

บทที่ 16

การไทเทรตเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ (Titration Involves Reduction - Oxidation Reaction)

16. การไทเทรตเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์

16.1 บทนำ

สารละลายมาตรฐานมักจะใช้ตัวออกซิไดส์หรือตัวรีดิวส์ที่แรง ส่วนสารที่ต้องการนำมาไทเทรตหาปริมาณ ควรจะอยู่ในสภาวะออกซิเดชันเพียงอย่างเดียว และปฏิกิริยาจะต้องเกิดสมบูรณ์และเข้าสู่สภาวะสมดุล การคำนวณที่เกี่ยวกับปริมาณมวลสารสัมพันธ์ที่จะเกี่ยวข้องกับน้ำหนักสมมูลของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวส์ที่ถูกต้อง เพราะค่าเหล่านี้จะไม่คงที่ ซึ่งจะขึ้นกับเงื่อนไขของปฏิกิริยา ดังนั้นความสมบูรณ์ของปฏิกิริยารีดอกซ์จะขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยา จากหลักโดยทั่วไป nE_{cell} มากกว่า 0.5V จะใช้ทำปริมาณวิเคราะห์ได้ หรือ $E_{\text{แคโทด}} - E_{\text{แอโนด}} > 0.2V$

ลักษณะที่สำคัญของการไทเทรตเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์สรุปไว้ในเคอร์ฟของการไทเทรต (มีศักย์ไฟฟ้า เป็นฟังก์ชันของปริมาตร, V ของตัวไทเทรนต์) และการเลือกกริวดอกซ์อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมหรือได้มาจากการทดลอง โดยมีเครื่องมือวัดศักย์ไฟฟ้าด้วยเครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่เหมาะสม เช่น การใช้ pH meter หรือ plon meter และจุดยุติหาได้จากเคอร์ฟของการไทเทรต ในกรณีเฉพาะ เช่น การไทเทรตโดยใช้ $KMnO_4$ ไม่จำเป็นต้องใช้อินดิเคเตอร์ เพราะ $KMnO_4$ จะให้สีของสารละลายหลังจุดสมมูล ค่าการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ของอินดิเคเตอร์ต้องมีค่าใกล้เคียงกับศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่จุดสมมูล

ในการคำนวณเคอร์ฟของการไทเทรตจะใช้สมการเนิสส์

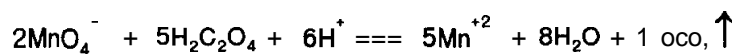
$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (16.1)$$

สำหรับการคำนวณค่า E เราสามารถใช้ คู่ควมรีดอกซ์ ของสารที่จะทำการไทเทรตเพื่อให้การคำนวณง่ายขึ้น เราจะใช้

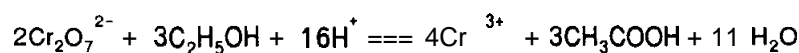
1. คู่ควมรีดอกซ์ของสารที่จะทำการไทเทรตก่อนจุดสมมูล
2. คู่ควมรีดอกซ์ของไทเทรนต์หลังจุดสมมูล
3. ค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบที่จุดสมมูลจะเป็นฟังก์ชันกึ่งของศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของ คู่ควมรีดอกซ์ของ ทั้งดิแอนรนต์และสารที่ถูกไทเทรต แต่ในบางกรณียังขึ้นอยู่กับ pH หรือความเข้มข้นของสารต่างๆ

16.2. ตัวอย่าง Oxidation- Reduction Titrations และสารมาตรฐาน

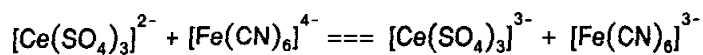
(1) การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับ Permanganate (MnO_4^-)



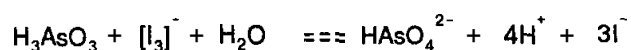
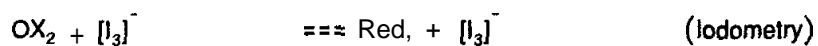
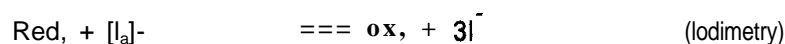
(2) การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับ Dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

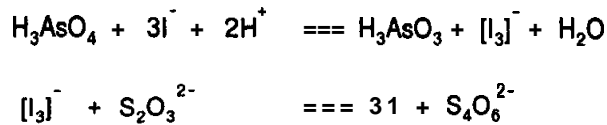


(3) การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับ Cerium (IV)



(4) การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับ Iodine : Iodimetry - Iodometry





ตารางที่ 16.1 สารมาตรฐานปฐมภูมิสำหรับรีเอเจนต์ที่เป็นสารรีดอกซ์

สารมาตรฐานปฐมภูมิ	รีเอเจนต์ที่ศึกษา	ปฏิกิริยาเคมี
As ₂ O ₃	KMnO ₄	$5\text{H}_3\text{AsO}_3 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
Na ₂ C ₂ O ₄	KMnO ₄	$5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
Fe	KMnO ₄	$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
Fe	Ce(SO ₄) ₂	$\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$
Fe	K ₂ Cr ₂ O ₇	$6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
K ₂ Cr ₂ O ₇	Na ₂ S ₂ O ₃	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + \text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
cu	Na ₂ S ₂ O ₃	$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI (s)} + \text{I}_2$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
As ₂ O ₃	I ₂	$\text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$

16.3. อินดิเคเตอร์ในปฏิกิริยารีดอกซ์

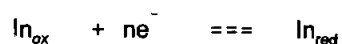
มีธาตุจำนวนมากที่มีค่าสภาวะออกซิเดชันได้หลายค่า การเลือกรีเอเจนต์และ อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม สำหรับการศึกษปฏิกิริยารีดอกซ์ เช่น

(1) อินดิเคเตอร์เฉพาะสาร

การเปลี่ยนสีอินดิเคเตอร์ ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารที่เป็นผลิตภัณฑ์ หรือสารที่เป็นตัวทำปฏิกิริยาสารใดสารหนึ่ง เช่น น้ำแอมโมเนียจะให้สีน้ำเงิน เมื่อมีไอโอดีนเกิดขึ้นในสารละลาย

