

## บทที่ 11

### สถานะออกซิเดชัน

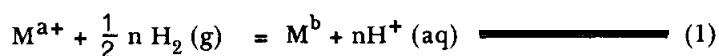
**(Oxidation State)**

#### 1. จุดประสงค์ของการทดลอง

พิจารณาความเสถียรของสถานะออกซิเดชันต่าง ๆ และหาค่าสถานะออกซิเดชันของวนาเดียม ที่เกิดจาก การรีดิวชันของสารบางตัว

#### 2. บทนำ

เราสามารถพิจารณาความเสถียรสมพัทธ์ของโลหะ ที่มีสถานะออกซิเดชันได้หลายค่า โดยปฏิกิริยาต่อไปนี้



$$\text{เพราจะนี้} \quad b = a - n$$

ศักย์รีดัคชันมาตรฐาน (standard reduction potential) ของคู่  $M^{a+}/M^{b+}$  สามารถเขียนได้ดังนี้

$$E^\circ = -\Delta G^\circ / nF \quad (3)$$

$\Delta G^\circ$  เป็นค่าพลังงานอิสระมาตรฐานในปฏิกิริยาที่ (1) ซึ่งในการทดลองแบบนี้ไม่จำเป็นต้องใช้ค่าศักย์รีดัคชัน แต่เพื่อการอธิบายที่สมบูรณ์ ขอแนะนำว่า ถ้าปฏิกิริยา (1) เป็นปฏิกิริยain เซลล์อิเล็กโตรเคมี ซึ่งมีขั้วไฟฟ้าหนึ่งผันกลับต่อคู่  $H^+/H_2$  และอีกขั้วไฟฟ้าหนึ่งผันกลับต่อคู่  $M^{a+}/M^{b+}$  สามารถวัดศักย์ไฟฟ้าโดยใช้สมการของ เนอร์ส

$$E = E^\circ - (2.3RT/nF) \log ([M^{b+}]/[M^{a+}])$$

ในทางอุณหพลวัตร (Thermodynamic) การเกิดขึ้นได้ของปฏิกิริยาเคมีสามารถคาดคะเนได้จากค่า  $\Delta G^\circ$  ซึ่งถ้าปฏิกิริยานั้นทำให้พลังงานอิสระเปลี่ยนแปลงไปในทางลดลง หรือ  $\Delta G^\circ$  มีค่าเป็นลบแสดงว่าปฏิกิริยานั้นสามารถเกิดขึ้นได้เอง หรือถ้าดูจากความล้มเหลวในสมการที่ 3 จะเห็นว่าค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยาเป็นบวกแสดงว่าปฏิกิริยานั้นสามารถเกิดขึ้นได้เอง ดังนั้นค่า  $E^\circ$  ของโลหะที่สถานะออกซิเดชันหนึ่ง ๆ สามารถใช้เป็นตัวบ่งชี้ความเสถียรของสถานะ

ออกซิเดชันนั้น ๆ ได้ ในสภาวะที่เป็นสารละลายที่ไม่มีสารตัวอื่นเจือปน ถ้าสารตัวนั้นมีกำลังในการออกซิเดช์หรือรีดิวช์สูง ก็จะไปทำปฏิกิริยากับ ตัวทำละลายหรืออากาศหรือเกิดการแตกสลายตัวแบบดีสพรอพพอร์น (disproportion) ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันขึ้นได้เอง

อย่างไรก็ตาม มีปฏิกิริยางงประการที่เมื่อว่าในทางอุณหพลวัตรจะบ่งชี้ว่าสามารถเกิดขึ้นได้เอง แต่ในความเป็นจริงแล้วปฏิกิริยาอาจไม่เกิดขึ้น หรือเกิดขึ้นได้ช้ามากจนไม่เกิดประโยชน์ ทั้งนี้ เพราะผลของกำแพงจลน์ (kinetic barrier) ของปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแปลงจากตัวทำปฏิกิริยา (reactants) ไปยังผลผลิต (products) ปฏิกิริยาจะต้องผ่านแนวกันของกำแพงจลน์นี้ ถ้ากำแพงจลน์มีค่าสูงปฏิกิริยาก็จะเกิดขึ้นได้ช้า หรือไม่เกิดขึ้นเลยดังกล่าวแล้ว

