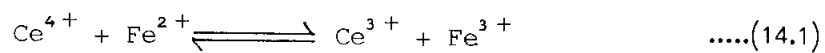


## 14 การไทเทรตของปฏิกิริยารีดอกซ์ REDOX TITRATION

สิ่งที่สำคัญในการวิเคราะห์หาปริมาณ โดยการไทเทรตทุกวิธี คือการหาจุดยุติของปฏิกิริยา นอกจากการใช้อินดิเคเตอร์ที่สายตาสสามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงได้แล้ว ยังสามารถใช้วิธีการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต โดยการพลอตกราฟระหว่าง การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพของสารละลายกับปริมาณไทแทรนด์ที่เติมลงไป แล้วหาจุดยุติจากเคอร์ฟ โดยทั่วไปการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตสร้างได้จากการพลอตกราฟระหว่าง p- ฟังก์ชันของไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยากับปริมาณไทแทรนด์ แต่ในกรณีของปฏิกิริยารีดอกซ์เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยาจะมีผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายเปลี่ยนแปลง ด้วยเหตุผลนี้ จึงสามารถใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วในการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตแทน p- ฟังก์ชันของไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยาได้ โดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วเป็นแกน Y และปริมาณของไทแทรนด์ที่เติมเป็นแกน X

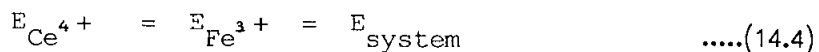
เพื่อความเข้าใจให้พิจารณาการไทเทรต Fe(II) ด้วย Ce(IV)



เริ่มทำการไทเทรตโดยเติม  $\text{Ce}^{4+}$  ลงใน  $\text{Fe}^{2+}$  และเมื่อปฏิกิริยาถึงสมดุลจะได้ค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองเท่ากัน



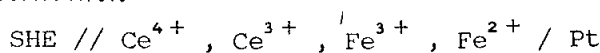
ค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองที่เท่ากันนี้เรียกว่า  $E_{\text{system}}$



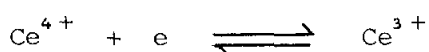
ถ้าในการไทเทรตมีอินดิเคเตอร์ออกซิเดชัน-รีดักชัน อยู่ในสารละลายด้วย ปฏิกิริยาก็จะเกิดกับอินดิเคเตอร์ด้วยเช่นกันจนถึงสมดุล ศักย์ไฟฟ้าของทุกครึ่งปฏิกิริยา

$$E_{In} = E_{Ce^{4+}} = E_{Fe^{3+}} = E_{system} \quad \dots(14.5)$$

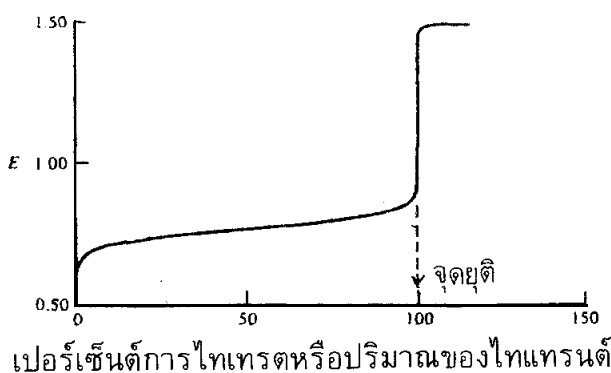
จะมีค่าเท่ากัน ศักย์ไฟฟ้าของระบบ ( $E_{system}$ ) สามารถวัดได้จากการทดลองโดยการวัดค่าความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้า การไทเทรต Fe (II) ด้วย Ce (IV) การวิเคราะห์ทำได้โดยการต่อเซลล์ไฟฟ้าดังนี้



ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแพลทินัม จะเกิดได้จากการถ่ายเทอิเล็กตรอนของทั้งสองปฏิกิริยา



อัตราส่วนของความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์กับตัวรีดิวซ์ จะเปลี่ยนแปลงไปตามการไทเทรต (ปริมาณไทเทรนต์ที่เติม) ดังนั้น  $E_{system}$  ก็จะเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย ถ้าทราบปริมาณและความเข้มข้นของสารที่ถูกไทเทรตกับความเข้มข้นของไทเทรนต์ เราสามารถคำนวณหาค่า  $E_{Ce^{4+}}$ ,  $E_{Fe^{3+}}$  หรือ  $E_{system}$  เมื่อเติมไทเทรนต์ปริมาณต่าง ๆ ลงไปไทเทรตได้ เมื่อได้ข้อมูลจากการคำนวณก็สามารถสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต ซึ่งเป็นเคอร์ฟตามทฤษฎีจากเคอร์ฟที่ได้สามารถนำมาใช้ศึกษาหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่ใช้ในการไทเทรตสารละลายคู่นี้ได้ โดยอินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้ต้องมีคุณสมบัติที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสีได้ในช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้ามากที่สุดของการไทเทรต (inflection point) ในทางการทดลองจะไม่ทราบค่าความเข้มข้นของสารละลายที่ถูกไทเทรต เพราะเป็นสิ่งที่ต้องการหา เราสามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายเมื่อเติมไทเทรนต์ลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน แล้วนำมาสร้างกราฟ จากเคอร์ฟที่ได้ สามารถหาจุดยุติได้ ซึ่งคือจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้ามากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 14.1



รูปที่ 14.1 เคอร์ฟของการไทเทรต

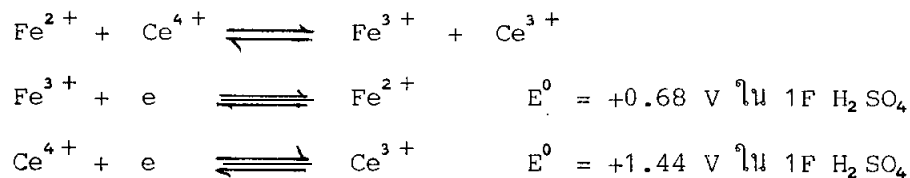
ในบทนี้จะขอกล่าวถึงการสร้างเคอร์ฟที่ได้จากการคำนวณตามทฤษฎี และอินดิเคเตอร์ที่ใช้เท่านั้น สำหรับวิธีการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตเพื่อหาจุดยุติ โดยใช้เครื่องมือวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่เรียกว่า โพลีเมตริกไทเทรชัน จะกล่าวถึงในชั้นสูง (เคมีวิเคราะห์ 2, CH334)

### การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต

เคอร์ฟของการไทเทรตของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน จะมีลักษณะอย่างไร ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติเฉพาะตัว หรือธรรมชาติของตัวออกซิไดส์ และตัวรีดิวซ์ ความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ หรือตัวรีดิวซ์ และความสมบูรณ์ของปฏิกิริยา การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตสามารถทำได้ดังตัวอย่างต่อไปนี้

**ตัวอย่างที่ 14.1** จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N Fe (II) ด้วย 0.1000 N Ce (IV) สมมติว่าสารละลายทั้งสองชนิดมี  $H_2SO_4 = 1.0 F$

