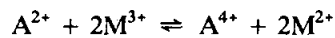


## แบบฝึกหัดบทที่ 14

# การไทเทรตของปฏิกิริยารีดอกซ์

1) ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นในการไทเทรต คือ



- a) จงคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยานี้ (equilibrium constant) เมื่อมีสภาวะของการไทเทรตเป็นดังนี้คือ 50 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $A^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วย 0.20 M  $M^{3+}$  เมื่อเติม 49.95 ลบ.ซม. ของไทแทรนด์ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อเติมไทแทรนด์เพิ่มอีก 2-3 หยด (0.10 ลบ.ซม.) ค่า pA จะเปลี่ยนไป 2 หน่วย
- b) จงคำนวณหาความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างบนนี้จากค่าคงที่ของสมดุล ( $K_c$ ) ที่หาได้จากข้อ a

คำตอบ

$$a) \quad K_{eq} = \frac{[A^{4+}][M^{2+}]^2}{[A^{2+}][M^{3+}]^2}$$

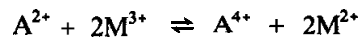
เมื่อเติมไทแทรนด์ไป 49.95 ลบ.ซม.  
 $50 \times 0.10 \quad (0.20 \times 49.95) \times \frac{1}{2}$   
 แสดงว่ามี  $[A^{2+}]$  เหลือ =  $\frac{50 \times 0.10 - (0.20 \times 49.95) \times \frac{1}{2}}{99.95}$   
 $\cong 5 \times 10^{-5}$   
 $pA = 4.30$

เมื่อเติมไทแทรนด์ไปอีก 0.1 ลบ.ซม. จะทำให้ pA เปลี่ยนไป 2 หน่วย  
 นั่นคือ  $pA$  เมื่อไทเทรตเกินจุดสมมูล =  $4.30 + 2.0$   
 $= 6.30$   
 $\dots [A^{2+}] = 5 \times 10^{-7}$

ปริมาณไทแทนต์ที่เติมเกินคือ ปริมาณของ  $M^{3+}$  ซึ่งเติมเพิ่มขึ้นอีก 0.10 ลบ.ชม.  
 แสดงว่าเติมทั้งหมด =  $49.95 + 0.1 = 50.05$  ลบ.ชม. แสดงว่าเติมเกินจุดสมมูล (ต้อง  
 ใช้ = 50.00) เท่ากับ 0.05 ลบ.ชม.

$$\therefore [M^{3+}]_{\text{ณ จุดที่ทำกรไทเทรตเกิน}} = \frac{0.2 \times 0.05}{100.05} = 1 \times 10^{-4}$$

จากปฏิกิริยาการไทเทรต



พิจารณาได้ว่า เมื่อการไทเทรตมีการเติม  $[M^{3+}]$  เกินจุดสมมูล แสดงว่า ณ จุดที่  
 ทำกรไทเทรตนี้จะมี  $[M^{2+}]$  และ  $[A^{4+}]$  เกิดขึ้นเท่ากับปริมาณ  $[A^{2+}]$  ที่มีอยู่ในตอน  
 เริ่มต้น

$$\begin{aligned} \therefore [A^{4+}] &= \frac{50 \times 0.1}{100.05} \\ &= 5 \times 10^{-2} \quad \text{M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [M^{2+}] &= \frac{50 \times 0.1 \times 2}{100.05} \\ &= 0.10 \quad \text{M} \end{aligned}$$

แทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการค่า  $K_{eq}$

$$\begin{aligned} K_{eq} &= \frac{(5 \times 10^{-2})(0.1)^2}{(5 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-4})^2} \\ &= 1 \times 10^{11} \end{aligned}$$

b) จากสมการ

$$\log K_{eq} = \frac{nE_{\text{cell}}^{\circ}}{0.059}$$

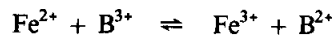
$$\log 1 \times 10^{11} = \frac{2E_{\text{cell}}^{\circ}}{0.059}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= \frac{11 \times 0.059}{2} \\ &= 0.33 \quad \text{V} \end{aligned}$$

$E_{\text{cell}}^{\circ}$  คือ ความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยา

2) ฝึกหัดทำด้วยตนเอง

3) a) จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาในการไทเทรต



เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของ  $\text{B}^{3+} - \text{B}^{2+}$  มีค่าเท่ากับ +1.07 โวลต์ ท่านคิดว่า การไทเทรตนี้เป็นไปได้หรือไม่ (คือสามารถทำการไทเทรตสารสองตัวนี้ได้หรือไม่)

b) จงคำนวณหาปริมาณลิกรัมของ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่เหลืออยู่ที่จุดยุติ เมื่อ 5.0 มิลลิโมลของ  $\text{Fe}^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วย 0.10 M  $\text{B}^{3+}$  โดยเติมให้มากเกินพอเพียง 1 หยด (0.05 ลบ.ซม.) และสารละลายสุดท้ายมีปริมาตร 100 ลบ.ซม.

**คำตอบ**

$$\begin{aligned} \text{a) } \log K_{\text{eq}} &= \frac{n(E_{\text{B}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ})}{0.059} \\ &= \frac{1(1.07 - 0.771)}{0.059} \end{aligned}$$

$$\log K_{\text{eq}} = 5.07$$

$$K_{\text{eq}} \cong 1 \times 10^5$$

เมื่อค่า  $K_{\text{eq}}$  มีค่ามากกว่า 1 แสดงว่าปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปทางขวามือได้ นั่นคือการไทเทรตนี้เป็นไปได้

$$\text{b) } [\text{B}^{3+}] = \frac{0.10 \times 0.05}{100} = 5 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] \cong \frac{5}{100} = 5 \times 10^{-2}$$

$$[\text{B}^{2+}] \cong \frac{5}{100} = 5 \times 10^{-2}$$

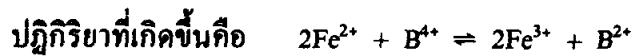
$$\begin{aligned} K_{\text{eq}} &= 1 \times 10^5 = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{B}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{B}^{3+}]} \\ &= \frac{(5 \times 10^{-2})(5 \times 10^{-2})}{[\text{Fe}^{2+}](5 \times 10^{-5})} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{Fe}^{2+}] &= \frac{(5 \times 10^{-2})(5 \times 10^{-2})}{(1 \times 10^5)(5 \times 10^{-5})} \\ &= 5 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนมิลลิกรัม } \text{Fe}^{2+} &= 5 \times 10^{-4} \times 100 \times 56 \\ &= 2.8 \quad \text{มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

- 4) 8.00 มิลลิโมลของ  $\text{Fe}^{2+}$  นำมาละลายเป็นสารละลาย 100 ลบ.ซม. แล้วถูกไทเทรตด้วย  $0.10 \text{ M B}^{4+}$  เมื่อ  $\text{B}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{B}^{2+}$   $E^\circ = +1.28\text{V}$  จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าเมื่อเติมไทเทรนต์ไป
- 10.0 ลบ.ซม.
  - ที่จุดสมมูล
  - 60.0 ลบ.ซม.
  - จงคำนวณหาอัตราส่วนของ  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ที่จุดสมมูล
  - จงคำนวณหา %  $\text{Fe}^{2+}$  ที่ไม่ถูกออกซิไดส์ที่จุดสมมูล

คำตอบ



- a) เมื่อเติมไทเทรนต์ไป 10.0 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}] &= \frac{8 - 2(0.1 \times 10)}{110} \\ &= 5.45 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{2(0.1 \times 10)}{110} \\ &= 1.81 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Fe}}^\circ - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ &= 0.771 - 0.059 \log \frac{(5.45 \times 10^{-2})}{(1.81 \times 10^{-2})} \\ &= 0.771 - 0.059 \times 0.479 \\ &= 0.743 \end{aligned}$$

- b) ที่จุดสมมูล

จากแบบฝึกหัดข้อ 28 บทที่ 13 พิจารณา E ที่จุดสมมูลได้ดังนี้

$$\begin{aligned} E &= \frac{aE_1^\circ + bE_2^\circ}{a+b} \\ &= \frac{E_{\text{Fe}}^\circ + 2E_{\text{B}}^\circ}{1+2} \\ &= \frac{0.771 + 2(1.28)}{3} \end{aligned}$$

$$\therefore E_{\text{ที่จุดสมมูล}} = 1.11 \text{ V}$$

c) เมื่อเติมไทแทนต์ 60.0 ลบ.ซม.

$$[B^{4+}]_{\text{ที่เหลือ}} = \frac{(60 \times 0.10 - \frac{8}{2})}{160}$$

$$= 1.25 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[B^{2+}]_{\text{ที่เกิดขึ้น}} = \frac{\frac{8}{2}}{160}$$

$$= 2.50 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$E = E_B^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[B^{\cdot}]}{[B^{4+}]}$$

$$= 1.28 - \frac{0.059}{2} \log \frac{2.50 \times 10^{-2}}{1.25 \times 10^{-2}}$$

$$= 1.27$$

d) จงคำนวณหาอัตราส่วนของ  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ที่จุดสมมูล  
จากข้อ b ได้

$$E_{\text{ที่จุดสมมูล}} = 1.11 \text{ V}$$

$$E = E_{Fe}^{\circ} - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$1.11 = 0.771 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\therefore \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{0.339}{0.059}$$

$$= 5.746$$

$$\therefore \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} = 5.57 \times 10^5$$

e) จงคำนวณหา % $Fe^{2+}$  ที่ไม่ถูกออกซิไดส์ที่จุดสมมูล  
ปริมาณ  $[Fe^{3+}]$  ที่เกิดขึ้น = 8 มิลลิโมล  
แทนค่าลงในอัตราส่วน