ในกรณีที่มีสารบางตัวซึ่งไม่ทราบค่า  $E^\circ$  นอกจากจะวัดค่าได้โดยใช้เซลล์อิเล็กโตรเคมีแล้ว อาจจะทำการประมาณค่าได้จากปฏิกิริยาเคมีโดยใช้สารนั้นทำปฏิกิริยากับสารตัวอื่นที่ทราบค่า  $E^\circ$  แล้ว ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยา



ถ้าไม่ทราบค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยานี้ อาจจะประมาณค่าได้โดยใช้ทำปฏิกิริยากับไฮโดเจนที่ทราบค่า  $E^\circ$  เช่น



โดยใช้คู่ของ  $Br_2/Br^-$  ทำปฏิกิริยากับคู่ของ  $Cl_2/Cl^-$  และ  $I_2/I^-$  ซึ่งในปฏิกิริยาเรียดคัชชันของ  $Br_2$  ไปเป็น  $Br^-$  นั้น เมื่อใช้น้ำโนร์มีนทำปฏิกิริยากับสารละลายของ  $NaCl$  และ  $NaI$  จะพบว่ามีปฏิกิริยาเดียวกับที่เกิดขึ้นคือ



จากปฏิกิริยานี้แสดงว่าค่า  $E^\circ$  ของสมการ (6) จะต้องมากกว่า  $+0.5355 V$

การที่  $NaCl$  ไม่สามารถไปรีดิวช์  $Br_2$  ได้ อาจหมายความว่า ค่า  $E^\circ$  ของสมการ (4) น้อยกว่า  $+1.36 V$  หรืออาจจะเป็นไปได้ว่าปฏิกิริยาไม่เกิดขึ้นแม้เวลาค่า  $E^\circ$  จะมากกว่า  $+1.36 V$  เนื่องจากผลของกำแพงจลน์ดังกล่าวแล้ว เพื่อจะพิสูจน์ผลก็ต้องไปพิจารณาปฏิกิริยาออกซิเดชันของ  $Br^-$  โดยใช้  $NaBr$  ทำปฏิกิริยากับน้ำคลอรีน และเกล็ดไอโอดีน ผลปรากฏว่ามีปฏิกิริยาเดียวกับที่เกิดขึ้นอีกด้วย



จากปฏิกิริยานี้ จะยืนยันได้โดยหมวดข้อสังสัยว่า ค่า  $E^\circ$  ของสมการ (6) จะน้อยกว่า  $+1.36\text{ V}$  แน่นอน นั่นคือค่า  $E^\circ$  ของสมการ (6) จะอยู่ระหว่าง  $1.36 - 0.54\text{ V}$  และค่าที่แท้จริงคือ  $+1.06\text{ V}$  ดังนั้น ถ้ามีการจัดสภาพของปฏิกิริยาให้เหมาะสม จะสามารถประมาณค่า  $E^\circ$  ได้ในช่วงที่มีความผิดพลาดไม่เกิน  $0.1\text{ V}$

สำหรับโลหะที่จะใช้ในการศึกษาครั้งนี้คือ วนาเดียม ซึ่งมีสถานะออกซิเดชันได้หลายค่าในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ พบว่ามีสถานะออกซิเดชันได้ 4 ค่าคือ  $\text{V(II)}$ ,  $\text{V(III)}$ ,  $\text{V(IV)}$ , และ  $\text{V(V)}$  แต่  $\text{V(II)}$  เป็นตัวที่ไม่เสถียรในบรรยายกาศ สารละลายนานาเดียมในแต่ละออกซิเดชันจะมีสีต่าง ๆ กัน คือ  $\text{V(II)}$  สีม่วง,  $\text{V(III)}$  สีเขียว,  $\text{V(IV)}$  สีฟ้า,  $\text{V(V)}$  สีเหลือง ซึ่งจะสามารถระบุสถานะออกซิเดชัน ของวนาเดียมได้โดยการสังเกตดูสีของสารละลายน