**วิธีทำ** ปฏิกิริยา คือ



#### 1) ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น

เมื่อยังไม่ได้เติม  $Ce^{4+}$  ลงในสารละลายของ  $Fe^{2+}$  ก็จะไม่เกิด  $Fe^{3+}$  เกิดขึ้น และไม่มี  $Ce^{4+}$  ในสารละลาย ดังนั้นจึงไม่สามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าได้ ณ จุดเริ่มต้นนี้

#### 2) เมื่อไทเทรตด้วย Ce (IV) จำนวน 5.00 ลบ.ซม

เมื่อเติม  $Ce^{4+}$  ยังไม่ถึงจุดสมมูล  $Ce^{4+}$  ที่เหลือในปฏิกิริยาจะน้อยมาก

$$[Ce^{3+}] = \frac{5.00 \times 0.1000}{55.00} - [Ce^{4+}]$$

$$\approx \frac{0.500}{55.00}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{5.00 \times 0.1000}{55.00} - [Ce^{4+}]$$

$$\approx \frac{0.500}{55.00}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{50.00 \times 0.0500 - 5.00 \times 0.100}{55.00} + [\text{Ce}^{4+}]$$

$$\approx \frac{2.00}{55.00}$$

E ของ system สามารถคำนวณได้จากครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองอันใดอันหนึ่ง

$$E = E_{\text{Ce}}^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$E = E_{\text{Fe}}^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

ถ้าใช้สมการของ  $\text{Ce}^{4+}$  จะพบว่ายังคงติดค่า  $[\text{Ce}^{4+}]$  ทำให้ไม่สามารถคำนวณได้ ดังนั้นควรใช้สมการของ  $\text{Fe}^{3+}$  นั่นคือ

$$E = 0.68 - 0.059 \log \frac{2.00/55.00}{0.500/55.00}$$

$$E = +0.64 \text{ V}$$

### 3) ที่จุดสมมูล

จากสมการ (13.59) หน้า 549

$$E = \frac{E_{\text{Ce}^{4+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}}^0}{2}$$

$$= \frac{+1.44 + 0.68}{2}$$

$$= 1.06 \text{ v}$$

4) หลังจากเติม 25.10 ลบ.ซม. ของ  $\text{Ce}^{4+}$  สารละลายจะมี  $\text{Ce}^{4+}$  มากเกินพอ  $\text{Fe}^{2+}$  จะถูกไทเทรตไปจนหมด ดังนั้น  $\text{Fe}^{2+}$  จะมีเหลือน้อยมาก เนื่องจากมีสมมูลของสมการจึงได้

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}] \approx \frac{2.500}{75.10}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}] \approx \frac{2.500}{75.10}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{25.10 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{75.10} + [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\approx \frac{0.010}{75.10}$$

การคำนวณศักย์ไฟฟ้าก็สามารถคำนวณได้ทั้ง 2 ปฏิกิริยาเช่นกัน แต่ถ้าใช้สมการของ  $\text{Fe}^{3+}$  จะทำให้คำนวณค่าไม่ได้ เพราะไม่ทราบความเข้มข้นของ  $[\text{Fe}^{2+}]$  ดังนั้น ควรใช้สมการของ  $\text{Ce}^{4+}$

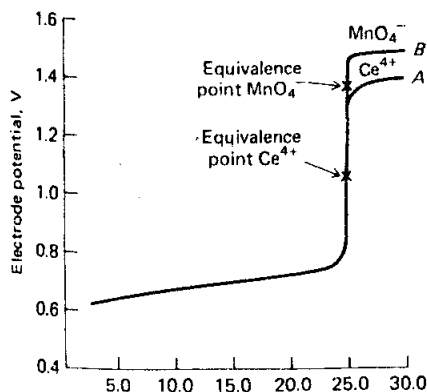
$$E = +1.44 - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$E = +1.44 - 0.059 \log \frac{2.500/75.10}{0.010/75.10}$$

$$= +1.30 \text{ V}$$

เมื่อทำการคำนวณในทำนองที่กล่าวมานี้จะได้ข้อมูลของการไทเทรตดังแสดงในตารางที่ 14.1 และเมื่อนำมาสร้างกราฟจะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 14.2 ตารางที่ 14.1 ศักย์ไฟฟ้าของขั้วในการไทเทรต 50.0 ลบ.ชม ของ 0.0500 N Fe (II)

ปริมาตรของ 0.100 N ของไทเทรนต์ (cm <sup>3</sup> )	ศักย์ไฟฟ้าวัดเทียบกับ SHE (โวลต์)	
	ไทเทรตด้วย $\text{Ce}^{4+}$	ไทเทรตด้วย $\text{MnO}_4^-$
5.00	0.64	0.64
15.00	0.69	0.69
20.00	0.72	0.72
24.00	0.76	0.76
24.90	0.82	0.82
25.00	1.06	1.37
25.10	1.30	1.48
26.00	1.36	1.49
30.00	1.40	1.50

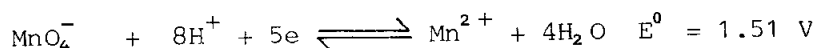
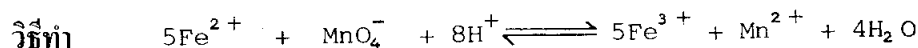


ปริมาตรของไทแทนต์ (Cm<sup>3</sup>)

รูปที่ 14.2 เคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N Fe(III) ด้วย (A) 0.1000 N Ce(IV) และ (B) 0.1000 N KMnO<sub>4</sub>

ตัวอย่างที่ 14.2 จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม ของ 0.0500 N Fe(II) ด้วย 0.10000 N KMnO<sub>4</sub> สมมุติว่าตลอดการไทเทรตสารละลายมีความเข้มข้นของ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> เท่ากับ 1.0 หน่วยแอกติวิตี

1.0 หน่วยแอกติวิตี



1) ที่จุดก่อนถึงจุดสมมูล การคำนวณไม่ยุ่งยากจะคำนวณศักย์ไฟฟ้าของระบบได้จากสมการของ Fe<sup>3+</sup> เช่นเดียวกับตัวอย่างที่ 14.1 และผลของการคำนวณจะได้ค่าเท่ากัน

2) ที่จุดสมมูลสามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าได้จากสมการ (11) หน้า 551

$$E = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-}^0}{6} - \frac{0.059}{6} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

$$[\text{H}^+] \approx 1.0$$

$$E = \frac{0.68+5(+1.51)}{6} - \frac{0.059}{6} \log \frac{1}{[1.0]^8}$$

$$= 1.37 \text{ V}$$

3) เมื่อเติมไทเทรนต์เกินจุดสมมูล  
(เมื่อเติม 0.1000 N KMnO<sub>4</sub> = 25.10 ลบ.ซม)