(2) อินดิเคเตอร์รีดอกซ์

สารอินทรีย์หลายชนิดสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีเนื่องจากเกิดสารที่เป็นตัวออกซิไดซ์ และเกิดสารที่เป็นตัวรีดิวซ์ขึ้น



In_{ox} และ In_{red} ต้องมีสีที่แตกต่างกัน

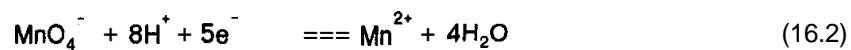
ตารางที่ 16.2 ตัวอย่างของอินดิเคเตอร์รีดอกซ์

อินดิเคเตอร์	สี	
	รูปออกซิไดส์	รูปรีดิวส์
Tris(2,2-bipyridine)ruthenium (II)	ฟ้าอ่อน	เหลือง
Tris-(1,10-phenanthroline) iron(II)	ฟ้าอ่อน	แดง
Diphenylaminesulfonic acid	ม่วงแดง	ไม่มีสี
Diphenylamine	ม่วง	ไม่มีสี
Methylene Blue	น้ำเงิน	ไม่มีสี
Indigotetrasulfonate	น้ำเงิน	ไม่มีสี
Phenosafranine	แดง	ไม่มีสี

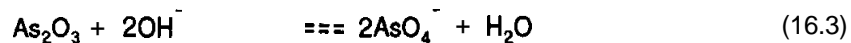
16.4. การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับ เปอร์มังกาเนต (MnO_4^-)

โปตัสเซียมเปอร์มังกาเนต หรือค่างทับทิม (KMnO_4) เป็นตัวออกซิไดส์ที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการไทเทรตหาปริมาณตัวรีดิวส์ เพราะว่าตัวมันเป็นออกซิไดส์อย่างแรงและในขณะที่เดียวกันก็เป็นอินดิเคเตอร์ด้วย ไอออน MnO_4^- สามารถถูกรีดิวส์เป็นผลิตภัณฑ์ได้หลายชนิด ขึ้นอยู่กับเงื่อนไข และโดยเฉพาะอย่างยิ่งสภาวะความเป็นกรดของสารละลาย

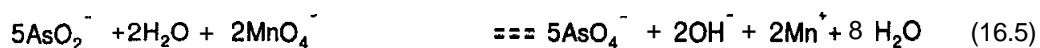
ครึ่งปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังนี้คือ



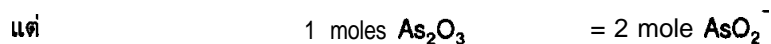
นิยมใช้ในการหาปริมาณของ arsenic (III) และ As_2O_3



ปฏิกิริยาทั้งหมดคือ



จากสมการ (16.5) จะได้ว่า



ตารางที่ 16.3. การประยุกต์การไทเทรตด้วยโปตัสเซียมเปอร์มังกาเนต

สารที่สนใจ	ครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน	หมายเหตุ
Fe	$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$	รีดิวส์ก่อนด้วย SnCl_2 และไทเทรตโดยตรงใน H_2SO_4
Mo	$2\text{Mo}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{HMo}_2\text{O}_6^+ + 11 \text{H}^+ + 6e$	รีดิวส์ก่อนด้วยโจนส์รีแอคเตอร์ เก็บใน Fe^{3+} มากเกินพอแล้ว ไทเทรตในรูป Fe^{2+}
Ti	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e$	รีดิวส์ก่อนด้วยโจนส์รีแอคเตอร์ เก็บใน Fe^{3+} มากเกินพอแล้ว ไทเทรตในรูป Fe^{2+}
U	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e$	รีดิวส์ก่อนด้วยโจนส์รีแอคเตอร์ ออกซิไดส์ด้วยอากาศ ไทเทรตใน $1 \text{M H}_2\text{SO}_4$
V	$\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e$	รีดิวส์ก่อนด้วย Bi รีดักเตอร์
As	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e$	ไทเทรตโดยตรง
Sb	$\text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SbO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e$	ไทเทรตโดยตรง
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{H}^+ + 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2e$	ไทเทรตโดยตรง
Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Co	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{H}^+ + 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2e$	ตกตะกอนเป็นโลหะออกซาเลต แล้วละลายใน H_2SO_4
HNO_3	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^-$	เติม KMnO_4 มากเกินพอแล้ว ไทเทรตย้อนกลับ
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}^+ + \text{O}_2(\text{g}) + 2e$	ไทเทรตโดยตรง
H_2S	$\text{S}^{2-} + 8\text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 8e^-$	เติม KMnO_4 ในต่างมากเกินพอแล้ว ไทเทรตย้อนกลับ

ตัวอย่างที่ 16.1

สารตัวอย่าง arsenic (III) oxide (MW= 197.84) หนัก 0.2033 กรัมต้องใช้ KMnO_4 จึงจะทำปฏิกิริยาพอดี
จงคำนวณความเข้มข้นเป็น M ของ KMnO_4

$$\begin{aligned} \text{จาก 5 moles As}_2\text{O}_3 &= 4 \text{ moles MnO}_4^- \\ \frac{0.2033}{197.84} \text{ mole As}_2\text{O}_3 &= \frac{4}{5} \times \frac{0.2033}{197.84} \text{ moles MnO}_4^- = 8.221 \times 10^{-4} \text{ mole} \end{aligned}$$

สารละลาย KMnO_4 44.02 mL มี KMnO_4 8.221×10^{-4} mole

$$\text{สารละลาย KMnO}_4 \text{ 1000.00 mL มี KMnO}_4 \text{ } 8.221 \times 10^{-4} \times \frac{1000.00}{44.02} = 0.01842\text{M}$$