ในการทดลองนี้ จะเป็นการศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{V(V)}$  กับอนุกรรมของตัวเรductantz หนึ่ง และปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{V(IV)}$  กับอนุกรรมของตัวออกซิไดเรดantz หนึ่ง จากการทดลองนี้จะทำให้เรียนรู้เกี่ยวกับ

- การเกิดขึ้นได้เอง (Spontaneity) ของปฏิกิริยาในเชิงอุณหพลวัตรเทียบกับทางจนน์ของปฏิกิริยานั้น

- ความหมายคักกym มาตรฐานในปฏิกิริยาเคมีได้ดีขึ้น

- วิธีการประมาณค่าคักกym มาตรฐานรีดักชัน (Standard Reduction Potential) โดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชันจาก  $\text{V(V)}$  ไปยัง  $\text{V(IV)}$  เป็นตัวศึกษา



และใช้ค่าคักกym มาตรฐานที่ทราบค่าแล้วของสารตัวอื่นเป็นเกณฑ์

- การทำค่าสถานะออกซิเดชันของวนาเดียม

การทำค่าสถานะออกซิเดชันของ  $\text{V(II)}$  ทำได้โดยการรีดิวล์ ( $\text{V(V)}$ ) ไปเป็น  $\text{V(II)}$  และนำไปไประตอกับ  $\text{KMnO}_4$  ซึ่งปฏิกิริยาจะเป็น



ถ้ารู้ความเข้มข้นของ  $\text{KMnO}_4$  และ  $\text{V}^{5+}$  ที่ใช้ก็สามารถคำนวณหาค่า  $n$  ได้โดยวิธีปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry)

สิ่งที่ต้องสังเกตให้มากจากการทดลองนี้คือ ในบางปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยานั้นอาจจะทำปฏิกิริยากันเองอีก ทำให้เกิดปฏิกิริยาหันกลับไปยังสถานะออกซิเดชันอีกด้วย ดังนั้น เมื่อจะศึกษาปฏิกิริยาของสารคู่หนึ่ง จะต้องพิจารณาความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหันกลับด้วย

### 3. การทดลอง

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้

แอมโมเนียมเมตัลวานาเดท

ซิงค์

โซเดียมซัลไฟท์  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

โซเดียมไนโตริก  $\text{NaNO}_2$

โซเดียมบอร์มิเตอร์  $\text{NaBr}$

กรดออกชาลิก  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

โปแทสเซียมเบอร์แมงกานेट

#### 3.2 วิธีทดลอง

##### 3.2.1 เตรียมสารละลายเมตัลวานาเดท 0.1 M

ชั่งแอมโมเนียมเมตัลวานาเดทอย่างละเอียดประมาณ 2.5 กรัม เท่าไหร่ ขาดปริมาตร 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติม 2 M โซเดียมไนโตริก 25 มิลลิลิตร เขย่าจนสารละลายหมดแล้วเติม 2 M กรดซัลฟูริก 75 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน เจือจางเป็น 250 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดปริมาตร จะได้สารละลายสีเหลือง