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{50.00 \times 0.0500}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\approx \frac{2.500}{75.10}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{1}{5} \left[ \frac{(50.00 \times 0.0500)}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}] \right]$$

$$\approx \frac{0.500}{75.10}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{1}{5} \left[ \frac{(25.10 \times 0.100 - 50.00 \times 0.0500)}{75.10} + [\text{Fe}^{2+}] \right]$$

$$\approx \frac{2.0 \times 10^{-3}}{75.10}$$

$$E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-]}$$

$$= 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{0.500/75.10}{(1.0)^8 (2.0 \times 10^{-3})/75.10}$$

$$= 1.48 \text{ โวลต์}$$

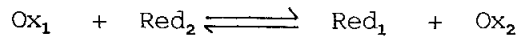
เมื่อคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดเมื่อเติมไทเทรนต์ลงไปปริมาณต่าง ๆ กันจะได้ข้อมูลดังแสดงในตารางที่ 14.1 และเมื่อสร้างกราฟจะได้ลักษณะดังที่แสดงในรูปที่ 14.2

ลักษณะของเคอร์ฟจะมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้ากว้างหรือแคบนั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย, ค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาและความแตกต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยา การไทเทรตจะให้ลักษณะกราฟที่คมชัด และหาจุดสมมูลได้ควรให้ p-ฟังก์ชัน ของตัวรีดิวซ์ในปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปอย่างน้อย 2 หน่วยที่จุดสมมูล การที่มีค่า pRed เปลี่ยนไปมากก็จะทำให้ค่า E ของปฏิกิริยาเปลี่ยนไปได้มากเช่นกัน

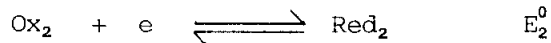
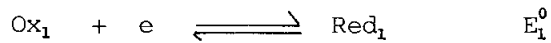
ในการไทเทรตใด ๆ ก็ตามผลที่ได้ควรมีความถูกต้องสูง ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นไม่ควรเกิน 1 ppt % ปฏิกิริยาในการไทเทรตจะเกิดขึ้นสมบูรณ์หรือไม่เพียงใด

ขึ้นอยู่กับค่าคงที่ที่สมดุลของปฏิกิริยานั้น ๆ เราสามารถคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาได้ว่าควรมีเท่าใด จึงจะทำให้การไทเทรตเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์

ตัวอย่างที่ 14.3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการไทเทรตคือ



เมื่อ



a) จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) เมื่อมีสภาวะของการไทเทรตดังนี้คือ 50 ลบ.ซม ของ 0.10 M Red<sub>2</sub> ถูกไทเทรตด้วย 0.10 M Ox<sub>1</sub> เมื่อเติม 49.95 ลบ.ซม. ของไทแทรนด์ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้สมบูรณ์ และเมื่อเติมไทแทรนด์ลงไปอีก 2-3 หยด (0.10 ลบ.ซม) จะทำให้ค่า pRed<sub>2</sub> เปลี่ยนไปได้ 2 หน่วย

b) จงหาความแตกต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองจากค่า K<sub>i</sub>

วิธีทำ

a) เมื่อนำ 0.10 M Red<sub>2</sub> มา 50 ลบ.ซม ผสมกับ 0.10 M Ox<sub>1</sub> 49.95 ลบ.ซม. แสดงว่ามีความเข้มข้นของ Red<sub>2</sub> เหลืออยู่

$$[\text{Red}_2] = \frac{50 \times 0.10 - 49.95 \times 0.10}{99.95}$$

$$\approx 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pRed}_2 = 4.30$$

เมื่อมีการเปลี่ยน pRed<sub>2</sub> 2 หน่วย แสดงว่า pRed<sub>2</sub> จะมีค่าเท่ากับ 6.30

$$\text{pRed}_2 = 6.30$$

$$[\text{Red}_2] = 5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

แสดงว่าเมื่อมีการเติมไทแทรนด์เป็น 49.95+0.10 = 50.05 ลบ.ซม. จะทำให้มี [Red<sub>2</sub>] = 5 × 10<sup>-7</sup> M และมี [Ox<sub>1</sub>] เท่ากับ



$$[Ox_1] = \frac{50.05 \times 0.10 - 50.0 \times 0.10}{100.05}$$

$$\approx 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

[Red<sub>1</sub>] และ [Ox<sub>2</sub>] ที่เกิดขึ้นจะเท่ากัน และเท่ากับปริมาณ [Red<sub>2</sub>] ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น

$$\therefore [Red_1] = [Ox_2] \approx \frac{50 \times 0.10}{100.05} = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\therefore \frac{[Red_1][Ox_2]}{[Red, I][Ox_1]} = \frac{(5 \times 10^{-2})(5 \times 10^{-2})}{(5 \times 10^{-5})(5 \times 10^{-7})}$$

$$= 1 \times 10^8$$

B) จากสมการที่ 13.35 บทที่ 13 หน้า 538

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{0.059}{n} \log K_{\text{eq}}$$

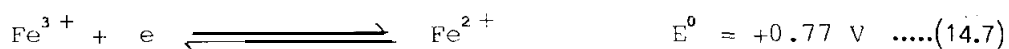
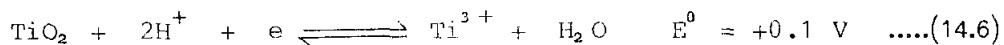
$$\therefore E_1^0 - E_2^0 = \frac{0.059}{1} \log 1 \times 10^8$$

$$= 0.47 \text{ V}$$

แสดงว่าความแตกต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าเท่ากับ 0.47 V

### การไทเทรตสารผสม

สารละลายที่ประกอบด้วยตัวออกซิไดส์ หรือตัวรีดิวซ์อยู่ 2 ตัว เคอร์ฟของการไทเทรต จะมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าอย่างรวดเร็วอยู่ 2 ช่วง ถ้าความแตกต่างกันของศักย์ไฟฟ้าของ 2 สปีชีส์ต่างกันมากกว่า 0.2 โวลต์ ช่วงชั้นของเคอร์ฟทั้ง 2 ช่วง จะเห็นได้ชัดเจนจากเคอร์ฟ ดังนั้นการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับการผสมจึงไม่ยุ่งยาก ถ้าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของทั้งสองสปีชีส์มีความแตกต่างกันมาก ๆ ตัวอย่างเช่น ในการไทเทรตสารละลายที่มี Fe(II) ผสมอยู่กับ Ti(III) ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของระบบคือ



เมื่อเริ่มเติมเปอร์แมงกาเนต,  $MnO_4^-$  จะถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยากับไทเทเนียม (III) ไฮดรอกไซด์ เพราะ  $Ti^{3+}$  เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่า  $Fe^{2+}$  ( $MnO_4^-$  เป็นตัวออกซิไดส์) ช่วงแรกจึงคำนวณศักย์ไฟฟ้า (E) จากสมการของไทเทเนียม ลักษณะกราฟจะเหมือนการไทเทรต  $Ti(III)$  เพียงอย่างเดียว

$$E = +0.1 - 0.059 \log \frac{[Ti^{3+}]}{[TiO_2][H^+]^2} \quad \dots(14.8)$$

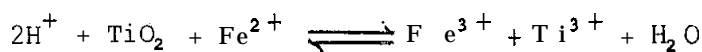
เมื่อไทเทรตจนเกินจุดสมมูลหยดแรกของ  $MnO_4^-$  ที่เติมต่อไปก็จะทำปฏิกิริยากับ  $Fe^{2+}$  การคำนวณศักย์ไฟฟ้าจึงใช้สมการของ  $Fe^{3+}$

$$E = +0.77 - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad \dots(14.9)$$