ตัวอย่างที่ 16.2

จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของ โซเดียมออกซาเลต ถ้าใช้สารตัวอย่างหนัก 0.5028 กรัม ทำการ
ไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน KMnO_4 จำนวน 38.82 mL กำหนดให้ KMnO_4 1.000 mL ทำปฏิกิริยาพอ
ดีกับเหล็ก 11.17 mg [$\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$]

วิธีทำ ความเข้มข้นเป็น N ของสารละลาย KMnO_4 มีค่าเท่ากับ

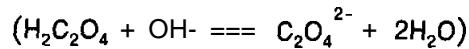
$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{11.17 \text{ mg}_{\text{Fe}} / \text{cm}^3}{55.85 \text{ mg}_{\text{Fe}} / \text{meq}} = 0.2000 \text{ meq/mL}$$

ดังนั้นเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของ โซเดียมออกซาเลต มีค่าเท่ากับ

$$\begin{aligned} \% \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= \frac{38.82 \text{ mL} \times 0.2000 \text{ meq / mL} \times (134.00 / 2) \text{ mg Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{meq}}{520.8 \text{ mg}} \times 100 \\ &= 99.9\% \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 16.3

สารตัวอย่างหนัก 2.9500 กรัม ประกอบด้วย anhydrous Sodium Oxalate hydrated Oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และสารเฉื่อย นำมาละลายในน้ำและเจือจางจนมีปริมาตรเป็น 100.0 mL (เรียกว่า สารละลาย A) นำสารละลาย A มา 25.00 mL ทำการไทเทรตกับสารละลาย 0.1020M NaOH จำนวน 25.00 mL



นำสารละลาย A มาอีก 25.00 mL ทำให้เป็นกรดแล้วทำการไทเทรตกับสารละลาย 0.1040M KMnO_4 จำนวน 49.42 mL จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ของ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ และ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ในสารตัวอย่าง

วิธีทำ

สมมติว่าในสารตัวอย่างประกอบด้วย $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y mmol
และประกอบด้วย $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ z mmol

เราจะได้ว่า

$$z \text{ mmol} \times 2 \text{ meq/mmol} \times \frac{25.00}{100.00} = 25.00 \text{ mL} \times 0.1080 \text{ meq / mL}$$

$$z = 5.400$$

และ

$$5.400 \text{ mmol} \times 2 \text{ meq/mmol} \times 25.00 = y \text{ mmol} \times 2 \text{ meq/mmol} \times 25.00$$

$$= 49.42 \text{ mL} \times 0.1040 \text{ meq / mL}$$

$$y = 4.879$$

ดังนั้น ในสารตัวอย่างประกอบด้วย

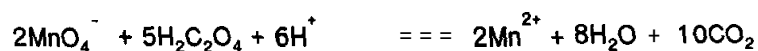
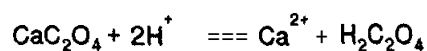
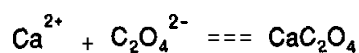
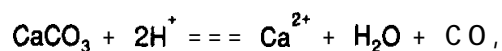
$$\frac{5.400 \text{ mmol} \times 126.07 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} / \text{mmol}}{2950.0 \text{ mg}} \times 100 = 23.08\% \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{4.879 \text{ mmol} \times 134.00 \text{ mg}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} / \text{mmol}}{2950.0 \text{ mg}} \times 100 = 22.16\% \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

ตัวอย่างที่ 16.4

สารละลายตัวอย่างแคลเซียมคาร์บอเนตหนัก 0.1922 กรัม ละลายในกรดไฮโดรคลอริก และตกตะกอนแคลเซียมในรูปสารประกอบ CaC_2O_4 ทำการกรองตะกอนที่ได้และละลายในกรดซัลฟูริกเจือจาง จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาทำการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน KMnO_4 จำนวน 36.42 mL (สารละลาย KMnO_4 จำนวน 39.12 mL จะสมมูลกับ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.2621 กรัม) โดยการทำให้แมลงค์ต้องใช้ KMnO_4 จำนวน 0.10 mL จงคำนวณ %Ca ในสารตัวอย่าง

วิธีทำ ในขณะที่ทำการวิเคราะห์ จะเกิดปฏิกิริยาต่อไปนี้



ให้ N เป็นความเข้มข้นเป็นนอร์มัลของสารละลาย KMnO_4 เราจะได้

$$\frac{262.1 \text{ mg}}{134.00 \text{ mg Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{meq}} = 39.12 \text{ mL} / \text{Nmeq} / \text{mL}$$

$$\text{N} = 0.1000 \text{ N}$$

ดังนั้น % Ca ในสารตัวอย่างมีค่าเท่ากับ

$$\% \text{Ca} = \frac{(36.42 - 0.10) \text{ mL} \times 0.1000 \text{ meq} / \text{mL} \times 20.04 \text{ mg}_{\text{Ca}} / \text{meq}}{192.2 \text{ mg}}$$

$$= 37.8$$

ตัวอย่างที่ 16.5

ตัวอย่างหินปูนประกอบด้วย CaO 33.00 % ทำการตกตะกอนแคลเซียมในรูปแคลเซียมออกซาเลต ละลายตะกอนที่ได้ในกรดซัลฟูริก แล้วทำการไทเทรตสารละลายที่ได้ด้วยสารละลายมาตรฐาน KMnO_4 และพบว่าสารตัวอย่างประกอบด้วย แคลเซียม 35.75% ถ้าหากว่าความผิดพลาดมีสาเหตุเนื่องมาจากการปนเปื้อนของ MgC_2O_4 ในตะกอน จงหาจำนวนมิลลิกรัมของ MgC_2O_4 ที่ตกตะกอนรวมออกมาในแต่ละกรัมของแคลเซียม

วิธีทำ

ให้ y เป็นจำนวนมิลลิกรัมของ MgC_2O_4 ที่ตกตะกอนรวมออกมาในแต่ละกรัมของแคลเซียม

$$\begin{aligned} \text{mmol C}_2\text{O}_4 \text{ ที่ตกตะกอน} / \text{g}_{\text{Ca}} &= \frac{1000.0 \text{ mg}_{\text{Ca}}}{40.08 \text{ mg}_{\text{Ca}} / \text{mmol C}_2\text{O}_4} + \frac{y \text{ mg}_{\text{Mg}}}{23.04 \text{ mg}_{\text{Mg}} / \text{mmol C}_2\text{O}_4} \\ &= 24.95 + 0.04115y \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้นเราจะได้

