตรโมเลกุลคือ $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งสารละลาย Fe^{2+} ที่เตรียมได้นี้จะต้องหาความเข้มข้นที่แท้จริงของสารละลาย โดยการนำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานของสารออกซิไดซ์ เช่น Ce(IV) แล้วจึงนำสารละลายนั้นไปใช้เป็นตัวไทเทรต เนื่องจากแก๊สออกซิเจนที่ละลายในสารละลายจะออกซิไดซ์ Fe^{2+} ไปเป็น Fe^{3+} จึงทำให้ความเข้มข้นของ Fe^{2+} ลดลง สามารถทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่าง O_2 กับ Fe^{2+} ช้าลงได้ โดยการเตรียมสารละลาย Fe^{2+} ในสารละลายที่มีกรดความเข้มข้นประมาณ 0.5–1.0 โมล/ลิตร การไทเทรตสารออกซิไดซ์ด้วยสารละลาย Fe^{2+} นิยมทำการไทเทรตแบบย้อนกลับ (Back titration) โดยการนำสารละลายตัวอย่างที่ทราบปริมาตรมาเติมสารละลายมาตรฐาน Fe^{2+} ให้มีปริมาณมากเกินไป และทราบความเข้มข้นที่แน่นอน โดยหลังการเกิดปฏิกิริยาลิ้นสุดแล้วจะต้องยังคงเหลือ Fe^{2+} อยู่ในสารละลาย จากนั้นจึงนำสารละลายไปไทเทรตหาปริมาณ Fe^{2+} ที่เหลืออยู่ด้วยสารละลายมาตรฐานของตัวออกซิไดซ์ เช่น Ce^{4+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ หรือ MnO_4^{2-} โดยเลือกอินดิเคเตอร์ และความเป็นกรด-เบสของสารละลายให้เหมาะสมก่อนทำการไทเทรต เช่น ถ้าเลือก MnO_4^{2-} เป็นตัวไทเทรตจะต้องปรับสภาพสารละลายให้เป็นกรด และใช้ MnO_4^{2-} เป็นอินดิเคเตอร์ โดยตัวของมันเอง เป็นต้น

2. โซเดียมไทโอซัลเฟต

โซเดียมไทโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) จัดเป็นสารมาตรฐานทุติยภูมิ สารละลายที่เตรียมได้จาก $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ก่อนนำไปใช้เป็นตัวไทเทรตจะต้องหาความเข้มข้นที่แน่นอนก่อนทุกครั้ง โดยนำสารละลายนี้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน I_2 และใช้น้ำแข็งเป็นอินดิเคเตอร์ สารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมเก็บไว้นั้น พบว่าความเข้มข้นของ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ จะค่อยๆ ลดลงเนื่องจากแบคทีเรียที่ปนเปื้อนในสารละลายจะออกซิไดซ์ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ไปเป็นกำมะถัน แต่สามารถลดการเกิดปฏิกิริยานี้ได้ โดยการเตรียมสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ในสภาพที่เป็นเบสที่มีค่า pH ประมาณ 9–10 ซึ่งทำได้โดยการเติมเกลือ Na_2CO_3 ลงไป การไทเทรตสารออกซิไดซ์ด้วยสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ นั้น นิยมทำการไทเทรตแบบทางอ้อม (Indirect titration) ซึ่งมีวิธีการวิเคราะห์ดังนี้คือ นำสารละลายตัวอย่างที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนมาเติมเกลือ KI ที่มีปริมาณมากพอ หลังการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง I^- กับสารออกซิไดซ์จะเกิดผลิตภัณฑ์เป็น I_2 จากนั้นทำการไทเทรต I_2 ที่เกิดขึ้นด้วยสารละลายมาตรฐาน $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ โดยใช้น้ำแข็งเป็นอินดิเคเตอร์