ลักษณะเคอร์ฟที่ได้ในช่วงที่ 2 จะมีลักษณะเหมือนการไทเทรต  $Fe^{2+}$  เพียงอย่างเดียว (คล้ายกับรูป 14.2) แต่อย่างไรก็ตามเมื่อถึงจุดสมมูล จุดแรกสารละลายก็จะมี  $TiO_2$  เกิดขึ้นผสมอยู่กับ  $Fe^{2+}$  ที่จะถูกไทเทรตด้วย  $MnO_4^-$  ดังนั้นเพื่อความสะดวก และถูกต้องในการคำนวณศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลจุดแรกนี้สามารถคำนวณได้จากสมการของเนินส์ ทั้งของ  $Fe(II)$  และ  $Ti(III)$  รวมกันเพราะว่าในระบบของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในสารละลายที่ถึงสมมูลจะมีศักย์ไฟฟ้าของแต่ละครึ่งปฏิกิริยาเท่ากัน

$$(14.8)+(14.9) \quad 2E = 0.1 + 0.77 - 0.059 \log \frac{[Ti^{3+}][Fe^{2+}]}{[TiO_2][Fe^{3+}][H^+]^2} \quad \dots(14.10)$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่จุดสมมูลจุดแรกคือ



จะเห็นได้ว่า

$$[Fe^{3+}] \approx [Ti^{3+}]$$

จากสมการที่ (14.10) จะได้

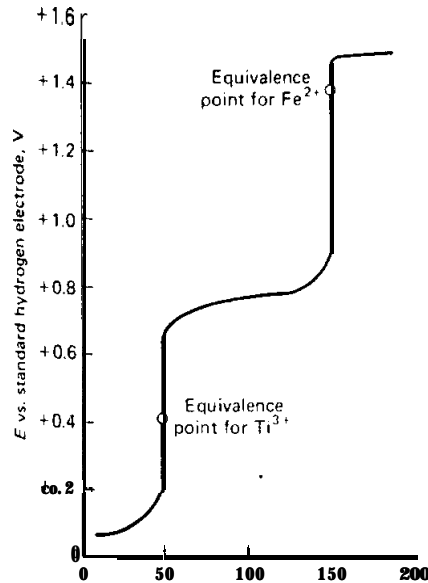
$$E = \frac{0.87}{2} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[TiO_2][H^+]^2} \quad \dots(14.11)$$

จากสมการนี้จะสามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของจุดแรกได้ โดยที่  $[Fe^{2+}]$

และ  $[\text{TiO}_2]$  จะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นเป็นฟอร์แมลของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Ti}^{3+}$  เริ่มต้นตามลำดับ

เคอร์ฟของการไทเทรตเหล็ก (II) ที่ผสมกับไทเทเนียม (III) แสดงไว้ในรูปที่

14.3



ปริมาตรของ 0.100  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{cm}^3$ )

รูปที่ 14.3 เคอร์ฟของการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของสารผสมที่มี  $\text{Ti}^{3+}$  เข้มข้น 0.100 F และ  $\text{Fe}^{2+}$  0.200 F ด้วย 0.100 N  $\text{KMnO}_4$

### รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (Redox Indicators)

อินดิเคเตอร์ที่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตาเปล่า (Visual indicator) ที่ใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์มีอยู่หลายชนิดคือ

1) ตัวไทเทรนต์เองเป็นอินดิเคเตอร์ (self indicator) ไทเทรนต์ที่มีสีเข้ม สามารถใช้เป็นตัวชี้บอกจุดยุติได้ ตัวอย่างเช่น 0.02 M  $\text{KMnO}_4$  มีสีม่วงเข้ม ถ้าอยู่ในสารละลายที่เจือจางจะมีสีชมพู ผลที่เกิดจากการรีดิวซ์  $\text{KMnO}_4$  คือ  $\text{Mn}^{2+}$  ที่ไม่มีสี ดังนั้นในการไทเทรตเมื่อเติมไทเทรนต์  $\text{KMnO}_4$  ลงไปสีของ  $\text{KMnO}_4$  จะจางหายไปทันที เพราะเกิดปฏิกิริยากับตัวรีดิวซ์ ได้สารละลายไม่มีสีของ  $\text{Mn}^{2+}$  เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ และเติม 1 หยดของ  $\text{KMnO}_4$  ที่มากเกินไป จะทำให้สารละลายปรากฏเป็นสีชมพู ดังนั้นจะเห็นได้ว่าจุดยุติที่มองเห็นจะเป็นจุดที่เกินจุดสมมูล แต่ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นนี้น้อยมาก และสามารถแก้ไขได้ด้วยการไทเทรตแบลนด์

2) **อินดิเคเตอร์เฉพาะ** (Specific indicator) หมายถึงอินดิเคเตอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับรีเอเจนต์ตัวใดตัวหนึ่งของการไทเทรต แล้วให้สีที่มองเห็นได้ สามารถใช้อินดิเคเตอร์นี้ได้เฉพาะเมื่อการไทเทรตนั้นมีรีเอเจนต์ที่มันสามารถเกิดปฏิกิริยาได้อยู่ด้วยเท่านั้น เช่น น้ำแป้ง (Starch) สามารถเกิดปฏิกิริยาให้สารประกอบเชิงซ้อนกับไอโอดีนที่มีสีน้ำเงินเข้ม ดังนั้นในการไทเทรตใด ๆ ที่มีไอโอดีนมาเกี่ยวข้องด้วย สามารถใช้น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ สีน้ำเงินของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างน้ำแป้งกับไอโอดีนจะปรากฏขึ้นไว้มาก แม้มีปริมาณของไอโอดีนเพียงเล็กน้อย เมื่อทำการไทเทรตด้วยรีดิวซ์ด้วยสารละลายไอโอดีนที่จุดสมมูลสารละลายจะยังคงไม่มีสี แต่เมื่อเติมไทเทรนต์ไอโอดีนลงไปเกินพออีก 1 หยด สารละลายจะปรากฏสีน้ำเงินที่เสถียร อีกตัวอย่างหนึ่ง คือใช้โพแทสเซียมไซยาไนด์ (KSCN) เป็นอินดิเคเตอร์ในการไทเทรต Fe (III) ด้วย Ti (III) ที่จุดยุติสีแดงของ Fe(SCN)<sup>2+</sup> จะหายไปเพราะ Fe (III) ถูกรีดิวซ์ด้วย Ti (III) กลายเป็น Fe (II) จนหมด