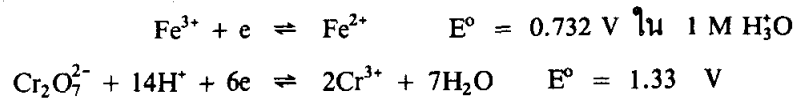
$$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} = 5.57 \times 10^5$$

$$\therefore Fe^{2+} = \frac{8}{5.57 \times 10^5} \text{ มิลลิโมล}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Fe}^{2+} &= \frac{8}{5.57 \times 10^5} \times \frac{100}{8} \\ &= 1.79 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

- 5) 3.00 มิลลิโมลของ  $\text{Fe}^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วย  $0.025 \text{ M Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ปริมาตรสุดท้ายเป็น 100 ลบ.ซม. และความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ  $1 \text{ M}$  จงคำนวณหาจำนวนมิลลิกรัมของ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่เหลืออยู่เมื่อไทเทรตเกินจุดสมมูลไป  $0.1 \text{ ลบ.ซม.}$

คำตอบ



$$\begin{aligned} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{ที่เกินจุดสมมูล}} &= \frac{0.1 \times 0.025}{100.1} \\ &= 2.5 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Cr}^{3+}] &= \frac{\frac{3.00}{6} \times 2}{100.1} \\ &= 1.00 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cr}}^\circ - \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \\ &= 1.33 - \frac{0.059}{6} \log \frac{(1.00 \times 10^{-2})^2}{(2.5 \times 10^{-5})(1)^{14}} \\ &= 1.27 \text{ V} \end{aligned}$$

ที่จุดเมื่อทำการไทเทรตเกินจุดสมมูลไป  $0.1 \text{ ลบ.ซม.}$  แสดงว่า

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}]_{\text{เกิดขึ้น}} &= [\text{Fe}^{2+}]_{\text{ที่มีอยู่เริ่มต้น}} \\ &= \frac{3}{100.1} \\ &= 3 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

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

$$1.27 = 0.700 - 0.059 \log \frac{3 \times 10^{-2}}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$0.059 \log[\text{Fe}^{2+}] = 1.27 - 0.700 - 1.523$$

$$= -0.953$$

$$\log[\text{Fe}^{2+}] = -\frac{0.953}{0.059}$$

$$= -16.152$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 7.1 \times 10^{-17}$$

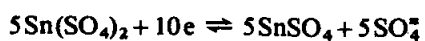
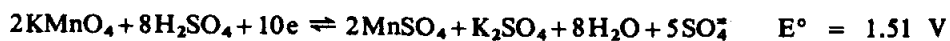
$$\text{จำนวนมิลลิกรัม } \text{Fe}^{2+} \text{ ที่เหลืออยู่} = 7.1 \times 10^{-17} \times 100.1 \times 56$$

$$= 3.98 \times 10^{-13} \text{ มิลลิกรัม}$$

6) จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของการไทเทรตสารละลายเมื่อเติมไทแทนต์  $\text{KMnO}_4$  เข้มข้น  $0.100 \text{ N}$  ลงใน  $25.00$  ลบ.ซม. ของ  $0.100 \text{ N SnSO}_4$  ในกรดซัลฟิวริกดังต่อไปนี้ สมมุติว่าปริมาตรแต่ละครั้งเป็น  $100.0$  ลบ.ซม. และความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ  $1.0 \text{ M}$

- |                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| a) $5.00$ ลบ.ซม.  | f) $25.10$ ลบ.ซม. |
| b) $12.50$ ลบ.ซม. | g) $30.00$ ลบ.ซม. |
| c) $20.00$ ลบ.ซม. | h) $40.00$ ลบ.ซม. |
| d) $24.95$ ลบ.ซม. | i) $50.00$ ลบ.ซม. |
| e) $25.00$ ลบ.ซม. |                   |

คำตอบ



ปริมาณไทเทรนต์ 0.100 N $\text{KMnO}_4$ ( $\text{cm}^3$ )	E
a) 5.00	$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{25 \times 0.1 - 5 \times 0.1}{100} = 2.0 \times 10^{-2}$ $[\text{Sn}^{4+}] = \frac{5 \times 0.1}{100} = 5.0 \times 10^{-3}$ $E = 0.154 - \frac{0.059}{2} \log \frac{2.0 \times 10^{-2}}{5.0 \times 10^{-3}}$ $= 0.136 \text{ V}$
b) 12.50	<p>ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูล</p> $[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Sn}^{4+}]$ $\therefore E = 0.154 \text{ V}$
c) 20.00	$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{25 \times 0.1 - 20 \times 0.1}{100} = 5.0 \times 10^{-3}$ $[\text{Sn}^{4+}] = \frac{20 \times 0.1}{100} = 2.0 \times 10^{-2}$ $E = 0.154 - \frac{0.059}{2} \log \frac{5.0 \times 10^{-3}}{2.0 \times 10^{-2}}$ $= 0.172 \text{ V}$



d) 24.95	$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{25 \times 0.1 - 24.95 \times 0.1}{100} = 5.0 \times 10^{-5}$ $[\text{Sn}^{4+}] = \frac{24.95 \times 0.1}{100} = 2.495 \times 10^{-2}$ $E = 0.154 - \frac{0.059}{2} \log \frac{5.0 \times 10^{-5}}{2.495 \times 10^{-2}}$ $E = 0.231 \text{ V}$
e) 25.00	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad \text{.....(1)}$ $\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} \quad \text{.....(2)}$ $E_1 = E_{\text{MnO}_4^-}^{\circ} - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8} \quad \text{.....(3)}$ $E_2 = E_{\text{Sn}^{4+}}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \quad \text{.....(4)}$ <p>(3) × 5</p> $5E_1 = 5E_{\text{MnO}_4^-}^{\circ} - 0.059 \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8} \quad \text{.....(5)}$ <p>(4) × 2</p> $2E_2 = 2E_{\text{Sn}^{4+}}^{\circ} - 0.059 \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \quad \text{.....(6)}$ <p>(5) + (6) [E<sub>1</sub> = E<sub>2</sub> at eq.pt.]</p> $7E = 5E_{\text{MnO}_4^-}^{\circ} + 2E_{\text{Sn}^{4+}}^{\circ} - 0.059 \log \frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}] [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$ $5 [\text{MnO}_4^-] = 2 [\text{Sn}^{2+}]$ $5 [\text{Mn}^{2+}] = 2 [\text{Sn}^{4+}]$ $\therefore E = \frac{5E_{\text{MnO}_4^-}^{\circ} - 2E_{\text{Sn}^{4+}}^{\circ}}{7} - \frac{0.059}{7} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$ $= \frac{5 \times 1.51 - 0.154 \times 2}{7} - 0$ $E = 1.034 \text{ V}$
f) 25.10	$[\text{MnO}_4^-] = \frac{0.1 \times 0.1}{100} = 1 \times 10^{-4}$

	$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{25 \times 0.1}{100} = 2.5 \times 10^{-2}$ $E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$ $E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[2.5 \times 10^{-2}]}{[1 \times 10^{-4}]}$ $= 1.482 \text{ V}$
g) 30.00	$[\text{MnO}_4^-] = \frac{5.0 \times 0.1}{100} = 5.0 \times 10^{-3}$ $[\text{Mn}^{2+}] = \frac{25 \times 0.1}{100} = 2.5 \times 10^{-2}$ $E = 1.51 - \frac{0.059}{2} \log \frac{2.5 \times 10^{-2}}{5.0 \times 10^{-3}}$ $= 1.500 \text{ V}$
h) 40.0	$[\text{MnO}_4^-] = \frac{15 \times 0.1}{100} = 1.5 \times 10^{-2}$ $[\text{Mn}^{2+}] = \frac{25 \times 0.1}{100} = 2.5 \times 10^{-2}$ $E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{2.5 \times 10^{-2}}{1.5 \times 10^{-2}}$ $E = 1.510 \text{ V}$
i) 50.0	$[\text{MnO}_4^-] = \frac{25 \times 0.1}{100} = 2.5 \times 10^{-2}$ $[\text{Mn}^{2+}] = \frac{25 \times 0.1}{100} = 2.5 \times 10^{-2}$ $E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{2.5 \times 10^{-2}}{2.5 \times 10^{-2}}$ $E = 1.510 \text{ V}$

7) และ 8) ฝึกหัดทำด้วยตนเอง

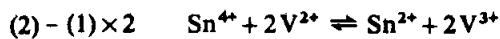
9) ดังโจทย์ต่อไปนี้ สมมุติว่าสารละลายที่ถูกไทเทรตมีความเข้มข้นเท่ากับไทแทรนด์ ซึ่งเท่ากับ 0.100 N และ  $H^+$  ที่อยู่ในสารละลายถูกบัฟเฟอร์ให้มีค่า = 1 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายเมื่อไทเทรตไป 10, 20, 50, 90, 95, 99, 100, 101, 105 และ 110% และสร้างกราฟระหว่างค่า E และเปอร์เซ็นต์ของการไทเทรต