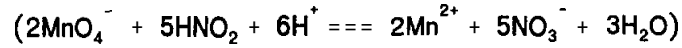
$$\frac{24.95 + 0.04115y}{24.95} = \frac{35.75}{33.00}$$

จากนั้นจะได้

$$y = 50.5 \text{ mg}_{\text{Mg}} / \text{g}_{\text{Ca}}$$

ตัวอย่างที่ 16.6

สารละลาย A จำนวน 50.00 mL ประกอบด้วย NaNO_2 และ NaNO_3 ทำให้เป็นกรดและไทเทรตด้วยสารละลาย 0.2500M KMnO_4 จำนวน 40.00 mL



นำสารละลาย A มาอีก 50.00 mL ทำการรีดิวส์ NO_2^- และ NO_3^- เป็น NH_3 , จากนั้นนำมาทำการไทเทรตกับสารละลาย HCl เข้มข้น 0.2500 M จำนวน 40.00 mL จงคำนวณปริมาณเป็นกรัมของ NaNO_2 และ NaNO_3 ในสารละลาย A 1 L

วิธีทำ

สมมติว่าในสารละลาย A ประกอบด้วย NaNO_2 y กรัม และ NaNO_3 z กรัม ในสารละลาย 1 L เราจะได้

$$\frac{(y \text{ g NaNO}_3 / \text{L})}{0.06900 \text{ g / mmol}} \times 2 \text{ meq / mmol} \times 0.5000 \text{ L} = 40.00 \text{ mL} \times 0.2500 \text{ meq / ml}$$

$$y = 6.900 \text{ g / L}$$

และ

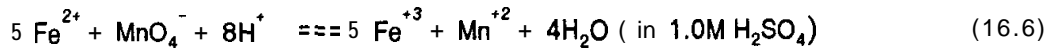
$$\left(\frac{6.900 \text{ g NaNO}_3 / \text{L}}{0.06900 \text{ g / mmol}} + \frac{z \text{ g NaNO}_2}{0.08499 \text{ g / mmol}} \right) \times 0.05000 \text{ L} = 40.00 \text{ mL} \times 0.2500 \text{ mmol / mL}$$

$$z = 8.499 \text{ g / L}$$

ตัวอย่างที่ 16.6

จงแสดงเคอร์ฟของการไทเทรต (Titration curve) และการคำนวณ ระหว่าง 50.00 mL ของ 0.0500N Fe (II) กับสารละลาย KMnO_4 (0.1000N) และสารละลายทั้งสองอยู่ใน 1.0 M H_2SO_4 (ไม่ต้องสนใจในการเปลี่ยนแปลง $[\text{H}^+]$)

ปฏิกิริยาของการไทเทรตคือ



$$\text{ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยานี้คือ } K = 10^{5[(1.51-0.074)/0.05916]} = 5 \times 10^{70}$$

1. ก่อนจุดสมมูล (เติม KMnO_4 10.0 mL)

ค่าต่างศักย์ของระบบก่อนจุดสมมูลคำนวณจาก $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

$$E = E_{\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E = 0.674 - 0.059 \log \frac{(50.00 \times 0.0500) - (10.00 \times 0.1000)}{50 + 10} + [\text{KMnO}_4]}{\frac{10 \times 0.100}{60} - [\text{KMnO}_4]}$$

$$= 0.674 - 0.059 \log 1.50 / 1.00 = 0.66\text{V}$$

2. ที่สมมูล (เติม KMnO_4 25.0 mL)

ค่าต่างศักย์ของระบบที่จุดสมมูลหาได้จากความสัมพันธ์

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (16.7)$$

และจากความสัมพันธ์

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \quad (16.8)$$

สมการที่ (16.8) x 5 และผลลัพธ์ที่ได้รวมกับสมการที่ (16.7) สุดท้ายผลลัพธ์คือ

$$6E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \quad (16.9)$$

โดยอัตราส่วนมวลสารสัมพันธ์จากสมการที่ (16.6) ที่จุดสมมูล เราจะได้

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} = \frac{5}{1} \rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 5 [\text{MnO}_4^-]$$

$$\text{และ} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 5 [\text{Mn}^{2+}]$$

แทนค่าในสมการ (16.9) เราจะได้

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^0}{6} - \frac{0.059}{6} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8} \quad (16.10)$$

ในสารละลายที่มี 1.0 M H_2SO_4 เราจะมี $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$ แทนค่าลงในสมการที่ (16.10) เราจะได้

$$E_{\text{eq}} = \frac{0.674 + (5 \times 1.51)}{6} - \frac{0.059}{6} \log \frac{1}{[1]^8} = -1.37 \text{ v}$$

ค่าศักย์ไฟฟ้า, E_{eq} ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ H^+ ไอออน

3. หลังจุดสมมูล (ยกตัวอย่างเช่นเติม KMnO_4 ลงไป 25.05 mL) เราจะได้

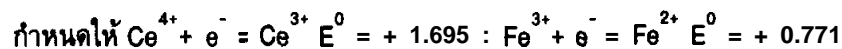
$$E = E^0_{\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}} - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

$$E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \frac{-\frac{(50.00 \times 0.500)}{8} - [\text{Fe}^{3+}]}{\frac{1}{3} \frac{25.05 \times 0.100 - 50.00 \times 0.05}{75.05} + [\text{Fe}^{2+}] \times (1)^8} = 1.48 \text{ V}$$

ตัวอย่างที่ 16.7

(n) จงเขียนเคอร์ฟของการไทเทรตระหว่างสารละลาย Fe(III) เข้มข้น 0.0500 N จำนวน 50.00 mL ด้วยสารละลาย Ce(IV) เข้มข้น 0.1000 N สารละลายทั้งสองอยู่ในสารละลาย H_2SO_4 เข้มข้น 1.0 M