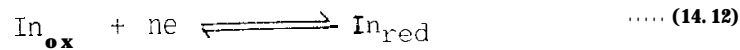
3) **อินดิเคเตอร์ภายนอก** (External or spot test) อินดิเคเตอร์นี้จะอยู่ภายนอกสารละลาย เมื่อทำการไทเทรตสารละลายใกล้ ๆ ถึงจุดสมมูล ให้นำสารละลายนั้นมาหยดใส่อินดิเคเตอร์ภายนอกจนกว่าจะเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ แสดงว่าจุดนั้นคือจุดยุติวิธีการนี้ไม่ค่อยดีนัก เพราะต้องเสียสารละลายที่ทำการไทเทรตเพื่อมาทดสอบกับอินดิเคเตอร์ภายนอก ทำให้เกิดข้อผิดพลาดได้บ้าง อินดิเคเตอร์ชนิดนี้จะใช้เมื่อหาอินดิเคเตอร์ภายในไม่ได้ (Internal indicator) ตัวอย่างเช่น ใช้เฟอร์ไรต์ไซยาไนด์ไอออน เป็นอินดิเคเตอร์ในการทดสอบเฟอร์รัสไอออน โดยการนำสารละลายของการไทเทรตมาหยดใส่อินดิเคเตอร์เฟอร์ไรต์ไซยาไนด์ไอออน ที่อยู่ข้างนอก ถ้าสารละลายมีเฟอร์รัสไอออน จะเกิดสีน้ำเงินของเฟอร์รัสเฟอร์ไรต์ไซยาไนด์ (Turnbull's blue)

4) **อินดิเคเตอร์ที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์หรือตัวรีดิวซ์** (True Oxidation-Reduction Indicators)

อินดิเคเตอร์ทั้ง 3 ชนิดที่กล่าวมาข้างต้น ไม่ขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย และสามารถใช้ได้กับปฏิกิริยาที่เฉพาะของมัน อินดิเคเตอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์สามารถใช้ได้กว้างขวางกว่า เมื่อเราทราบค่าอินดิเคเตอร์แต่ละตัวที่นำมาใช้ มีค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ หรือมีค่าช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเท่ากับเท่าใด และทราบค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของไทเทรตว่ามีค่าเท่าใดก็สามารถเลือกใช้อินดิเคเตอร์ได้ถูกต้อง อินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้ต้องมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ค่าเดียวกับค่า

ศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรต อินดิเคเตอร์ที่ใช้เป็นสารประกอบอินทรีย์พวก สีย้อมที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ และให้สีในรูปของตัวออกซิไดส์แตกต่างจาก สีในรูปของตัวรีดิวซ์ ดังแสดงในตารางที่ 14.2

เราสามารถเขียนครึ่งปฏิกิริยาในการเกิดรีดักชันของอินดิเคเตอร์ในรูปทั่วไป ได้ดังนี้



$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \quad \dots (14.13)$$

ถ้าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีของ  $\text{In}_{\text{red}}$  กับ  $\text{In}_{\text{ox}}$  ได้อย่างสมบูรณ์ ปริมาณของอินดิเคเตอร์ทั้งสองจะต้องต่างกันถึง 10 เท่าคือ

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \leq 10 \quad \text{จะปรากฏสีของ } \text{In}_{\text{ox}} \quad \dots (14.14)$$

หรือ

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} > 10 \quad \text{จะปรากฏสีของ } \text{In}_{\text{red}} \quad \dots (14.15)$$

สภาวะที่จะทำให้สารละลายปรากฏแต่สีของรูปออกซิไดส์ คือ

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{10} \\ &= E^0 + \frac{0.059}{n} \quad \dots (14.16) \end{aligned}$$

สภาวะที่จะทำให้สารละลายปรากฏแต่สีของรูปรีดิวซ์ คือ

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{10}{1} \\ &= E^0 - \frac{0.059}{n} \quad \dots (14.17) \end{aligned}$$

นั่นคือสภาวะที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีจาก  $\text{In}_{\text{red}}$  ไปเป็น  $\text{In}_{\text{ox}}$  โดยสมบูรณ์ คือ

$$E = E^0 \pm \frac{0.059}{n} \quad \dots (14.18)$$

ศักย์ไฟฟ้าของอินดิเคเตอร์ในช่วง  $E^{\circ} - \frac{0.059}{n}$  ถึง  $E^{\circ} + \frac{0.059}{n}$  นี้ เรียกว่าช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า (Transition potential) เนื่องจาก  $\frac{0.059}{n}$  มีค่าไม่มากนัก ทำให้ช่วงความแตกต่างระหว่าง  $E^{\circ} - \frac{0.059}{n}$  ถึง  $E^{\circ} + \frac{0.059}{n}$  มีค่าไม่มากไปกว่า  $2(0.059) = 0.12$  V (เมื่อ  $n = 1$ ) หรือเท่ากับ  $2(0.0295) = 0.059$  (เมื่อ  $n = 2$ ) ดังนั้นเพื่อความสะดวกโดยทั่วไปจะรายงานช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของอินดิเคเตอร์เป็นค่า  $E^{\circ}$  ของครึ่งปฏิกิริยาของการเกิดรีดักชันของอินดิเคเตอร์นั้นนั่นเอง ในการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ในการไทเทรตควรเลือกอินดิเคเตอร์ที่ให้ช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าอยู่ในช่วงที่เคอร์ฟชันที่สุดของปฏิกิริยาที่ทำการไทเทรต เช่นในการไทเทรต  $Fe^{2+}$  ด้วย  $MnO_4^-$  พิจารณาจากรูปที่ 14.2 จะเห็นว่าช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล จะมีค่าเท่ากับ 0.85-1.45 V ดังนั้นอินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้ควรมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าในช่วงนี้ พิจารณาได้จากตารางที่ 14.2 ซึ่งจะเห็นได้ว่าอินดิเคเตอร์ที่ควรใช้คือ 1, 10 ฟีนแอนโทรอลีน เหล็ก (II) หรือเฟอร์โรอิน (Ferrouin) เพราะมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า = +1.11 V

ตารางที่ 14.2 ออกซิเดชัน-รีดักชันอินดิเคเตอร์บางตัว

Indicators	Color		Transition Potential v	Conditions
	Oxidized	Reduced		
5-Nitro-1, 10-phenanthroline iron (II) complex	Pale blue	Red-violet	+1.25	I-F $H_2SO_4$
2,3'-Diphenylamine dicarboxylic acid	Blue-violet	Colorless	+1.12	7-10-F $H_2SO_4$
1,10-Phenanthroline iron (II) complex	Pale blue	Red	+1.11	1-F $H_2SO_4$
Erioglaucin A	Bluish red	Yellow-green	+0.98	0.5-F $H_2SO_4$
Diphenylamine sulfonic acid	Red-violet	Colorless	+0.85	Dilute acid
Diphenylamine	Yellow	Red	+0.76	Dilute acid
p-Ethoxychrysoidine	Yellow	Red	+0.76	Dilute acid
Methylene blue	Blue	Colorless	+0.53	1-F acid
Indigo tetrasulfonate	Blue	Colorless	+0.36	1-F acid
Phenosafranine	Red	Colorless	+0.28	1-F acid

<sup>a</sup>Data taken in part from I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2d ed., vol. I. p. 140. New York: Interscience Publishers, Inc., 1942.