##### 3.2.2 เตรียมสารละลายนามาร์ติน 0.02 M โปแทสเซียมเบอร์แมงกานेट

ชั่งโปแทสเซียมเบอร์แมงกานेट ประมาณ 3.1-3.2 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 2 ลิตร เติมน้ำลงไปประมาณ 1 ลิตร ต้มสารละลายจนเดือด ตั้งสารไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องกรองสารละลายผ่านกรวยกรองโดยใช้ไช้แก้วแทนกรรากชากะร่อง เก็บสารละลายน้ำขาวสีชาและเก็บในที่มืด หากความเข้มข้นที่แน่นอนโดยการต่อเตรตากับสารละลาย 0.05 โซเดียมออกชาเลท :  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  หรือโปแทสเซียมออกชาเลท :  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

##### 3.2.3 ปฏิกิริยาเรตตักชัน

###### 3.2.3.1 เปรียบเทียบการเรตตักชันด้วย $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , $\text{NaNO}_2$ , $\text{NaBr}$ และ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

ตวงสารละลายนามาร์ติน 25 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร เติมกรด 2 M ซัลฟูริก 25 มิลลิลิตรลงไป คนให้เข้ากันแล้วตวงสารละลายน้ำขาวลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร 4 ใบ ๆ ละ 10 มิลลิลิตร และทำการทดลองต่อไปนี้

ก) ใบที่หนึ่ง เติม  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  หรือ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ลงไปจนสีเปลี่ยน

ข) ใบที่สอง เติมสารละลาย 2 M  $\text{Na}_2\text{NO}_2$  ลงไป 10 มิลลิลิตร

ค) ใบที่สาม เติม 2 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ลงไป 10 มิลลิลิตร

ง) ใบที่สี่ เติม 2 M  $\text{NaBr}$  ลงไป 10 มิลลิลิตร

ตั้งสารละลายน้ำขาวไว้ประมาณ 5 นาที บันทึกผลการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในแต่ละบีกเกอร์

แล้วนำสารเหล่านี้ไปต้มให้เดือดในตู้ควน เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น และความเร็วของปฏิกิริยา เก็บสารละลายในข้อ ก. ไว้

จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นและคำนวณค่ามัตรฐานของปฏิกิริยาเหล่านั้น

### 3.2.3.2 การรีดิวซ์ด้วยสังกะสี

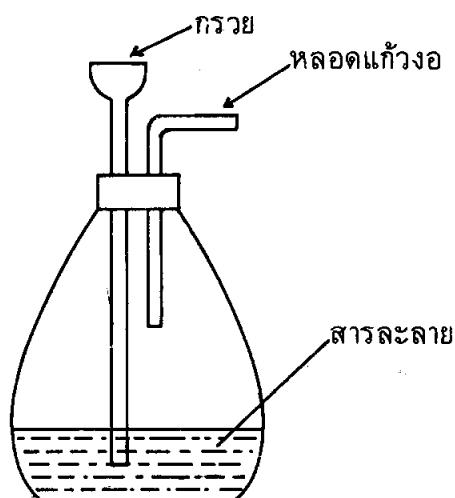
การทดลองนี้ให้ทำต่อเนื่องไปจนถึงข้อ 3.2.4.1 และอย่างรวดเร็ว ปีเปตสารละลายน้ำเดี่ยมมา 30 มิลลิลิตร ใส่ในขวดแก้ว เติมสังกะสีลงไปประมาณ 5 กรัม อุดด้วยจุกยาง (ไม่ต้องแน่น) เขย่าขวดแก้วไปมา บันทึกการเปลี่ยนสีของสารละลายจนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนสีอย่างสมบูรณ์

จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นและคำนวณค่า E ของปฏิกิริยา

### 3.2.4 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

#### 3.2.4.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของวานาเดียม (V)

นำขวดแก้วรูปช่ำพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร ปิดปากด้วยจุกยางที่มีกรวยสำหรับสารผ่าน และแท่งแก้วอ เพื่อต่อ กับเครื่องดูดอากาศเลี่ยบอยู่ ดังรูปที่ 11.1