(Y) จงคำนวณความเข้มข้นของไอออน Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} และ Ce^{4+} ที่จุดสมมูล



วิธีทำ

จากตารางค่า E^0 (ภาคผนวก C)

แสดงว่า $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ถูกรีดิวซ์ และ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ถูกออกซิไดส์



ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา ภายใต้เงื่อนไขที่ทำการทดลอง มีค่าเท่ากับ $K = 8.9 \times 10^{12}$

ดังนั้นปฏิกิริยาที่ (16.11) สามารถหาปริมาณได้

ในการไทเทรตของปฏิกิริยารีดอกซ์แบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงคือ

ช่วง	องค์ประกอบหลัก	การคำนวณ
1. ก่อนจุดสมมูล	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$	ใช้ครึ่งปฏิกิริยา Fe
2. ที่จุดสมมูล	$\text{Fe}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$	ใช้สมการจุดสมมูล
3. หลังจุดสมมูล	$\text{Fe}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+}$	ใช้ครึ่งปฏิกิริยา Ce

1. ถึงจุดสมมูล

ยกตัวอย่างเช่น หลังจากเติม Ce(IV) ลงไป 10.00 mL เราจะได้

$$\begin{aligned}
 E &= E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{0'} - 0.05910 \log \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} & (16.12) \\
 &= 0.674 - 0.05916 \log \frac{\frac{(50.00 \times 0.0500 - 10.00 \times 0.1000)}{60.00} + [\text{Ce}^{4+}]}{\frac{10.00 \times 0.1000}{60.00} [\text{Ce}^{4+}]} \\
 &= 0.674 - 0.05916 \log \frac{1.50}{1.00} = 0.66 \text{ V} \quad ([\text{Ce}^{4+}] \text{ น้อยมากไม่ต้องคำนึงถึง})
 \end{aligned}$$

2. ที่จุดสมมูล

ระบบอยู่ในสภาวะสมดุล จะได้ว่า $E_{\text{eq}} = E_{\text{ระบบ}} = E_{\text{เตรียม}} = E_{\text{เหล็ก}}$

ค่าความต่างศักย์, E_{eq} ที่จุดสมมูลจะหาได้จากความสัมพันธ์

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{0'} - 0.05910 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (16.13)$$

และยังสามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}^{0'} - 0.05910 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \quad (16.14)$$

รวมสมการ (2) และ (3) จะได้

$$2E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{0'} + E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}^{0'} - 0.05910 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]} \quad (16.15)$$

ที่จุดสมมูลเราจะได้ว่า

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

และจะได้ว่า

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \quad (16.16)$$

รวมสมการ (16.15) และ (16.16) จะได้

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{0'} + E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}^{0'}}{2} = \frac{0.674 + 1.44}{2} = 1.06 \text{V} \quad (16.17)$$

ที่จุดสมมูล ศักย์ไฟฟ้าจะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของไอออนเหล็กและซีเรียม

3. หลังจุดสมมูล

หลังจากเติมสารละลาย Ce(IV) ลงไป 25.05 mL เราจะได้

$$\begin{aligned}
 E &= E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}^0 = 0.05910 \log \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \\
 &= 1.44 - 0.05916 \log \frac{\frac{25.00 \times 0.1000}{75.05} - [\text{Fe}^{2+}]}{\frac{(25.05 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500)}{75.05} + [\text{Fe}^{2+}]} \\
 &= 1.44 - 0.05916 \log \frac{2.50}{0.005} = 1.28 \text{ V } ([\text{Fe}^{2+}] \text{ ตัดทิ้งได้})
 \end{aligned}$$

(b) วิธีทำ

$$\text{ที่จุดสมมูล เราจะได้ } C_{\text{Fe}} = \frac{50.00 \times 0.0500}{75.00} = 0.0333 \text{ M}$$

จากสมการที่ (16.11)

$$\text{ที่จุดสมมูลเราได้ว่า } [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] = 0.0333 = [\text{Fe}^{2+}] \approx 0.0333 \text{ M}$$

และจากความสัมพันธ์

$$E = 1.06 = 0.674 - 0.05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$\text{หรือ } \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 3.4 \times 10^{-7}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 3.4 \times 10^{-7} \times 0.0333 = 1.1 \times 10^{-5} = [\text{Ce}^{4+}]$$

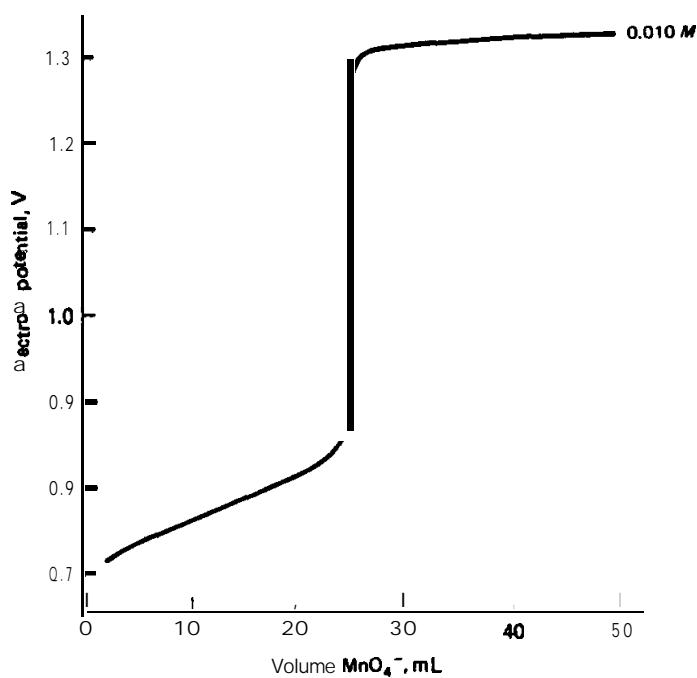
ข้อสังเกต

$[\text{Fe}^{2+}]$ มีค่าน้อยมากที่จุดสมมูล ดังนั้นสมการที่ (16.11) เป็นปริมาณวิเคราะห์ ผลเช่นเดียวกันจะหาได้จาก