ตัวอย่างที่ 14.4 ในการไทเทรต  $Fe^{2+}$  ด้วย  $Ce^{4+}$  ในสารละลาย 1 M กรดซัลฟิวริกควรรีใช้อินดิเคเตอร์ตัวใด

วิธีทำ โดยวิธีการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล

$$\begin{aligned} E &= \frac{E^0_{\text{Ce}^{4+}} + E^0_{\text{Fe}^{3+}}}{2} \\ &= \frac{+1.44 + 0.68}{2} \\ &= 1.06 \text{ V} \end{aligned}$$

จากตารางที่ 14.2 จะเห็นได้ว่า 1, 10 พีแนทโทรลีนเหล็ก (II) มีค่าช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +1.11 V ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรตนี้มากที่สุด จึงเหมาะสมที่จะใช้เป็นอินดิเคเตอร์ได้มากที่สุด แต่เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลมีค่า 1.06 V ซึ่งน้อยกว่าของอินดิเคเตอร์ที่เท่ากับ 1.11 V และในการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินไปเป็นแดงอย่างชัดเจน จะปรากฏขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 1.11 V นั่นคือในการพิจารณาสีที่จุดยุติซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าน้อยกว่า ควรให้มีสมระหว่างน้ำเงินกับแดงโดยให้ออกน้ำเงินมากกว่า

ตัวอย่างที่ 14.5  $\text{Fe}^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วยตัวออกซิไดส์ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ควรเลือกอินดิเคเตอร์ที่มีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า เท่ากับเท่าไร ซึ่งสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสีได้ เมื่อมีเฟอร์รัสเหลืออยู่เพียง 0.1% ที่ยังไม่ถูกออกซิไดส์ไปเป็นเฟอร์ริก  
วิธีทำ ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของ  $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  ในสารละลายกรดซัลฟิวริก มีค่าเท่ากับ 0.61 V

เมื่อมีความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{2+}$  เหลือเพียง 0.1% แสดงว่า

$$1000 [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

$$\therefore [\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{1000}$$

$$\begin{aligned} \text{จาก } E &= E^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ &= 0.61 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{1000} \times \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ &= \mathbf{0.61 - 0.059 \log \frac{1}{1000}} \end{aligned}$$

$$E = \mathbf{0.61 + 0.18}$$

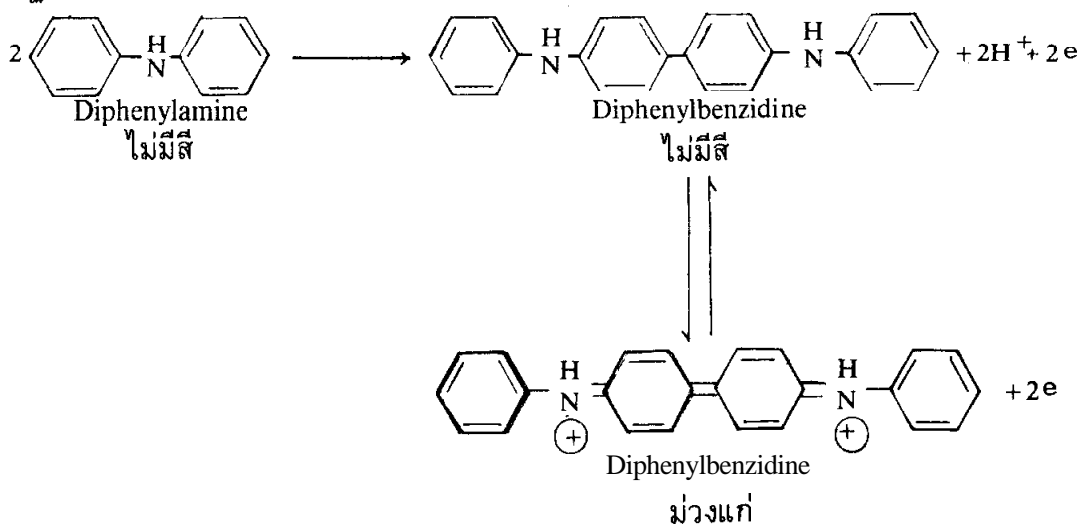
$$= 0.79 \text{ V}$$

แสดงว่า: เดิเคเตอร์ที่เหมาะสมคือ อินดิเคเตอร์ที่มีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.79 โวลต์ จากตารางที่ 14.2 อินดิเคเตอร์ที่มีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าใกล้เคียง 0.79 โวลต์ ทางที่มากกว่า คือไดฟีนิลลามีนซัลโฟนิคแอซิด ซึ่งมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า = 0.85 ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ได้เมื่อมี  $Fe^{2+}$  เหลือน้อยกว่า 0.1% เราจะไม่เลือกไดฟีนิลลามีน ซึ่งมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.76 โวลต์ ซึ่งใกล้เคียงมากกว่า แต่ใกล้เคียงในทางที่น้อยกว่าเพราะจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ได้เมื่อมี  $Fe^{2+}$  เหลือมากกว่า 0.1% เล็กน้อย

### สูตรโครงสร้างของรีดอกซ์อินดิเคเตอร์บางตัว

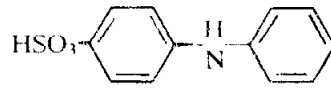
อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยาดอกซ์ที่กล่าวถึงในบทนี้คือ สารประกอบอินทรีย์ที่สามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้เมื่อถูกออกซิไดส์หรือถูกรีดิวซ์ อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์จะมีน้อยกว่าที่ใช้ในปฏิกิริยากรด-เบส และการศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติทางเคมี ก็ยังมีไม่มาก แต่อย่างไรก็ตามจะพบว่าถ้าโครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อถูกออกซิไดส์ หรือถูกรีดิวซ์จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงสีเกิดขึ้น จะขอยกตัวอย่างอินดิเคเตอร์ 2 ตัว คือโซเดียมไดฟีนิลลามีนซัลโฟเนต และเฟอร์โรอิน

อินดิเคเตอร์กลุ่มไดฟีนิลลามีน เป็นอินดิเคเตอร์ตัวแรกที่ถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยปริมาตร เนื่องจากสารประกอบตัวนี้จะละลายน้ำยาก และทั้งสแตนด์ไอออน และเมอร์คิวริกคลอไรด์ สามารถรบกวนการเกิดปฏิกิริยาดังนั้นจึงต้องใช้สารประกอบของเกลือแบเรียม หรือโซเดียมของไดฟีนิลลามีนซัลโฟนิคแอซิดในรูปของตัวรีดิวซ์ของอินดิเคเตอร์ตัวนี้ไม่มีสี ส่วนสีในรูปของตัวออกซิไดส์มีสีม่วงแก่ ปฏิกิริยาของการเปลี่ยนแปลงสีเกิดขึ้นดังนี้



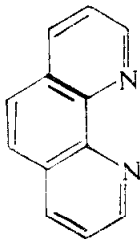


ปฏิกิริยาขั้นแรกไม่สามารถเกิดย้อนกลับได้ ปฏิกิริยาขั้นที่ 2 เกิดการเปลี่ยนสีจากไม่มีสีมาเป็นสีม่วงแก่สามารถเกิดย้อนกลับได้ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ใช้เป็นตัวชี้บ่งจุดยุติหรือเป็นปฏิกิริยาที่แท้จริงของอินดิเคเตอร์นั่นเอง