- a)  $V^{2+}$  ไทเทรตกับ  $Sn^{4+}$  ให้  $V^{3+}$  กับ  $Sn^{2+}$
- b)  $Fe^{3+}$  ไทเทรตกับ  $Ti^{3+}$  ให้  $Fe^{2+}$  กับ  $TiO^{2+}$
- c)  $Sn^{2+}$  ไทเทรตกับ  $MnO_4^-$  (ในสารละลายกรด) ให้  $Sn^{4+}$  กับ  $Mn^{2+}$
- d)  $Sn^{2+}$  ไทเทรตกับ  $Fe^{3+}$  ให้  $Sn^{4+}$  กับ  $Fe^{2+}$
- e)  $H_2SO_3$  ไทเทรตกับ  $BrO_3^-$  (ในสารละลายกรด) ให้  $SO_4^{2-}$  กับ  $Br^-$
- f)  $HAsO_2$  ไทเทรตกับ  $Ce^{4+}$  (ในสารละลายกรด  $H_2SO_4$ ) ให้  $H_3AsO_4$  กับ  $Ce^{3+}$
- g)  $H_2S$  ไทเทรตกับ  $Ce^{4+}$  (ในสารละลายกรด HCl) ให้ S และ  $Ce^{3+}$
- h)  $Ti^{3+}$  ไทเทรตกับ  $Fe(CN)_6^{3-}$  (ในสารละลายกรด) ให้  $TiO_2$  และ  $Fe(CN)_6^{4-}$

คำตอบ

สมมุติให้ปริมาตรของสารที่ถูกไทเทรต = 100 ลบ.ซม.

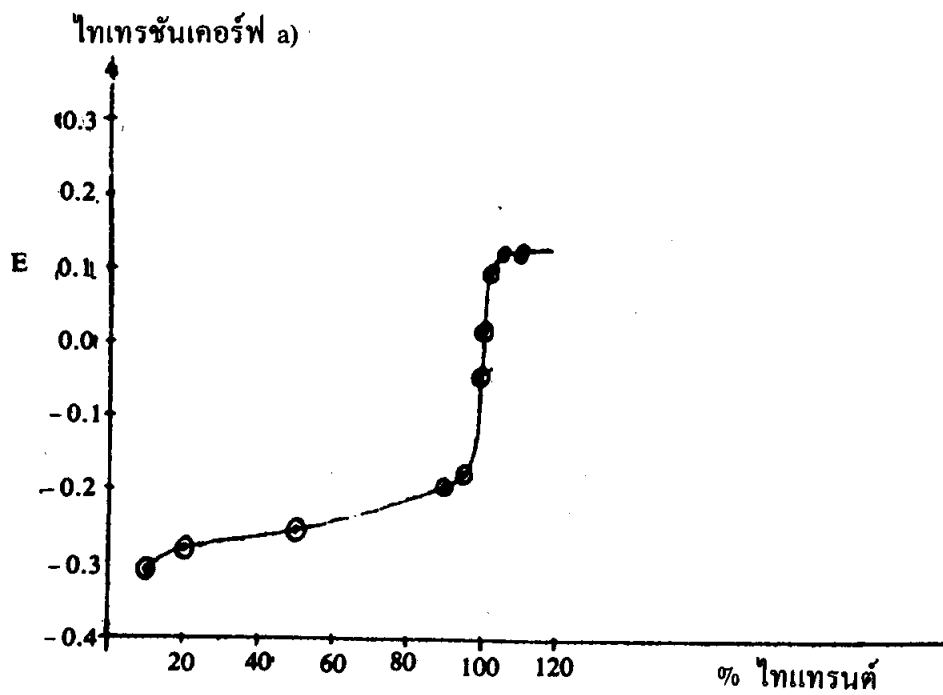
a)  $V^{2+}$  ไทเทรตกับ  $Sn^{4+}$  ให้  $V^{3+}$  กับ  $Sn^{2+}$



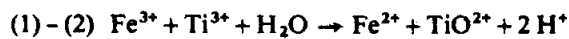
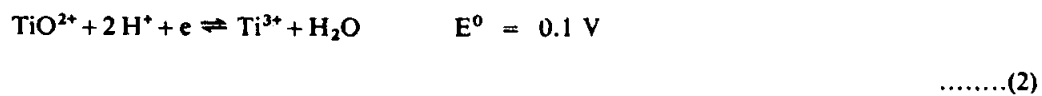
ปริมาณไทเทรนต์ 0.100 N Sn <sup>4+</sup> (cm <sup>3</sup> )	E
10	$[V^{2+}] = \frac{100 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{110} = \frac{9}{110} \text{ N}$ $[V^{3+}] = \frac{10 \times 0.1}{110} = \frac{1}{110} \text{ N}$ $E = -0.255 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[9/110]}{[1/110]}$ $= -0.311 \text{ V}$
20	$[V^{2+}] = \frac{100 \times 0.1 - 20 \times 0.1}{120} = \frac{8}{120} \text{ N}$ $[V^{3+}] = \frac{20 \times 0.1}{120} = \frac{2}{120} \text{ N}$ $E = -0.255 - 0.059 \log \frac{8}{2}$ $= -0.280 \text{ V}$
50	<p>จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูล</p> $[V^{2+}] = [V^{3+}]$ $E = -0.255$
90	$[V^{2+}] = \frac{100 \times 0.1 - 90 \times 0.1}{190} = \frac{1}{190} \text{ N}$ $[V^{3+}] = \frac{90 \times 0.1}{190} = \frac{9}{190} \text{ N}$ $E = -0.255 - 0.059 \log \frac{1}{9}$ $= -0.198 \text{ V}$

95	$[V^{2+}] = \frac{100 \times 0.1 - 95 \times 0.1}{195} = \frac{0.5}{195} \text{ N}$ $[V^{3+}] = \frac{95 \times 0.1}{195} = \frac{9.5}{195} \text{ N}$ $E = -0.255 - 0.059 \log \frac{0.5}{9.5}$ $= -0.179 \text{ V}$
99	$[V^{2+}] = \frac{100 \times 0.1 - 99 \times 0.1}{199} = \frac{0.1}{199} \text{ N}$ $[V^{3+}] = \frac{99 \times 0.1}{199} = \frac{9.9}{199} \text{ N}$ $E = -0.255 - 0.059 \log \frac{0.1}{9.9}$ $= -0.055 \text{ V}$
100	$E_1 = E_V^0 - 0.059 \log \frac{[V^{2+}]}{[V^{3+}]} \quad \dots\dots(1)$ $E_2 = E_{Sn}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]} \quad \dots\dots(2)$ <p>(1) + (2) × 2 [E<sub>1</sub> = E<sub>2</sub>]</p> $3E = 2E_{Sn}^0 + E_V^0 - 0.059 \log \frac{[V^{2+}][Sn^{2+}]}{[V^{3+}][Sn^{4+}]}$
	$E = \frac{2E_{Sn}^0 + E_V^0}{3} = \frac{0.308 - 0.255}{3}$ $= 0.0177 \text{ V}$
101	$[Sn^{4+}] = \frac{10 \times 0.1}{201} = \frac{1}{201} \text{ N}$ $[Sn^{2+}] = \frac{100 \times 0.1}{201} = \frac{10}{201} \text{ N}$ $E = 0.154 - \frac{0.059}{2} \log \frac{10}{0.1}$ $= 0.095 \text{ V}$

105	$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{5 \times 0.1}{205} = \frac{0.5}{205} \text{ N}$ $[\text{Sn}^{2+}] = \frac{100 \times 0.1}{205} = \frac{10}{205} \text{ N}$ $E = 0.154 - \frac{0.059}{2} \log \frac{10}{0.5}$ $= 0.122 \text{ V}$
110	$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{10 \times 0.1}{210} = \frac{1}{210} \text{ N}$ $[\text{Sn}^{2+}] = \frac{100 \times 0.1}{210} = \frac{10}{210} \text{ N}$ $E = 0.154 - \frac{0.059}{2} \log \frac{10}{1}$ $= 0.124 \text{ V}$



b)  $\text{Fe}^{3+}$  ไทเทรตกับ  $\text{Ti}^{3+}$  ให้  $\text{Fe}^{2+}$  กับ  $\text{TiO}^{2+}$