ตารางที่ 16.2 ศักย์ไฟฟ้า (เทียบกับ SHE) ของการไทเทรตระหว่าง 0.0500 N Fe (II) จำนวน 50.0 mL ด้วย 0.1000 N KMnO_4

ปริมาตร ของ KMnO_4 (ml)	ศักย์ไฟฟ้า (V)
5.00	0.64
10.00	0.66
12.50	0.674
20.00	0.71
24.00	0.76
24.95	0.83
25.00	1.37
25.05	1.40
25.50	1.49
30.00	1.50
50.00	1.51



รูปที่ 16.1 เกรฟของการไทเทรตระหว่าง 0.0500 N Fe (II) จำนวน 50.0 mL ด้วย 0.1000 N KMnO_4

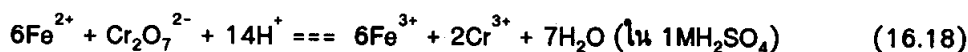
ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 16.2 และเคอร์ฟของการไทเทรตในรูปที่ 16.1 จากการเปรียบเทียบระหว่างเคอร์ฟทั้งสอง จะเห็นว่าเคอร์ฟของการไทเทรตมีสมมาตรสำหรับ Ce(IV) (เพราะว่าทั้งสองของครึ่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้องกับจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน) และไม่สมมาตรสำหรับ KMnO_4 (เพราะว่าทั้งสองของครึ่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้องกับจำนวนอิเล็กตรอนไม่เท่ากัน)



การเปลี่ยนแปลงของค่าความต่างศักย์ในช่วงจุดสมมูลจะกว้างสำหรับ KMnO_4 เพราะค่าคงที่สมดุลมีค่ามากคือ 5×10^{70} สำหรับปฏิกิริยาที่ (16.6) เปรียบเทียบกับ 8.9×10^{12} สำหรับปฏิกิริยาที่ (16.11)

ตัวอย่างที่ 16.8

จงคำนวณศักย์ไฟฟ้าของระบบที่จุดสมมูลสำหรับปฏิกิริยา



เพราะฉะนั้น จะมี $[\text{H}^+] = 1.0\text{M}$

วิธีทำ

จากปฏิกิริยาที่ (16.18) จะมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$7E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}} + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{H}^+]^{14}} \quad (16.19)$$

ที่จุดสมมูลเราจะได้ว่า $[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ และ $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$ แทนค่าลงในสมการ (16.19) ในขั้นตอนสุดท้ายเราจะได้

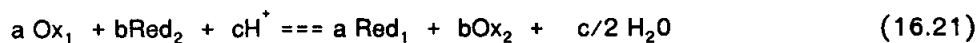
$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}}^0}{7} - \frac{0.059}{7} \log \frac{2[\text{Cr}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{H}^+]^{14}} \quad (16.20)$$

ค่า E_{eq} ไม่สามารถคำนวณได้จากสมการ (6.20) เพราะค่า $[Cr^{3+}]_{\text{eq}}$ ไม่ทราบ เว้นเสียแต่จะทราบความเข้มข้น $[Fe^{2+}]$ ตอนเริ่มต้น เราก็จะคำนวณ $[Cr^{3+}]_{\text{eq}}$ ได้

ข้อสังเกต

1. โดยทั่วไปแล้ว ถ้าอัตราส่วนระหว่างสองสภาวะออกซิเดชันของธาตุตัวเดียวกันในคู่ควบรีดอกซ์ในสารประกอบที่ถูกออกซิไดส์ หรือรีดิวส์ในปฏิกิริยาไม่ใช่ 1:1 (เช่น Cr^{3+} และ $Cr_2O_7^{2-}$) ค่าศักย์ไฟฟ้า, E_{eq} จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของธาตุนั้น เพราะฉะนั้น จะไม่สามารถคำนวณได้ ยกเว้นแต่จะทราบความเข้มข้นนั้นในกรณีของความเข้มข้นของไอออน Cr^{3+} ในสมการ (16.20) (กรณีคล้ายคลึงคือการใช้ $[I_3^-]$ เป็นตัวออกซิไดส์ ผลที่ได้คือ เกิดการรวมตัวเป็นสารประกอบ I_3^-) ในทางตรงกันข้าม เมื่ออัตราส่วนนี้เป็น 1:1 ดังตัวอย่างเมื่อใช้ Ce^{4+} และ MnO_4^- ซึ่งจะถูกรีดิวส์เป็น Cr^{3+} และ Mn^{2+} ตามลำดับ ค่าศักย์ไฟฟ้า, E_{eq} จะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นขององค์ประกอบเหล่านี้และสามารถคำนวณได้ ตามสมการ (16.17) และ (16.20)

2. โดยทั่วไป สำหรับปฏิกิริยา



เมื่ออัตราส่วนระหว่างสองสภาวะออกซิเดชันของธาตุตัวเดียวกันในคู่ควบรีดอกซ์เป็น 1:1 เราจะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$E_{\text{eq}} = \frac{bE_{\text{Ox}_1, \text{Red}_1}^{\circ} + aE_{\text{Ox}_2, \text{Red}_2}^{\circ}}{a+b} - \frac{0.05916}{a+b} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^c} \quad (16.22)$$

3. ใน redox titration ใดๆ เราสามารถจะทราบรูปร่างเคอร์ฟของการไทเทรต จากค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบ (E) ที่จุดต่างๆ 3 จุดในเคอร์ฟของการไทเทรตดังนี้คือ 50%, 100% (ที่จุดสมมูล), 200% นั่นคือจุดที่ตัวติแทรนต์เดิมลงไปมีค่า 50%, 100% และ 200% ตามลำดับ จากอัตราส่วนปริมาณมวลสารสัมพันธ์