รูปที่ 11.1 ขวดแก้วรูปช่ำพู่ซึ่งพ่นอากาศผ่านทางกรวยโดยการดูดอากาศจากหลอดแก้วอ นำสารละลายที่ได้จากการรีดิวซ์วานาเดียม (V) ด้วยสังกะสีในข้อ 3.2.3.2 มาผ่านกรวยซึ่งมีไนเก็กซ์ที่ทำให้เปียกด้วยน้ำเล็กน้อยรองอยู่ หลังจากการดูดแล้ว ปีเปตสารละลายที่กรองได้มา 5 มิลลิลิตร

(ทำอย่างรวดเร็ว) เติมลงในบีกเกอร์ในข้อ 3.2.3.1 ก) ส่วนสารละลายน้ำที่เหลือนั้นให้อุดจากยางกลับลงไป เลี้ยวล่างสังกะสีบนกรวยกรองด้วย 2 M กรดซัลฟูริกครึ่งลิตร 15 มิลลิลิตร 2 ครั้ง โดยเหผ่านกรวยกรองลงไปรวมกัน จากนั้นต่อหลอดแก้วอันที่ดูดอากาศ ตรวจสอบให้แน่ใจว่าปลายของกรวยกรองจุ่มอยู่ในสารละลายน้ำ พ่นอากาศลงไปในสารละลายน้ำทางกรวยประมาณ 10 นาที ปรีรับเทียนการเปลี่ยนสีที่เกิดขึ้น หั้งในบีกเกอร์และในขวดซมพูร์ เก็บสารละลายน้ำในขวดซมพูร์ไว้ทำการต่อในข้อ 3.2.5.2

จงเขียนสมการเคมีแสดงปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น และคำนวนหาค่า E

#### 3.2.4.2 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของวานาเดียม (IV)

การทดลองต่อไปนี้ทำพร้อมกับข้อ 3.2.5 ได้

ตวงสารละลายน้ำวานาเดียม (V) มา 25 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์แล้ว เติม 2 M กรดซัลฟูริกลงไป 25 มิลลิลิตร เติมโซเดียมซัลไฟฟ์ หรือโซเดียมไบซัลไฟฟ์ ลงไปจนสีเปลี่ยน (ทำในตู้ควัน) และวนนำไปปัตมให้เดือดเพื่อไล่ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) ออกให้หมด เมื่อสารละลายน้ำเปลี่ยนเป็นสีฟ้าและซัลเฟอร์ไดออกไซด์ระเหยหมดแล้ว ให้น้ำสารมาทดลองดังต่อไปนี้

ตวงสารละลายน้ำที่ได้จากการทดลองในบีกเกอร์ 3 ใน ใบละ 10 มิลลิลิตร

จ) ใบที่หนึ่ง เติมน้ำโนบรมีนลงไป 10 มิลลิลิตร (ทำในตู้ควัน)

ฉ) ใบที่สอง เติมสารละลายน้ำ 0.2 M โซเดียมซัลเฟตลงไป 10 มิลลิลิตร

ช) ใบที่สาม เติมสารละลายน้ำ 0.2 M โซเดียมไนเตรตลงไป 10 มิลลิ-

ลิตร

ตั้งทั้งไว้ประมาณ 5 นาที จงสังเกตปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น แล้วนำสารละลายน้ำทั้งหมดนี้ไปปัตมให้เดือดในตู้ควัน สังเกตความเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น

จงเขียนสมการเคมีแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมด และคำนวนค่า E จากผลการทดลองในข้อ 3.2.3 และ 3.2.4 ให้ประมาณค่า E ของสมการ (9) โดยอธิบายเหตุผลมาโดยละเอียด