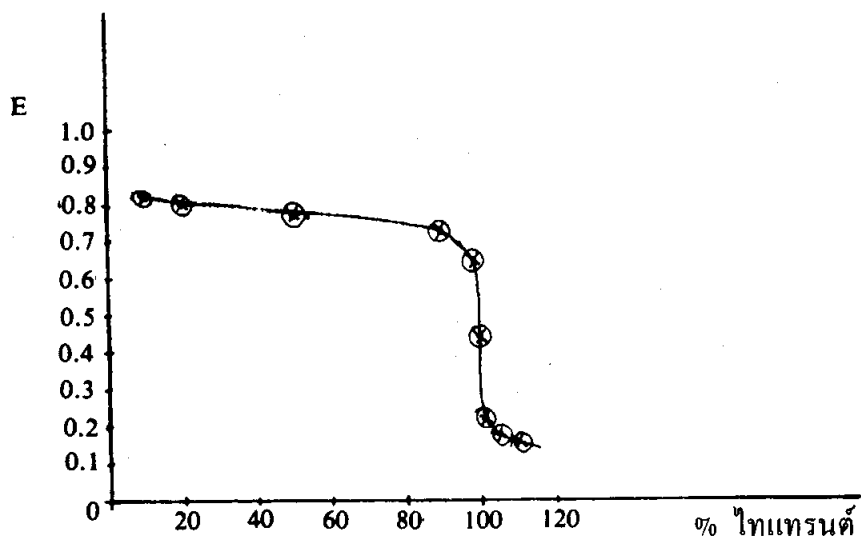
ปริมาณไทเทรนต์ 0.100 N $\text{Ti}^{3+}$ ( $\text{cm}^3$ )	E
10	$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{100 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{110} = \frac{9}{110} \text{ N}$ $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{10 \times 0.1}{110} = \frac{1}{110} \text{ N}$ $E = 0.771 - 0.059 \log \frac{1}{9}$ $E = 0.827 \text{ V}$
20	$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{100 \times 0.1 - 20 \times 0.1}{120} = \frac{8}{120}$ $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{20 \times 0.1}{120} = \frac{2}{120} \text{ N}$ $E = 0.771 - 0.059 \log \frac{2}{8}$ $E = 0.806 \text{ V}$
50	<p>ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรต</p> $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$ $E = 0.771 \text{ V}$
90	$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{100 \times 0.1 - 90 \times 0.1}{190} = \frac{1}{190} \text{ N}$ $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{90 \times 0.1}{190} = \frac{9}{190} \text{ N}$ $E = 0.771 - 0.059 \log \frac{9}{1}$ $E = 0.715 \text{ V}$

95	$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{100 \times 0.1 - 95 \times 0.1}{195} = \frac{0.5}{195} \text{ N}$ $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{95 \times 0.1}{195} = \frac{9.5}{195} \text{ N}$ $E = 0.771 - 0.059 \log \frac{9.5}{0.5}$ $E = 0.695 \text{ V}$
99	$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{100 \times 0.1 - 99 \times 0.1}{199} = \frac{0.1}{199} \text{ N}$ $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{99 \times 0.1}{199} = \frac{9.9}{199} \text{ N}$ $E = 0.771 - 0.059 \log \frac{9.9}{0.1}$ $= 0.653 \text{ V}$
100	$E_1 = E_{\text{Fe}}^{\circ} - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad \dots\dots(1)$ $E_2 = E_{\text{Ti}}^{\circ} - 0.059 \log \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2} \quad \dots\dots(2)$ $[\text{H}^+] = 1 \quad [\text{Fe}^{2+}] = [\text{TiO}^{2+}]$ $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ti}^{3+}]$ $(1) = (2)$ $2E = E_{\text{Fe}}^{\circ} + E_{\text{Ti}}^{\circ} - 0.059 \log \frac{[\text{Ti}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{TiO}^{2+}][\text{Fe}^{3+}][\text{H}^+]^2} = 1$ $E = \frac{E_{\text{Fe}}^{\circ} + E_{\text{Ti}}^{\circ}}{2} = \frac{0.771 + 0.1}{2}$ $= 0.436 \text{ V}$
101	$[\text{Ti}^{3+}] = \frac{1 \times 0.1}{201} = \frac{0.1}{201}$ $[\text{TiO}^{2+}] = \frac{100 \times 0.1}{201} = \frac{10}{201}$ $E = E^{\circ} - 0.059 \log \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2}$ $[\text{H}^+] = 1$

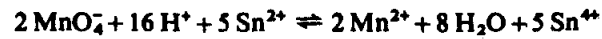
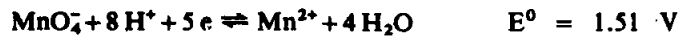


	$E = 0.1 - 0.059 \log \frac{0.1}{10}$ $= 0.218$
105	$[Ti^{3+}] = \frac{5 \times 0.1}{205} = \frac{0.5}{205}$ $[TiO^{2+}] = \frac{100 \times 0.1}{205} = \frac{10}{205}$ $E = 0.1 - 0.059 \log \frac{0.5}{10}$ $E = 0.177 \text{ V}$
110	$[Ti^{3+}] = \frac{10 \times 0.1}{210} = \frac{1}{210}$ $[TiO^{2+}] = \frac{100 \times 0.1}{210} = \frac{10}{210}$ $E = 0.1 - 0.059 \log \frac{1}{10}$ $E = 0.159 \text{ V}$

ไทเทรชันเคอร์ฟ b)



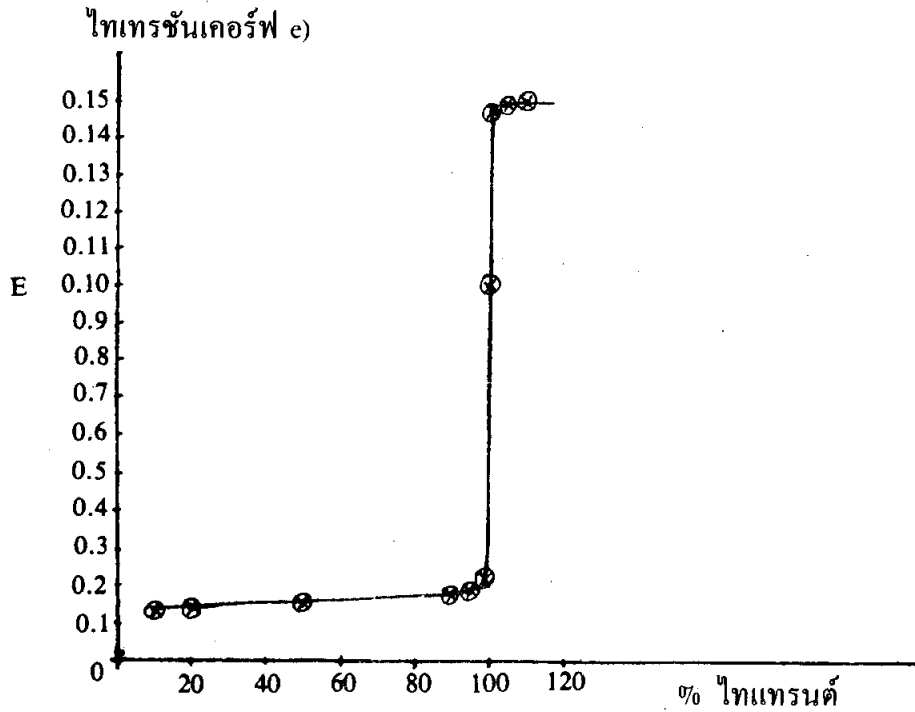
c)  $\text{Sn}^{2+}$  ไทเทรตกับ  $\text{MnO}_4^-$  (ในสารละลายกรด) ให้  $\text{Sn}^{4+}$  กับ  $\text{Mn}^{2+}$



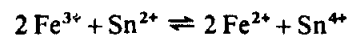
ปริมาณไทเทรนต์ 0.10 N $\text{MnO}_4^-$ ( $\text{cm}^3$ )	E
10	$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{100 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{110} = \frac{9}{110} \text{ N}$ $[\text{Sn}^{4+}] = \frac{10 \times 0.1}{110} = \frac{1}{110} \text{ N}$ $E = 0.154 - \frac{0.059}{2} \log \frac{9}{1}$ $= 0.126 \text{ V}$
20	$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{100 \times 0.1 - 20 \times 0.1}{120} = \frac{8}{120} \text{ N}$ $[\text{Sn}^{4+}] = \frac{20 \times 0.1}{120} = \frac{2}{120}$ $E = 0.154 - \frac{0.059}{2} \log \frac{8}{2}$ $= 0.136 \text{ V}$
50	<p>ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรต</p> $[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Sn}^{4+}]$ $E = 0.154 \text{ V}$
90	$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{100 \times 0.1 - 90 \times 0.1}{190} = \frac{1}{190} \text{ N}$ $[\text{Sn}^{4+}] = \frac{90 \times 0.1}{190} = \frac{9}{190} \text{ N}$ $E = 0.154 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{9}$ $= 0.182 \text{ V}$

95	$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{100 \times 0.1 - 95 \times 0.1}{195} = \frac{0.5}{195}$ $[\text{Sn}^{4+}] = \frac{95 \times 0.1}{195} = \frac{9.5}{195}$ $E = 0.154 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.5}{9.5}$ $= 0.192 \text{ V}$
99	$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{100 \times 0.1 - 99 \times 0.1}{199} = \frac{0.1}{199}$ $[\text{Sn}^{4+}] = \frac{99 \times 0.1}{199} = \frac{9.9}{199}$ $E = 0.154 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.1}{9.9}$ $= 0.213 \text{ V}$
100	<p>จากวิธีการเดียวกับการคำนวณข้อ 15 (e)</p> $E = 5 E_{\text{MnO}_4^-}^{\circ} - 2 E_{\text{Sn}^{4+}}^{\circ} - \frac{0.059}{7} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$ $= \frac{5 \times 1.51 - 2 \times 0.154}{7} - 0$ $= 1.034 \text{ V}$
101	$[\text{MnO}_4^-] = \frac{1 \times 0.1}{201} = \frac{0.1}{201}$ $[\text{Mn}^{2+}] = \frac{100 \times 0.1}{201} = \frac{10}{201}$ $E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{10}{0.1}$ $= 1.486 \text{ V}$
105	$[\text{MnO}_4^-] = \frac{5 \times 0.1}{205} = \frac{0.5}{205}$ $[\text{Mn}^{2+}] = \frac{100 \times 0.1}{205} = \frac{10}{205}$ $E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{10}{0.5} = 1.495 \text{ V}$