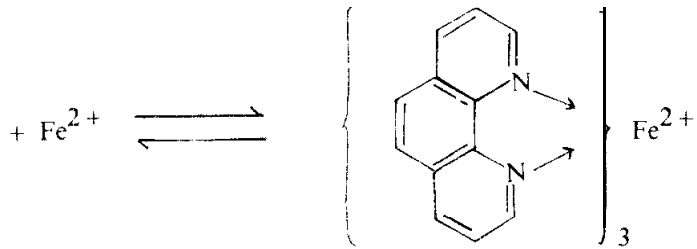


Diphenylamine sulfonic acid

อินดิเคเตอร์เฟอร์โรอิน คือสารประกอบเชิงซ้อนของเฟอร์รัสกับ 1, 10 ฟีนแอนโทรลีน

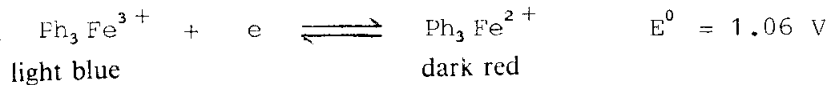


1, 10 phenanthroline



Ferrous 1, 10 phenanthroline

ไนโตรเจนอะตอมที่อยู่ใน 1, 10 ฟีนแอนโทรลีน มีคู่อิเล็กตรอนอิสระอยู่ ซึ่งสามารถเกิดพันธะกับเฟอร์รัสไอออนได้โดยใช้ 1, 10 ฟีนแอนโทรลีน 3 ตัว และให้สีแดงเข้ม เฟอร์รัสไอออนสามารถถูกออกซิไดส์เป็นเฟอร์ริกในขณะที่อยู่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ 1, 10 ฟีนแอนโทรลีน



การเตรียมอินดิเคเตอร์ทำได้โดยผสมเฟอร์รัสซัลเฟตกับ 1, 10 ฟีนแอนโทรลีน ที่มีจำนวนกรัมสมมูลเท่ากัน สารประกอบเชิงซ้อนของเฟอร์รัสเรียกเฟอร์โรอิน (ferroin) และสารประกอบเชิงซ้อนของเฟอร์ริก เรียกว่า เฟอร์ริอิน (ferriin) ดังที่กล่าวมาแล้วการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์จะเกิดขึ้นที่ +1.11 โวลต์ ซึ่งสูงกว่าค่า  $E^0$  เพราะว่ามีสีของเฟอร์โรอินจะมีความเข้มข้นมากกว่าสีของเฟอร์ริอิน ทำให้ช่วงการเปลี่ยนแปลงสีที่รายงานไม่ใช่ค่า  $E^0$  การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดในการไทเทรต (titration error)

เราสามารถคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตจากการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ตามทฤษฎีได้เช่นเดียวกับการไทเทรต กรด-เบส และการไทเทรตแบบตกตะกอน

โดยพิจารณาหาค่าเศษส่วนของการถูกไทเทรตของสารตัวอย่าง (X) ซึ่งในการไทเทรต ปฏิกิริยารีดอกซ์สามารถหาได้จากสมการของเนินสท์ ตัวอย่างเช่น การไทเทรต  $Fe^{2+}$  ด้วย  $Ce^{4+}$  ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 M โดยใช้ 1, 10 พีแวนโทลีน เหล็ก (II) เป็นอินดิเคเตอร์ สามารถคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตได้ดังนี้

จากตัวอย่างที่ 14.4 จำนวนหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรต  $Fe^{2+}$  ด้วย  $Ce^{4+}$  ได้เท่ากับ 1.06 V ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้านี้จะมีค่าเท่ากับ

$$E_{system} = E_{In} = E_{Ce^{4+}} = E_{Fe^{3+}} \quad (\text{จากสมการที่ 14.5})$$

แต่ในการไทเทรตถึงจุดยุติเมื่อมีค่าศักย์ไฟฟ้า  $E_{In} = +1.11$  โวลต์ นั่นคือ ที่จุดยุติจะมี

$$E_{In} = E_{Fe^{3+}} = 1.11 \text{ โวลต์}$$

จากสมการของเนินสท์

$$E_{Fe^{3+}} = E_{Fe^{3+}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad \dots \dots (14.19)$$

ถ้าให้ Y คือ เศษส่วนโมลของ  $Fe^{2+}$  ที่เหลือจากการไทเทรต

$\therefore 1-Y$  คือ เศษส่วนโมลของ  $Fe^{3+}$  ที่เกิดขึ้นจากการไทเทรต

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{Y}{(1-Y)} \quad (14.20)$$

แทนค่าในสมการ (14.20) ลงในสมการ (14.19) เมื่อมี  $E_{Fe^{3+}}^0 = 0.68$  ในสารละลายกรด 1 M  $H_2SO_4$

$$1.11 = 0.68 + \frac{0.059}{1} \log \frac{Y}{1-Y}$$

$$\log \frac{1-Y}{Y} = \frac{1.11 - 0.680}{0.059} = 1.29$$

$$1 - Y = 1.95 \times 10^7 Y$$

$$1 - Y = 1.95 \times 10^7 Y$$

$$Y = \frac{1}{1.95 \times 10^8}$$

$$= 5.13 \times 10^{-8}$$

จากสมการที่ 7.1 (หน้า 233)

ในเมื่อ X คือเศษส่วนของการถูกไทเทรตของสารตัวอย่าง  $\text{Fe}^{2+}$

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

จำนวนโมลของไทแทรนต์  $\text{Ce}^{4+}$  ที่เติมจะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของ  $[\text{Fe}^{3+}]$  ที่เกิดขึ้น  
 คูณกับปริมาตรของสารละลายทั้งหมด ณ จุดที่ไทเทรตแล้วจำนวนโมลของสารตัวอย่าง  
 เท่ากับจำนวนโมลของ  $[\text{Fe}^{3+}]$  ที่เกิดขึ้นรวมกับจำนวนโมลของ  $[\text{Fe}^{2+}]$  ที่เหลืออยู่คูณ  
 กับปริมาตรของสารละลายทั้งหมด ณ จุดที่ไทเทรตแล้ว  
 นั่นคือพิจารณาได้ว่า

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

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

$$= \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} + 1 \quad (14.21)$$

แทนค่าสมการที่ 14.20 ลงในสมการที่ (14.21)

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

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

$$X = 1 - Y$$

นั่นคือ  $X = 1 - 5.13 \times 10^{-8}$

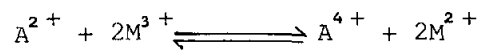
$$\text{ในเมื่อ } \% \quad \text{titration error} = (X - 1) \times 100$$

$$\begin{aligned} \% \quad \text{titration error} &= [(1 - 5.13 \times 10^{-8}) - 1] \times 100 \\ &= -5.13 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