#### 3.2.5 การทดสอบของซัลฟิเตชันของวานาเดียม

##### 3.2.5.1 การรีดิวช์ด้วยโซเดียมซัลไฟฟ์

การทดลองนี้ควรทำ 2 ตัวอย่างควบคู่กันไป โดยปีเปตสารละลายน้ำวานาเดียม (V) 25 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดซมพูร์ขนาด 250 มิลลิลิตร เติม 2 M กรดซัลฟูริกลงไป 25 มิลลิลิตร และโซเดียมซัลไฟฟ์ลงไปจนสีเปลี่ยน (ประมาณ 1 กรัม) เขย่าจนละลายแล้วนำไปปัตมให้เดือดเพื่อกำจัดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกไป บันทึกสีของสารละลายน้ำวานาเดียมทั้งก่อนและ

หลังการรีดิวช์ แล้วนำไปปั้นเตรต์กับสารละลายน้ำมาร์ฐานโป๊เปตสเซียเมปอร์เมงกานเนตในขณะที่สารละลายร้อน เมื่อถึงจุดยุติจะได้สารละลายสีส้ม

### 3.2.5.2 การรีดิวช์ด้วยสังกะสี

นำสารละลายที่ได้จากการรีดิวช์ด้วยสังกะสี แล้วต่อด้วยการออกซิไดซ์ด้วยอากาศจากข้อ 3.2.4.1 ต้มสารละลายน้ำมาร์ฐานโป๊เปตสเซียเมปอร์เมงกานเนตจนถึงจุดยุติ จนคำนวณหาค่าสถานะออกซิเดชันของสารละลายน้ำได้ymทั้งข้อ 3.2.5.1 และ 3.2.5.2 จากจำนวนโมลเริ่มต้นของวนาเดียม (V) และจำนวนโมลของป๊เปตสเซียเมปอร์เมงกานเนตที่ใช้ไป

## แบบข้อมูลรายงานการทดลอง

ความเข้มข้นของเมตตะวนาเดทกับโซเดียมออกซ์าเลท

	น้ำหนักสาร/กรัม
เมตตะวนาเดท โซเดียมออกซ์าเลท	

ความเข้มข้นของโป๊แตสเซี่ยมเปอร์แมงกานेट

ปริมาตรของ 0.05 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ / 25 มล.	1	2
ปริมาตรของ 0.02 M $\text{KMnO}_4$ / มล. ที่อ่าน		
ปริมาตรของ 0.02 M $\text{KMnO}_4$ / มล. ที่ใช้		

รีดิวช์ด้วยซิงค์

สารละลายน้ำเดี่ยม (มล.)	ปริมาตรของ $\text{KMnO}_4$ (มล.)			สีที่เปลี่ยน
	1	2	เฉลี่ย	

รีดิวช์ด้วยโซเดียมซัลไฟท์

สารละลายน้ำเดี่ยม (มล.)	ปริมาตรของ $\text{KMnO}_4$ (มล.)			สีที่เปลี่ยน
	1	2	เฉลี่ย	

รีดิวช์ด้วยเหล็ก (II) ซัลเฟต

สารละลายน้ำเดี่ยม (มล.)	ปริมาตรของ $\text{KMnO}_4$ (มล.)			สีที่เปลี่ยน
	1	2	เฉลี่ย	

## คำถามท้ายบท

- 1) วานาเดิym ในสารละลายน้ำที่มีสถานะออกซิเดชันต่าง ๆ กันนั้น จะอยู่ในรูปอิโอนที่ต่างกันอย่างไร และเหตุใดจึงเป็นเช่นนั้น
- 2) ตัวรีดิวอร์คเตลล์ตัวนั้น เหตุใดจึงให้วานาเดิym ในสถานะออกซิเดชันต่างกัน
- 3) มีปฏิกิริยาใดบ้างที่ควรเกิดขึ้นได้เมื่อทางขบวนการอุณหพลวัต្ត แต่ไม่เกิดขึ้นจริงในการทดลอง
- 4) เหตุใดในการเตรียม  $V^{4+}$  เพื่อคึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชัน จึงจะใช้  $Na_2SO_4$  (หรือ  $Na_2S_2O_5$ ) เป็นตัวรีดิวอร์จาก  $V^{5+}$  เป็น  $V^{4+}$

๔