110	$[\text{MnO}_4^-] = \frac{10 \times 0.1}{210} = \frac{1}{210}$ $[\text{Mn}^{2+}] = \frac{100 \times 0.1}{210} = \frac{10}{210}$ $E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{10}{1}$ $= 1.498 \text{ V}$
-----	--

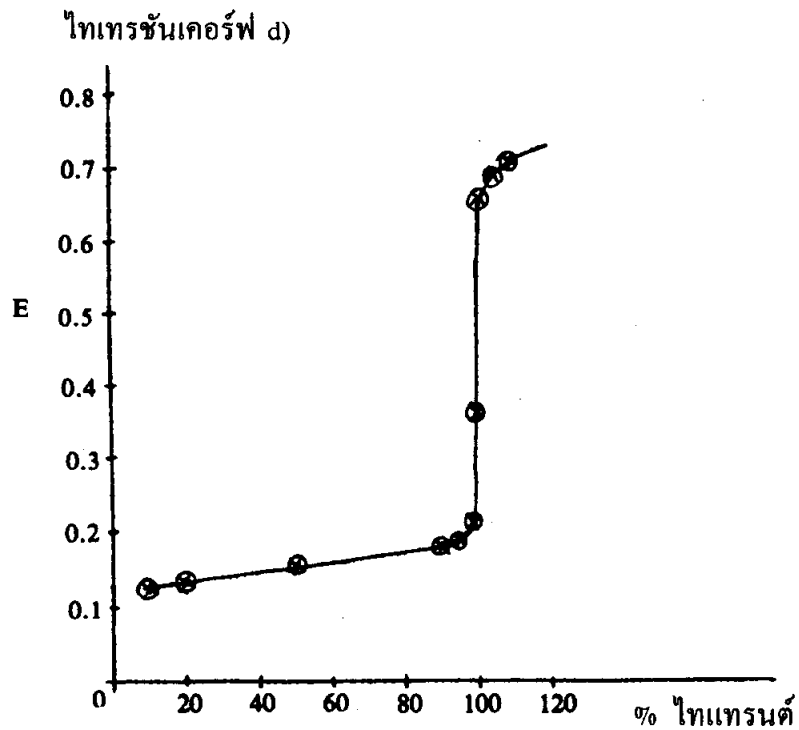


d)  $\text{Sn}^{2+}$  ไทเทรตกับ  $\text{Fe}^{3+}$  ให้  $\text{Sn}^{4+}$  กับ  $\text{Fe}^{2+}$

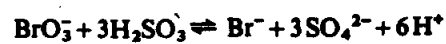
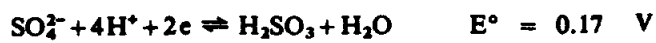


ปริมาณไทเทรนต์ 0.100 N Fe <sup>3+</sup> (cm <sup>3</sup> )	E
	ทุก ๆ จุดก่อนถึงจุดสมมูล คำนวณแบบเดียวกับข้อ c)
10	E = 0.126
20	E = 0.136
50	E = 0.154
90	E = 0.182
95	E = 0.192
99	E = 0.213
100	$E = \frac{E_{Fe}^{\circ} + 2E_{Sn}^{\circ}}{3}$ $= \frac{0.771 + (2 \times 0.154)}{3}$ $= 0.360 \text{ V}$
101	$[Fe^{3+}] = \frac{1 \times 0.1}{201} = \frac{0.1}{201}$ $[Fe^{2+}] = \frac{100 \times 0.1}{201} = \frac{10}{201}$ $E = 0.771 - 0.059 \log \frac{10}{0.1}$ $= 0.653 \text{ V}$
105	$[Fe^{3+}] = \frac{5 \times 0.1}{205} = \frac{0.5}{205}$ $[Fe^{2+}] = \frac{100 \times 0.1}{205} = \frac{10}{205}$ $E = 0.771 - 0.059 \log \frac{10}{0.5}$ $= 0.694 \text{ V}$
110	$[Fe^{3+}] = \frac{10 \times 0.1}{210} = \frac{1}{210}$ $[Fe^{2+}] = \frac{100 \times 0.1}{210} = \frac{10}{210}$

	$E = 0.771 - 0.059 \log \frac{10}{I}$ $= 0.712 \text{ V}$
--	---



e)  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ไทเทรตกับ  $\text{BrO}_3^-$  (ในสารละลายกรด) ให้  $\text{SO}_4^{2-}$  กับ  $\text{Br}^-$

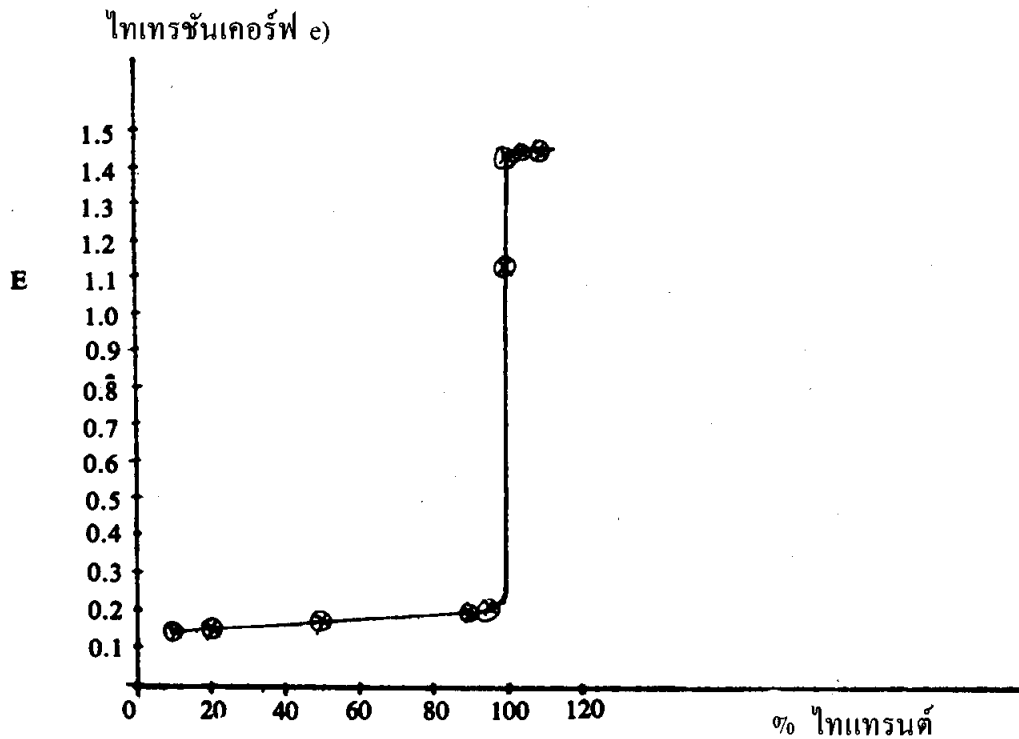


ปริมาณไทเทรนต์ 0.100 N BrO <sub>3</sub> (cm <sup>3</sup> )	E
10	$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{100 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{110} = \frac{9}{110}$ $[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10 \times 0.1}{110} = \frac{1}{110}$ $E = 0.17 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4}$ $[\text{H}^+] = 1.00$ $E = 0.17 - \frac{0.059}{2} \log \frac{9}{1}$ $= 0.142 \text{ V}$
20	$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{8}{120}, \quad [\text{Sn}^{4+}] = \frac{2}{120}$ $E = 0.17 - \frac{0.059}{2} \log \frac{8}{2}$ $= 0.152 \text{ V}$
50	$[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{SO}_4^{2-}]$ $E = 0.170 \text{ V}$
90	$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{1}{190}, \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{9}{190}$ $E = 0.17 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{9}$ $= 0.198 \text{ V}$
95	$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{0.5}{195}, \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{9.5}{195}$ $E = 0.17 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.5}{9.5}$ $= 0.208 \text{ V}$

99	$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{0.1}{199} ; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{99}{199}$ $E = 0.17 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.1}{99}$ $= 0.229$
100	$E_1 = E_{\text{BrO}_3^-}^\circ - \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6} \quad \dots\dots(1)$ $E_2 = E_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4} \quad \dots\dots(2)$ $(1) \times 6 + (2) \times 2 \quad (E_1 = E_2) \quad [\text{H}^+] = 1.00$ $8E = 6E_{\text{BrO}_3^-}^\circ + 2E_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ - 0.059 \log \frac{[\text{Br}^-][\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_4^{2-}]}$ $E = \frac{6E_{\text{BrO}_3^-}^\circ + 2E_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ}{8}$ $= \frac{(6 \times 1.45) + (2 \times 0.17)}{8}$ $= 1.130 \text{ V}$
101	$[\text{BrO}_3^-] = \frac{0.1}{201} ; \quad [\text{Br}^-] = \frac{10}{201}$ $E = 1.45 - \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6}$ $[\text{H}^+] = 1.00$ $E = 1.45 - \frac{0.059}{6} \log \frac{10}{0.1}$ $= 1.430 \text{ V}$
105	$[\text{BrO}_3^-] = \frac{0.5}{205} \text{ N} ; \quad [\text{Br}^-] = \frac{10}{205} \text{ N}$ $E = 1.45 - \frac{0.059}{6} \log \frac{10}{0.5}$ $= 1.437$