(ปริมาณตัวติเตรนต์ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารที่ถูกไทเทรต) ค่าศักย์ไฟฟ้า $E_{50\%}$ มีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของสารที่ถูกไทเทรต ค่าศักย์ไฟฟ้า $E_{100\%}$ มีค่าเท่ากับ E_{eq} ซึ่งคำนวณได้ดังตัวอย่างข้างบน และ $E_{200\%}$ มีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของตัวติเตรนต์

16.5. ข้อผิดพลาดใน Redox Titration

ตัวอย่างที่ 16.9

สารละลาย Fe(II) เข้มข้น 0.0500N จำนวน 50.00 mL ทำการไทเทรตด้วยสารละลาย Ce(IV) เข้มข้น 0.1000N สารละลายทั้งสองอยู่ในสารละลาย H_2SO_4 เข้มข้น 1.0 M จงคำนวณความผิดพลาดของการไทเทรต ถ้าใช้เกลือโซเดียมของ diphenylamine sulfonic acid เป็นอินดิเคเตอร์ (การเปลี่ยนแปลงสีที่จุดกึ่งกลางที่ความต่างศักย์ 0.85 V)

วิธีทำ

ที่จุดยุติ เราจะได้ $E_{\text{en}} = 0.85 < 1.06 = E_{\text{eq}}$ (จากตัวอย่างที่ 16.6)

ดังนั้นจะมีความผิดพลาดเป็นลบ จะได้

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

$$0.85 = 0.674 - 0.05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

หรือ
$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 1.06 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1.06 \times 10^{-3} [\text{Fe}^{3+}]$$

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1.06 \times 10^{-3} [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}] + 1.06 \times 10^{-3} [\text{Fe}^{3+}]} = 1.06 \times 10^{-3}$$

ดังนั้นค่าความผิดพลาดของการไทเทรตมีค่าเท่ากับ $-1.06 \times 10^{-3} \times 100 = -0.11\%$

16.6. การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับไดโครเมต ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

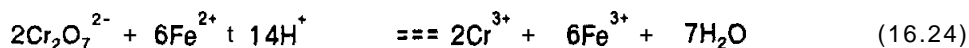
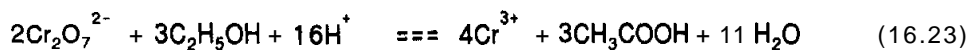
โปตัสเซียมไดโครเมต ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) มีขีดจำกัดในการใช้หาปริมาณโดยการวัดปริมาตรน้อยกว่า KMnO_4 เนื่องจากตัวมันเองไม่ใช่ตัวออกซิไดส์ที่แรง และเกิดปฏิกิริยาได้ค่อนข้างช้า และสีของมันเองไม่เข้มพอที่จะใช้เป็นอินดิเคเตอร์ได้ด้วยตัวมันเอง ถึงแม้จะมีขีดจำกัดเหล่านี้ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ จะมีการใช้มากกว่า KMnO_4 ในบางกรณี โดยเฉพาะอย่างยิ่งการวิเคราะห์ทางอินทรีย์เคมี เนื่องจากว่า $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ สามารถที่จะต้มให้เดือดได้โดยไม่เกิดการสลายตัว เพราะฉะนั้น จึงสามารถใช้ในการออกซิไดส์สารประกอบอินทรีย์ ซึ่งโดยมากจะเกี่ยวข้องกับการใช้ความร้อนเป็นเวลานานที่อุณหภูมิสูง

ตัวอย่างที่ 16.10

ตัวอย่าง cognac 5.00 mL ทำการเจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตรเป็น 500.00 mL (สารละลาย A) นำสารละลาย A มา 10.00 mL นำมากลั่นและเก็บเอทานอลไว้ในสารละลายกรดของ 0.1000 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ จำนวน 50.00 mL ซึ่งเอทานอลจะถูกออกซิไดส์เป็นกรดอะซิติก ปริมาณมากเกินไปของ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ส่วนที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยา ทำการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน Fe(II) เข้มข้น 0.1006 N จำนวน 16.24 mL จงคำนวณ % w/v ของเอทานอลในสารตัวอย่าง

วิธีทำ

ปฏิกิริยาต่อไปนี้จะเกิดขึ้นในระหว่างการวิเคราะห์



ดังนั้น % w/v ของเอทานอลในสารตัวอย่าง

$$= \frac{(50.00 \times 0.1000 - 16.24 \times 0.1006) \text{ meq } (0.04607 / 4) \text{ gC}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{ meq}}{5.00 \text{ mL}(10.00 / 500.0)} \times 100$$

$$= 38.77$$

ตัวอย่างที่ 16.11

จงคำนวณปริมาตรเป็นมิลลิลิตรของสารละลาย A ซึ่งประกอบด้วย $K_2Cr_2O_7$ 6.129 g/L ที่ควรจะต้องเติมลงไป
ในสารละลาย B 1000 mL ซึ่งประกอบด้วย $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 86.284 g/L เพื่อให้ได้สารละลาย
C ที่มีความเข้มข้นเป็นนอร์มัลของเหล็กที่เหลืออยู่เช่นเดียวกับความเข้มข้นเริ่มต้นของ $K_2Cr_2O_7$ ในสาร
ละลาย

วิธีทำ ความเข้มข้นเป็นนอร์มัลของสารละลาย A และ B มีค่าเท่ากับ

$$N_A = N_{K_2Cr_2O_7} = \frac{6.12 \text{ g } K_2Cr_2O_7 / L}{(294.19 / 6) \text{ g / eq}}$$

$$= 0.1250 \text{ eq/L}$$

$$N_B = N_{Fe(II)} = \frac{86.284 \text{ g } FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O / L}{392.14 \text{ g / eq}}$$

$$= 0.2200 \text{ eq/L}$$

สมมติว่า y mL ของสารละลาย A ควรจะต้องเติมลงใน 1000 mL ของสารละลาย B ผลที่ได้คือ บางส่วนของ Fe
(II) ถูกออกซิไดส์เป็น Fe(III) และ (1000+y) mL ของสารละลาย C ถูกผลิตขึ้น [ประกอบด้วย 0.1250
N Fe(II)] ดังนั้น meq ของ Fe(II) ที่ยังคงเหลืออยู่ในสารละลาย C ซึ่งมีค่าเท่ากับ meq ของ Fe(II) ในสาร
ละลาย B ซึ่งมีค่าน้อยกว่า meq ของ Cr(VI) ที่ทำปฏิกิริยาจากสารละลาย A นั่นคือ

$$(1000+y) \text{ mL} (0.1250 \text{ meq/mL}) = (1000 \times 0.2200 - 0.1250y) \text{ meq}$$

$$y = 380.0 \text{ mL ของสารละลาย A}$$

16.7. การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับ Cerium (IV)