3. อาเซนิกไตรออกไซด์

อาเซนิกไตรออกไซด์ (As_2O_3) เป็นสารมาตรฐานปฐมภูมิ ใช้เป็นตัวไทเทรตในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย I_2 และ KMnO_4 เป็นต้น การเตรียมสารละลาย As^{3+} สามารถเตรียมได้จาก As_2O_3 โดยขั้นแรกต้องละลายเกลือ As_2O_3 จนหมดด้วยสารละลาย NaOH เมื่อละลายหมดแล้วทำให้สารละลายเป็นกรดเล็กน้อย ด้วยการเติมกรด HCl สารละลาย As^{3+} ในกรด HCl ที่เตรียมได้นี้สามารถเก็บไว้ใช้เป็นตัวไทเทรตได้นาน

สรุป

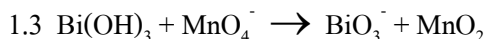
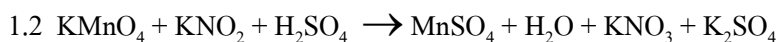
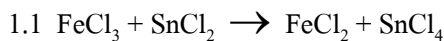
ปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนค่าเลขออกซิเดชัน โดยปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอนจะเป็นครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน และปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอนจะเป็นครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน สารที่เมื่อเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แล้วทำให้เลขออกซิเดชันลดลงเรียกว่าตัวออกซิไดซ์ และสารที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แล้วทำให้เลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้นเรียกว่าตัวรีดิวซ์ การคำนวณต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการไทเทรตแบบรีดอกซ์ จำเป็นต้องทำการสมดุลสมการรีดอกซ์ให้ถูกต้อง โดยจะต้องทำการสมดุลโมลของสาร และประจุที่มีการเปลี่ยนแปลง

เซลล์ไฟฟ้าเคมี คืออุปกรณ์ทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับการเกิดการปฏิกิริยาทางเคมีแล้วเปลี่ยนแปลงไปเป็นพลังงานไฟฟ้า หรือการเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าให้เกิดเป็นปฏิกิริยาทางเคมี เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบ่งเป็น 2 ประเภท ได้แก่ เซลล์กัลวานิกหรือโวลตาอิก และเซลล์อิเล็กโทรไลต์ การเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าจะวัดในรูปของศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (E_{cell}) ซึ่งคือค่าศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วทั้งสองของเซลล์ไฟฟ้าเคมี การหาค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาที่เป็นคูรีดอกซ์ สามารถทำได้โดยการนำครึ่งปฏิกิริยาที่เป็นคูรีดอกซ์มาต่อเข้ากับครึ่งปฏิกิริยาหรือครึ่งเซลล์มาตรฐานที่ทราบค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอน ได้แก่ อิเล็กโทรดไฮโดรเจนมาตรฐาน โดยปัจจัยที่มีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับ ความเข้มข้นของไอออนภายในเซลล์ ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย และสารที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อน เป็นต้น

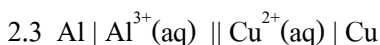
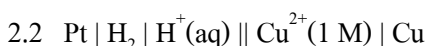
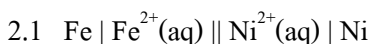
การไทเทรตแบบรีดอกซ์มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สารอินทรีย์ที่มีเลขออกซิเดชันมากกว่าหนึ่งค่า และหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่สามารถออกซิไดซ์ หรือรีดิวซ์ได้ โดยปฏิกิริยารีดอกซ์จะต้องเกิดได้อย่างรวดเร็ว สมบูรณ์ โดยสามารถนำข้อมูลที่ได้มาสร้างเส้นโค้งของการไทเทรตแบบรีดอกซ์ ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่ถูกไทเทรต กับปริมาตรของตัวไทเทรต ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายจะเปลี่ยนแปลงเป็นไปตามสมการเนินท์ การไทเทรตแบบรีดอกซ์มีวิธีตรวจหาจุดยุติได้ 2 วิธี ได้แก่ การใช้อินดิเคเตอร์ และการใช้เครื่องมือวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย

คำถามท้ายบท

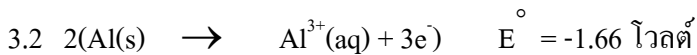
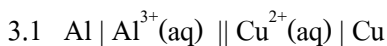
1. จงดุลสมการรีดอกซ์ต่อไปนี้