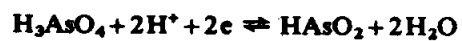
110	$[\text{BrO}_3^-] = \frac{1}{210} \text{ N} ; \quad [\text{Br}^-] = \frac{10}{210} \text{ N}$ $E = 1.45 - \frac{0.059}{2} \log \frac{10}{1}$ $= 1.440 \text{ V}$
-----	--



f)  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  ไทเทรตกับ  $\text{Ce}^{4+}$  (ในสารละลายกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ให้  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  กับ  $\text{Ce}^{3+}$



$$E^\circ = 1.44 \text{ V}$$



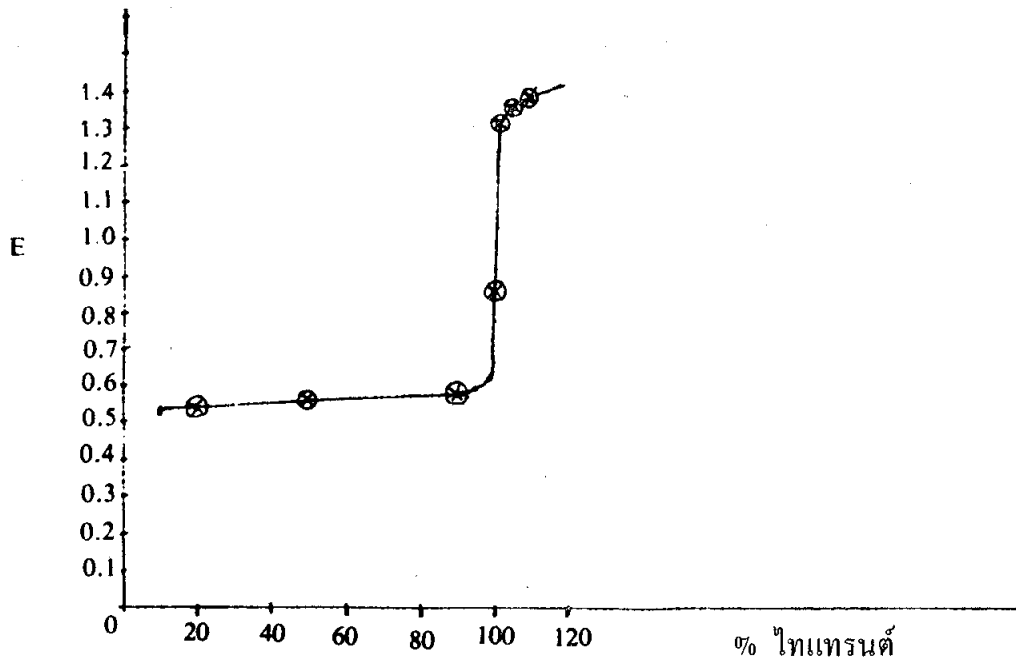
$$E^\circ = 0.559 \text{ V}$$



ปริมาณไทแทนต์ 0.100 N Ce <sup>4+</sup> (cm <sup>3</sup> )	E
10	$[\text{H}_3\text{AsO}_3] = \frac{9}{110} \text{ N} , \quad [\text{H}_3\text{AsO}_4] = \frac{1}{110} \text{ N}$ $E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}$ $[\text{H}^+] = 1$ $E = 0.559 - \frac{0.059}{2} \log \frac{9}{1}$ $= 0.531 \text{ V}$
20	$[\text{H}_3\text{AsO}_3] = \frac{8}{120} \text{ N} , \quad [\text{H}_3\text{AsO}_4] = \frac{2}{120} \text{ N}$ $E = 0.559 - \frac{0.059}{2} \log \frac{8}{2}$ $= 0.541 \text{ V}$
50	$[\text{H}_3\text{AsO}_3] = [\text{H}_3\text{AsO}_4]$ $E = 0.559 \text{ V}$
90	$[\text{H}_3\text{AsO}_3] = \frac{1}{190} \text{ N} , \quad [\text{H}_3\text{AsO}_4] = \frac{9}{190} \text{ N}$ $E = 0.559 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{9}$ $= 0.587 \text{ V}$
95	$[\text{H}_3\text{AsO}_3] = \frac{0.5}{195} \text{ N} ; \quad [\text{H}_3\text{AsO}_4] = \frac{9.5}{195} \text{ N}$ $E = 0.559 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.5}{9.5}$ $= 0.597 \text{ V}$

99	$[\text{H}_3\text{AsO}_3] = \frac{0.1}{199} \text{ N} ; [\text{H}_3\text{AsO}_4] = \frac{9.9}{199} \text{ N}$ $E = 0.559 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.1}{9.9}$ $= 0.618 \text{ V}$
100	$E = \frac{E_{\text{Ce}^{4+}}^{\circ} + 2E_{\text{H}_3\text{AsO}_4}^{\circ}}{3}$ $= \frac{1.44 + 2(0.559)}{3}$ $= 0.853 \text{ V}$
101	$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{0.1}{201} \text{ N} ; [\text{Ce}^{3+}] = \frac{10}{201}$ $E = 1.44 - 0.059 \log \frac{10}{0.1}$ $= 1.322 \text{ V}$
105	$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{0.5}{201} \text{ N} ; [\text{Ce}^{3+}] = \frac{10}{205} \text{ N}$ $E = 1.44 - 0.059 \log \frac{10}{0.5}$ $= 1.363 \text{ V}$
110	$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{1}{210} \text{ N} , [\text{Ce}^{3+}] = \frac{10}{210} \text{ N}$ $E = 1.44 - 0.059 \log \frac{10}{1}$ $= 1.381 \text{ V}$

ไทเทรชันเคอร์ฟ f)



g)  $\text{H}_2\text{S}$  ไทเทรตกับ  $\text{Ce}^{4+}$  (ในสารละลายกรด HCl) ให้ S และ  $\text{Ce}^{3+}$

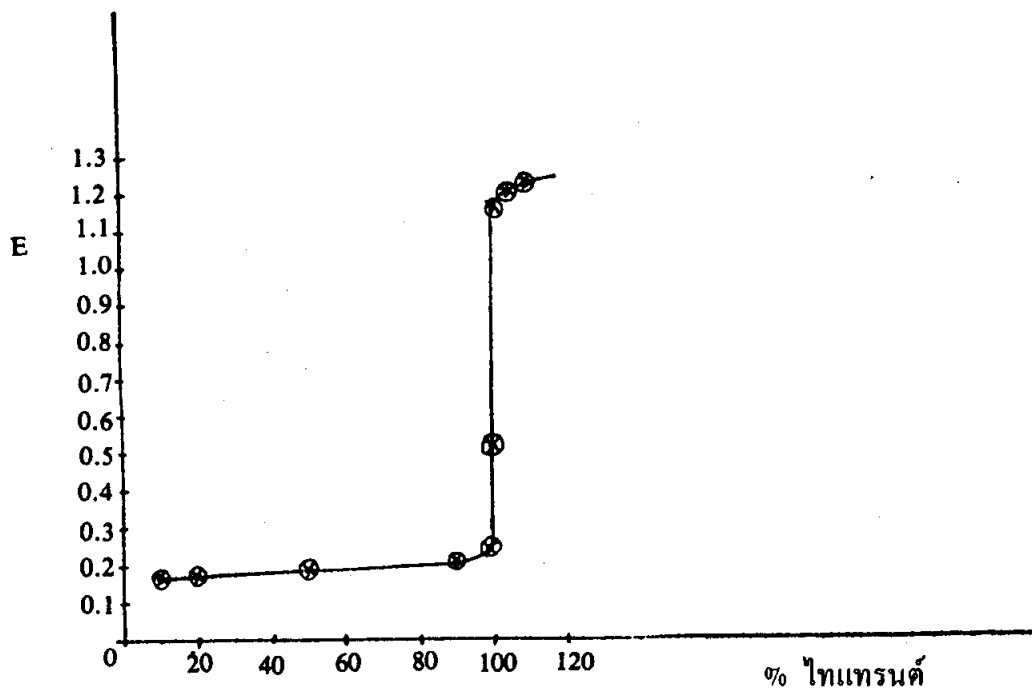


ปริมาณไทเทรนต์ 0.100 N $\text{Ce}^{4+}$ ( $\text{cm}^3$ )	E
10	$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{9}{110} \text{ N}$ $E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$ $[\text{H}^+] = 1$ $E = 0.141 - \frac{0.059}{2} \log \frac{9}{110}$ $= 0.173 \text{ V}$