สรุปได้ว่าความผิดพลาดของการไทเทรต  $\text{Fe}^{2+}$  ด้วย  $\text{Ce}^{4+}$  โดยใช้ 1, 10 พีแวนโทรสินเหล็ก (II) เป็นอินดิเคเตอร์ จะมีเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดเกิดขึ้นน้อยมากเพียง  $-5.13 \times 10^{-6} \%$  เท่านั้น ถ้าการไทเทรตสามารถสังเกตจุดยุติได้ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +1.06 โวลต์ พบว่าจะไม่มีความผิดพลาดของการไทเทรตเกิดขึ้นเลย (% titration error = 0)

## แบบฝึกหัดบทที่ 14

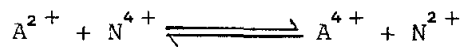
- 1) ปฏิกริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นในการไทเทรตคือ



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

ตอบ a)  $1 \times 10^{11}$ , b) +0.33 V

- 2) ในโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 1 จงคำนวณปฏิกริยา



เมื่อใช้ 0.10 M  $A^{2+}$  กับ 0.10 M  $N^{4+}$

- 3) a) จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกริยาในการไทเทรต



- เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของ  $B^{3+} - B^{2+}$  มีค่าเท่ากับ +1.07 โวลต์ ท่านคิดว่าการไทเทรตนี้เป็นไปได้หรือไม่ (คือสามารถทำการไทเทรตสารสองตัวนี้ได้หรือไม่)
- b) จงคำนวณหา มิลลิกรัม ของ  $Fe^{2+}$  ที่เหลืออยู่ที่จุดยุติเมื่อ 5.0 มิลลิโมลของ  $Fe^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วย 0.10 M  $B^{3+}$  โดยเติมให้มากเกินพอเพียง 1 หยด (0.05 ลบ.ซม.) และสารละลายสุดท้ายมีปริมาตร 100 ลบ.ซม.

ตอบ a)  $1 \times 10^5$ , No b) 0.8

- 4) 8.00 มิลลิโมลของ  $Fe^{2+}$  นำมาละลายเป็นสารละลาย 100 ลบ.ซม. แล้วถูกไทเทรตด้วย 0.10 M  $B^{4+}$  เมื่อ  $B^{4+} + 2e \rightleftharpoons B^{2+}$   $E^0 = +1.28$  V จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้า เมื่อเติมไทแทรนด์ไป

- a) 10.0 ลบ.ซม.  
 b) ที่จุดสมมูล  
 c) 60.0 ลบ.ซม.

- d) จงคำนวณหาอัตราส่วนของ  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  ที่จุดสมมูล
- e) จงคำนวณหา %  $\text{Fe}^{2+}$  ที่ไม่ถูกออกซิไดส์ที่จุดสมมูล
- 5) 3.00 มิลลิโมลของ  $\text{Fe}^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วย 0.025 M  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ปริมาตรสุดท้ายเป็น 100 ลบ.ซม. และความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ 1 M จงคำนวณหาจำนวนมิลลิกรัมของ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่เหลืออยู่เมื่อไทเทรตเกินจุดสมมูลไป 0.1 ลบ.ซม.

ตอบ  $1.0 \times 10^{-7}$

- 6) (13.15) จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของการไทเทรตสารละลายเมื่อเติมไทแทรนต์  $\text{KMnO}_4$  เข้มข้น 0.100 N ลงใน 25.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 N  $\text{SnSO}_4$  ในกรดซัลฟิวริก ดังต่อไปนี้ สมมติว่าปริมาตรแต่ละครั้งเป็น 100.0 ลบ.ซม. และความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ 1.0 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. |                 |

ตอบ b) 0.15, g) 1.50

- 7) ในโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 6 แต่เปลี่ยนคู่ของสารละลายเป็น 0.200 N  $\text{FeSO}_4$  ถูกไทเทรตด้วย 0.200 N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 8) a) จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไทแทรนต์ที่เหลืออยู่ในสารละลายที่ไม่ทำปฏิกิริยาในโจทย์ข้อ 6, a), b), c), d), e), f), g), h) และ i)
- 9) (13.16) ดังโจทย์ต่อไปนี้ สมมติว่า สารละลายที่ถูกไทเทรตมีความเข้มข้นเท่ากับไทแทรนต์ ซึ่งเท่ากับ 0.100 N และ  $\text{H}^+$  ที่อยู่ในสารละลายถูกบัฟเฟอร์ให้มีค่า = 1 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของสารละลายเมื่อไทเทรตไป 10, 20, 50, 90, 95, 99, 100, 101 105 และ 110% และสร้างกราฟระหว่างค่า E และเปอร์เซ็นต์ของการไทเทรต
- a)  $\text{V}^{2+}$  ไทเทรตกับ  $\text{Sn}^{4+}$  ให้  $\text{V}^{3+}$  กับ  $\text{Sn}^{2+}$
- b)  $\text{Fe}^{3+}$  ไทเทรตกับ  $\text{Ti}^{3+}$  ให้  $\text{Fe}^{2+}$  กับ  $\text{TiO}^{2+}$
- c)  $\text{Sn}^{2+}$  ไทเทรตกับ  $\text{MnO}_4^-$  (ในสารละลายกรด) ให้  $\text{Sn}^{4+}$  กับ  $\text{Mn}^{2+}$
- d)  $\text{Sn}^{2+}$  ไทเทรตกับ  $\text{Fe}^{3+}$  ให้  $\text{Sn}^{4+}$  กับ  $\text{Fe}^{2+}$
- e)  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ไทเทรตกับ  $\text{BrO}_3^-$  (ในสารละลายกรด) ให้  $\text{SO}_4^{2-}$  กับ  $\text{Br}^-$

- f)  $\text{HAsO}_2$  ไทเทรตกับ  $\text{Ce}^{4+}$  (ในสารละลายกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ให้  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  กับ  $\text{Ce}^{3+}$   
g)  $\text{H}_2\text{S}$  ไทเทรตกับ  $\text{Ce}^{4+}$  (ในสารละลายกรด  $\text{HCl}$ ) ให้  $\text{S}$  และ  $\text{Ce}^{3+}$   
h)  $\text{Ti}^{3+}$  ไทเทรตกับ  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (ในสารละลายกรด) ให้  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
- 10) จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต (titration error) ในการไทเทรต  $\text{Fe}^{3+}$  ด้วย  $\text{Sn}^{2+}$  เมื่อใช้ m-bromophenolindophenol ( $E^\circ_{\text{In}} = 0.25 \text{ V}$ ) เป็นอินดิเคเตอร์
- 11) จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตเมื่อใช้ diphenylamine sulfonic acid เป็นอินดิเคเตอร์ ของการไทเทรตต่อไปนี้
- a) 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.02 M  $\text{Fe}^{3+}$  ด้วย 0.01 M  $\text{Sn}^{2+}$   
b) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  ด้วย 0.10 M  $\text{Ce}^{4+}$   
c) 30.0 ลบ.ซม. ของ 0.05 M  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ด้วย 0.10 M  $\text{Sn}^{2+}$   
d) 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $\text{Fe}^{2+}$  ด้วย 0.10 M  $\text{Ce}^{4+}$   
e) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ด้วย 0.01 M  $\text{Ce}^{4+}$

สมมติว่าในสารละลายตลอดการไทเทรตมีความเข้มข้นของ  $\text{HCl} = 1.0 \text{ M}$