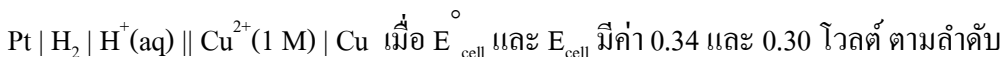
2. จงเขียนปฏิกิริยารีดอกซ์จากแผนภาพเซลล์ที่กำหนดให้



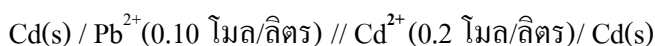
3. จงคำนวณค่า E°_{cell} จากแผนภาพของเซลล์ต่อไปนี้



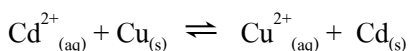
4. จงคำนวณความเข้มข้นของ HCl ในเซลล์ไฮโดรเจน-ทองแดง



5. จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์



6. จงคำนวณหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่กำหนดให้ต่อไปนี้



7. กำหนดปฏิกิริยาที่เกิดในเซลล์กัลวานิกเป็นดังนี้ $\text{Zn}_{(\text{s})} + \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Pb}_{(\text{s})}$

จงตอบคำถามต่อไปนี้

7.1 จงเขียนแผนภาพของเซลล์นี้

7.2 จงระบุว่าขั้วใดเป็นขั้วแอโนด และขั้วใดเป็นขั้วแคโทด

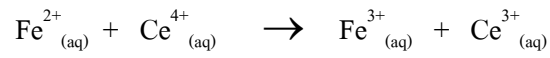
8. อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตแบบรีดอกซ์แบ่งออกเป็นกี่ประเภท อะไรบ้าง

9. ทำการไทเทรตสารละลายที่มี $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.3550 กรัม ด้วยสารละลาย KMnO_4 ที่จุดยุติพบว่าใช้ปริมาตรของสารละลาย KMnO_4 เท่ากับ 32.50 มิลลิลิตร โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้

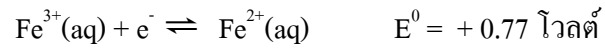
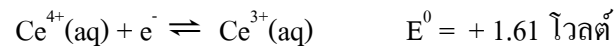


จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย KMnO_4

10. จงเขียนเส้นโค้งของการไทเทรตสารละลาย Fe^{2+} ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ด้วยสารละลาย Ce^{4+} ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร ปฏิกริยาเกิดขึ้นดังนี้



กำหนดให้ศักย์ไฟฟ้าของปฏิกริยาเป็นดังนี้



เอกสารอ้างอิง

- Brian, M.T. (2013). **Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria**. United States: John Wiley & Sons, Inc.
- Bruce Averill and Patricia Eldredge. **Describing Electrochemical Cells**. (Online). Retrieved May 6, 2015 from http://catalog.flatworldknowledge.com/bookhub/4309?e=averill_1.0-ch19_s01
- Christain, G. D. (2004). **Analytical Chemistry** 4th edition. USA : John Wiley & Sons, Inc.
- Daniel, C. H. (2007). **Quantitative Chemistry Analysis** 7th edition. New York : W.H. Freeman and Company.
- Davis ChemWiki. **Electrolysis I**. (Online). Retrieved May 6, 2015 from http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Electrochemistry/Electrolytic_Cells/Electrolysis_I
- ._____. **Standard Potentials**. (Online). Retrieved May 6, 2015 from http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Electrochemistry/Standard_Potentials
- Gupta, Y. K. (1986). Catalysis in inorganic redox reactions and mechanism **Prco. Indian. antn. Sci. Acad.**, 52, 837-847.
- Harvey, D. (2000). **Modern Analytical Chemistry** 1st edition. North America: McGraw-Hill.
- Kenkel, J. V. (2003). **Analytical Chemistry for Technicians** 3rd edition. United States: CRC Press LLC.
- North Carolina School of Science and Mathematics. (Online). **Electrochemistry**. Retrieved April 27, 2015 from <http://www.dlt.ncssm.edu/tiger/chem6.htm>