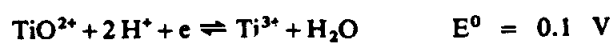
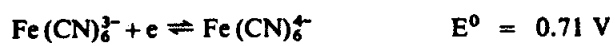
20	$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{8}{120}$ $E = 0.141 - \frac{0.059}{2} \log \frac{8}{120}$ $= 0.176 \text{ V}$
50	$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{50 \times 0.1}{150} = \frac{1}{30} \text{ N}$ $E = 0.141 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{30}$ $= 0.185 \text{ V}$
90	$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{1}{190} \text{ N}$ $E = 0.141 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{190}$ $= 0.208 \text{ V}$
99	$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{0.1}{199} \text{ N}$ $E = 0.141 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.1}{199}$ $= 0.238 \text{ V}$
100	$E = \frac{E_{\text{Ce}^{4+}}^0 + 2 E_{\text{H}_2\text{S}}^0}{3}$ $= \frac{1.28 + 2(0.141)}{3}$ $= 0.521 \text{ V}$
101	$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{0.1}{201} \text{ N}, [\text{Ce}^{3+}] = \frac{10}{201} \text{ N}$ $E = 1.28 - 0.059 \log \frac{10}{1}$ $= 1.162$
105	$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{0.5}{201} \text{ N}, [\text{Ce}^{3+}] = \frac{10}{205} \text{ N}$ $E = 1.28 - 0.059 \log \frac{10}{0.5}$ $= 1.203 \text{ V}$

110	$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{1}{210} N, [\text{Ce}^{3+}] = \frac{10}{210}$ $E = 1.28 - 0.059 \log \frac{10}{1}$ $= 1.221 \text{ V}$
-----	--

ไทเทรชันเคอร์ฟ g)

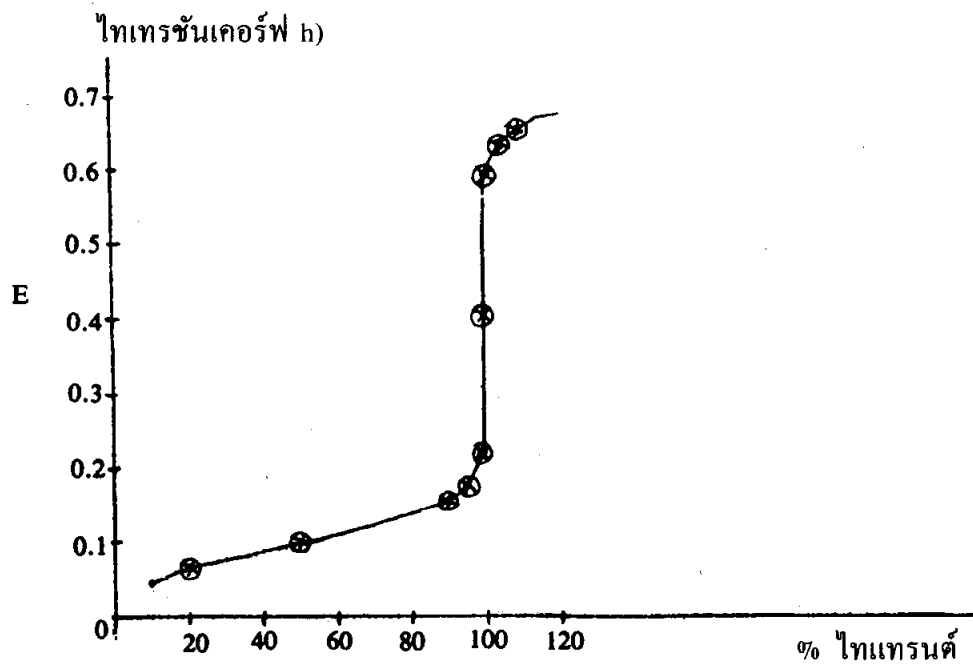


h)  $\text{Ti}^{3+}$  ไทเทรตกับ  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (ในสารละลายกรด) ให้  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$



ปริมาณไทแทนต์ 0.100 N Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> (cm <sup>3</sup> )	E
10	$[Ti^{3+}] = \frac{9}{110} N, [TiO^{2+}] = \frac{1}{110} N$ $E = E^0 - 0.059 \log \frac{[Ti^{3+}]}{[TiO^{2+}][H^+]^2}$ $[H^+] = 1$ $E = 0.1 - 0.059 \log \frac{9}{1}$ $= 0.044 V$
20	$[Ti^{3+}] = \frac{8}{120} N, [TiO^{2+}] = \frac{2}{120} N$ $E = 0.1 - 0.059 \log \frac{8}{2}$ $= 0.065 V$
50	$[Ti^{3+}] = [TiO^{2+}]$ $E = 0.100 V$
90	$[Ti^{3+}] = \frac{1}{190} N, [TiO^{2+}] = \frac{9}{190} N$ $E = 0.1 - 0.059 \log \frac{1}{9}$ $= 0.156 V$
95	$[Ti^{3+}] = \frac{0.5}{195} N, [TiO^{2+}] = \frac{9.5}{195}$ $E = 0.1 - 0.059 \log \frac{0.5}{9.5}$ $= 0.176 V$
99	$[Ti^{3+}] = \frac{0.1}{199} N, [TiO^{2+}] = \frac{9.9}{199} N$ $E = 0.1 - 0.059 \log \frac{0.1}{9.9}$ $= 0.218 V$

100	$E = E_{Fe}^0 + E_{Ti}^0 = \frac{0.71 + 0.1}{2}$ $= 0.405$
101	$[Fe(CN)_6^{3-}] = \frac{0.1}{201} N, [Fe(CN)_6^{4-}] = \frac{10}{201} N$ $E = 0.71 - 0.059 \log \frac{10}{0.1}$ $= 0.592 V$
105	$[Fe(CN)_6^{3-}] = \frac{0.5}{205} N, [Fe(CN)_6^{4-}] = \frac{10}{205} N$ $E = 0.71 - 0.059 \log \frac{10}{0.5}$ $= 0.633 V$
110	$[Fe(CN)_6^{3-}] = \frac{1}{210} N, [Fe(CN)_6^{4-}] = \frac{10}{210} N$ $E = 0.71 - 0.059 \log \frac{10}{1}$ $= 0.651 V$





- 10) จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต (titration error) ในการไทเทรต  $\text{Fe}^{3+}$  ด้วย  $\text{Sn}^{2+}$  เมื่อใช้ m-bromophenol indophenol ( $E_{\text{In}}^{\circ} = 0.25 \text{ V}$ ) เป็นอินดิเคเตอร์

คำตอบ



$$\begin{aligned} E_{\text{ที่จุดสมมูล}} &= \frac{E_{\text{Fe}}^{\circ} + 2E_{\text{Sn}}^{\circ}}{3} \\ &= \frac{0.771 + 2(0.154)}{3} \\ &= 0.360 \text{ V} = E_{\text{system}} = E_{\text{Sn}} = E_{\text{Fe}} = E_{\text{In}} \end{aligned}$$

แต่ในการไทเทรตเมื่อถึงจุดยุติจะมีค่า  $E_{\text{In}} = 0.25 \text{ V}$

$\therefore$  ที่จุดยุติจะมีค่า  $E_{\text{In}} = E_{\text{Fe}} = 0.25 \text{ V}$

ให้  $Y$  คือ เศษส่วนโมลของ  $\text{Fe}^{3+}$  ที่เหลือจากการไทเทรต

$\therefore 1 - Y$  คือ เศษส่วนโมลของ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่เกิดขึ้นจากการไทเทรต

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{1 - Y}{Y}$$

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

$$0.25 = 0.771 - 0.059 \log \frac{1 - Y}{Y}$$

$$\log \frac{1 - Y}{Y} = \frac{0.771 - 0.25}{0.059}$$

$$= 8.83$$

$$\frac{1 - Y}{Y} = 6.76 \times 10^8$$

$$1 - Y = 6.76 \times 10^8 Y$$

$$Y = \frac{1}{6.76 \times 10^8 + 1} = 1.48 \times 10^{-9}$$

ในเมื่อ  $X$  คือ เศษส่วนของการถูกไทเทรตของ  $\text{Fe}^{3+}$

$$X = \frac{\text{จำนวนโมลของไทเทรนต์ที่เติม}}{\text{จำนวนโมลของสารตัวอย่าง}}$$

ปริมาณไทเทรนต์ที่เติมคือ ปริมาณของ  $[\text{Fe}^{2+}]$  ที่เกิดขึ้น

ปริมาณสารตัวอย่าง คือ ปริมาณของ  $[Fe^{2+}]$  ที่เกิดขึ้น รวมกับปริมาณของ  $[Fe^{3+}]$  ที่เหลือ

$$x = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}]}$$

$$\frac{1}{x} = \frac{[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$= \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} + 1$$

$$\therefore \frac{1}{x} = \left( \frac{Y}{1-Y} \right) + 1$$

$$= \frac{1}{1-Y}$$

$$x = 1 - Y$$

$$= 1 - 1.48 \times 10^{-9}$$

$$\% \text{ titration error} = (x - 1) \times 100$$

$$\therefore \% \text{ titration error} = [(1 - 1.48 \times 10^{-9}) - 1] \times 100$$

$$= -1.48 \times 10^{-7}$$

11) จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตเมื่อใช้ diphenylamine sulfonic acid เป็นอินดิเคเตอร์ของการไทเทรตต่อไปนี้

- 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.02 M  $Fe^{3+}$  ด้วย 0.01 M  $Sn^{2+}$
- 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $H_3AsO_3$  ด้วย 0.10 M  $Ce^{4+}$
- 30.0 ลบ.ซม. ของ 0.05 M  $Cr_2O_7^{2-}$  ด้วย 0.10 M  $Sn^{2+}$
- 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $Fe^{2+}$  ด้วย 0.10 M  $Ce^{4+}$
- 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.01 M  $Fe(CN)_6^{4-}$  ด้วย 0.01 M  $Ce^{4+}$

สมมติว่าในสารละลายตลอดการไทเทรตมีความเข้มข้นของ HCl = 1.0 M

คำตอบ

(เฉพาะข้อ a) และ b))

a) จากตารางที่ 14.2 ในหนังสือเคมีวิเคราะห์ I หน้า 576 อินดิเคเตอร์ diphenylamine sulfonic acid มีค่า

$$E^\circ = 0.85 \text{ v} \quad \text{ซึ่ง} = E_{\text{sys}} = E_{Fe} = E_{Sn}$$

ให้พิจารณา E ของไทเทรนต์

$$E_{\text{Sn}} = E_{\text{Sn}}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

$$0.85 = 0.154 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

$$\frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} = 0.154 - 0.85$$

$$\log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} = \left( \frac{0.154 - 0.85}{0.059} \right) \times 2$$

$$= -23.59$$

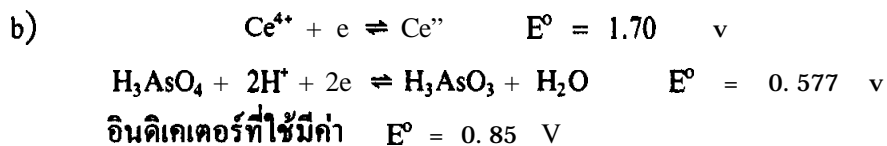
$$\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} = 2.57 \times 10^{-24}$$

ที่จุดยุติ เศษส่วน  $\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$  พิจารณาได้ว่า คือเศษส่วนโมลของไทเทรนต์ส่วน  
เกินที่ไม่ถูกไทเทรต (ส่วนที่เกินจุดสมมูล) = (x-1) ซึ่ง x มีค่ามากกว่า 1

$$\dots \% \text{ titration error} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \times 100$$

$$= 2.57 \times 10^{-24} \times 100$$

$$= 2.57 \times 10^{-22}$$



ให้พิจารณาค่า E ของ  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  ที่ถูกไทเทรต

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}$$

$$0.85 = 0.577 - y \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}$$

$$\frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]} = 0.577 - 0.85$$

$$\log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]} = \frac{(0.577 - 0.85)^2}{0.059}$$

$$= -9.25$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]} = 5.62 \times 10^{-10}$$

ที่จุดยุติ เศษส่วน  $\frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}$  พิจารณาได้ว่า คือ เศษส่วนโมลของสารตัวอย่างที่ยังไม่

ถูกไทเทรต (ยังไม่ถึงจุดสมมูล) =  $(x - 1)$  ซึ่ง  $x$  มีค่าน้อยกว่า 1

$$\therefore \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]} = (x - 1) = -5.62 \times 10^{-10}$$

$$\% \text{ titration error} = -5.62 \times 10^{-10} \times 100$$

$$= -5.62 \times 10^{-8}$$

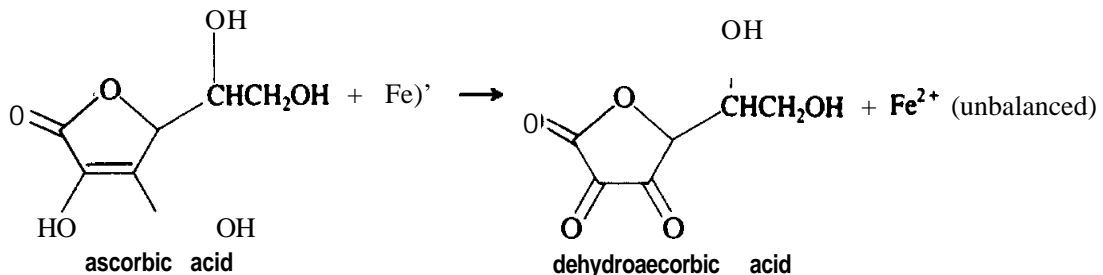
## แบบฝึกหัดเพิ่มเติมบทที่ 14

- 1) Vanadous ion,  $V^{2+}$ , can be oxidized in three discrete steps to  $VO_2^+$  in  $1.00\ M\ H^+$  by  $Ce^{4+}$ . If  $20.00\ mL$  of  $0.01142\ M\ VSO_4$  is being titrated with  $0.03891\ M\ Ce^{4+}$ , calculate the electrode potential of the half-cell solution at the following points.
 

(a) after addition of $5.00\ mL$	(e) after addition of $15.00\ mL$
(b) at first equivalence point	(f) at third equivalence point
(c) after addition of $7.50\ mL$	(g) after addition of $20.00\ mL$
(d) at second equivalence point	

 Select an indicator that could be used at each equivalence point.
- 2) A  $50.00\text{-mL}$  aliquot of a mixture of  $0.03140\ M\ FeCl_2$  and  $0.1108\ M\ TiCl_3$  buffered at  $pH\ 2.00$  was titrated with  $0.03442\ M\ K_2Cr_2O_7$ . Calculate the electrode potential of the solution after the addition of the following volumes of titrants.
 

(a) $10.00\ mL$	(c) $30.00\ mL$	(d) $40.00\ mL$
(b) $20.00\ mL$		
- 3) Is there any chance that  $K_2Cr_2O_7$  could be used to titrate  $CrCl_2$ ? If so, specify the general conditions and write a balanced reaction for the titration.
- 4) A sample of pure ascorbic acid (vitamin C) weighing  $283.4\ mg$  was dissolved in  $29.00\ mL$  of  $1.00\ M\ HCl$  and treated with  $25.00\ mL$  of  $0.06441\ M\ Fe(NO_3)_3$ .

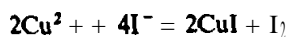


- The electrode potential of the half-cell solution was  $0.390\ V$ .
- (a) Calculate the standard electrode potential for the ascorbic acid half-cell.
  - (b) What would the electrode potential have been if the  $HCl$  solution was  $0.100\ M$ ?
- 5) The electrode potential of a  $TiO^{2+} | Ti^{3+}$  half-cell depends on  $pH$ .
    - (a) **Does** this mean that  $TiO^{2+}$  or  $Ti^{3+}$  could be determined by titration with an acid? Explain your answer.
    - (b) Calculate the electrode potential of an equimolar mixture of  $TiO^{2+}$  and  $Ti^{3+}$  at  $pH$  values ranging from 1 to 7 in 1-unit increments.
    - (c) Plot the electrode potential versus  $pH$  and determine the slope. of the line.

- 6) The difference in electrode potential at 95% and 105% titrated can be taken as a rough measure of the size of the equivalence-point break in a titration curve. Calculate this difference for the titration of 25.00 mL of a solution containing  $\text{Fe}^{2+}$  at the following concentrations with  $\text{Ce}^{4+}$  at the same concentration as the  $\text{Fe}^{2+}$ .  
 (a)  $1.00 \times 10^{-1} \text{ M}$       (b)  $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$       (c)  $1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$
- 7) Calculate the potential at 25°C of a cell consisting of an **sce** and an **Ag/AgCl** indicator electrode dipping into a titration vessel, which initially contained 50.0 mL of 0.0150 M **NaCl**, after the addition of 5.00 mL of 0.100 M **AgNO<sub>3</sub>**. The **sce** is attached to the negative terminal of the DVM.
- 8) Calculate the potential (relative to the standard hydrogen electrode) at the equivalence point for the titration of  $\text{Fe}^{2+}$  with  $\text{MnO}_4^-$  at pH 4.00 and 25°C.
- 9) Calculate the potential at 25°C of a cell consisting of an **sce** and a platinum wire indicator electrode dipping into a titration vessel, which initially contained 20.00 mL of 0.0100 M  $\text{MnO}_4^-$  buffered at pH 4.00, after the addition of 5.00, 10.00, 15.00, 17.00, 19.00, 20.00, 21.00, 23.00, 25.00, 30.00, and 40.00 mL of 0.0500 M  $\text{Fe}^{2+}$ . Plot the titration curve and indicate the equivalence point. The **sce** is attached to the negative terminal of the DVM.
- 10) The following data were obtained from a potentiometric titration of 50.0 mL of hydrochloric acid with 0.100 M sodium hydroxide by using a glass pH electrode. Calculate the original concentration of hydrochloric acid.

NaOH volume, mL	pH
4.00	1.12
9.00	1.30
14.00	1.50
19.00	1.88
21.00	2.14
23.00	2.50
24.60	6.97
25.00	11.01
27.00	11.55
29.00	11.80
35.00	12.16
40.00	12.33
50.00	12.61

- 11) Calculate the potential at 25°C of a cell consisting of an **sce** (negative terminal) and a platinum wire indicator electrode dipping into a titration vessel, which initially contained a pH 2.00 solution of 20.00 mL of 0.0105 M  $\text{Fe}^{2+}$ , after the addition of 4.00 mL of 0.0105 M potassium permanganate.
- 12) A 1.000-g sample of a brass was dissolved in nitric acid and boiled to near dryness. The resulting solution was dissolved in about 25 mL of water and neutralized by the addition of ammonium hydroxide. The neutralized solution was reacted with a large excess of potassium iodide as shown in the following equation:



The iodine liberated from the reaction required 24.30 mL of 0.1000 M thiosulfate solution to reach the endpoint of the potentiometric titration. Calculate the percentage by weight of copper in the brass.



1217233