สารละลายมาตรฐานของ Ce(IV) ได้รวมเอาข้อได้เปรียบของสารละลายมาตรฐาน KMnO_4 และ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

ดังนั้นจึงนำไปประยุกต์ใช้ได้มากกว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งการวิเคราะห์ระดับไมโคร

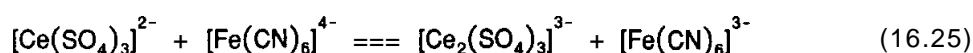
ตัวอย่างที่ 16.12

จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ ของ Potassium ferrocyanide, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ถ้าหากว่าสาร

ตัวอย่าง 1.6801 กรัม ต้องใช้สารละลาย Ce(IV) ในกรดจำนวน 39.63 mL กำหนดให้ สารละลาย As(III)

50.00 mL ซึ่งประกอบด้วย 4.848 กรัมของ As_2O_3 ต่อลิตร สมมูลกับ 49.06 mL ของสารละลาย Ce(IV)

วิธีทำ ปฏิกิริยาของการไทเทรตคือ



ความเข้มข้นเป็นนอร์มัลของสารละลาย As(III) มีค่าเท่ากับ

$$N_{\text{As(III)}} = \frac{4.848 \text{ g As}_2\text{O}_3 / \text{L}}{(197.84 / 4) \text{ g As}_2\text{O}_3 / \text{eq}} = 0.0980$$

ความเข้มข้นเป็นนอร์มัลของสารละลาย Ce(IV) มีค่าเท่ากับ

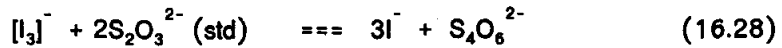
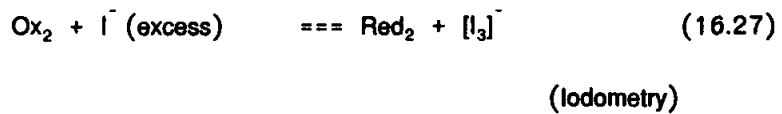
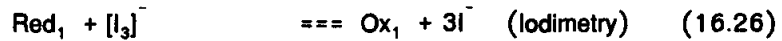
$$N_{\text{Ce(IV)}} = \frac{50.00 \text{ mL} \times 0.0980 \text{ meq} / \text{mL}}{49.06 \text{ mL}} = 0.0999$$

ดังนั้น % $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ในสารตัวอย่างมีค่าเท่ากับ

$$\begin{aligned} &= \frac{39.63 \text{ mL} \times 0.0999 \text{ meq} / \text{mL} \times 422.41 \text{ mg K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{meq}}{1680.1 \text{ mg}} \\ &= 99.5 \end{aligned}$$

16.8. Iodimetry-Iodometry

ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน E° ของคู่ $[I_3]^- - I^-$ มีค่าเท่ากับ $+0.533V$ ค่าของ E° นี้จะอยู่ตรงกลางของตารางแสดงค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน ซึ่งจะยอมให้ทำการหาปริมาณโดยตรงของตัวรีดิวซ์ด้วยสารละลายมาตรฐานไอโอดีน (iodimetry) และสามารถหาปริมาณโดยอ้อมของตัวออกซิไดซ์ โดยทำปฏิกิริยากับ I^- ที่มากเกินไปและทำการไทเทรตไอโอดีนที่เกิดขึ้น ซึ่งจะสมมูลกับตัวออกซิไดซ์ ด้วยสารละลายมาตรฐานที่เป็นตัวรีดิวซ์ โดยปกตินิยมใช้ $Na_2S_2O_3$ (iodometry) นั่นคือ



ตารางที่ 16.4. การประยุกต์การไทเทรตด้วยไอโอดีน

สารที่สนใจ	ปฏิกิริยาการแทนที่	หมายเหตุ
Ce	$2Ce^{4+} + 2I^- = 2Ce^{3+} + I_2$	ออกซิไดซ์เป็น Ce^{4+} ไทเทรตในกรด H_2SO_4
Mn	$2MnO_4^- + 10I^- + 8H^+ = 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$	ออกซิไดซ์ก่อนด้วย persulphate ไทเทรตใน $0.1 M HCl$
Cr	$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$	ออกซิไดซ์ก่อนด้วย $HClO_4$
IO_3^-	$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$	ไทเทรตใน $0.5 M HCl$
Fe	$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$	ไทเทรตในกรด
Cu	$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI(s) + I_2$	ไทเทรตใน NH_4HF Buffer ที่ pH 3
Cl_2	$Cl_2 + 2I^- = 2Cl^- + I_2$	ไทเทรตในกรดเจือจาง

ตารางที่ 16.4. การประยุกต์การไทเทรตด้วยไอโอดีน (ต่อ)

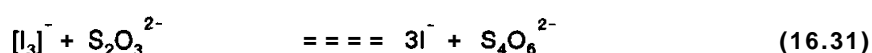
Br_2	$\text{Br}_2 + 2\text{I}^- = 2\text{Br}^- + \text{I}_2$	ไทเทรตในกรดเจือจาง
HOCl	$\text{HOCl} + 2\text{I}^- + \text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	ไทเทรตใน 0.5 M H_2SO_4
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	ไทเทรตใน 0.1 M H_2SO_4 มี Na_2MoO_4 เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา
HNO_2	$\text{HNO}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	เอา NO ออกโดยผ่านแก๊ส CO ,
O_3	$\text{O}_3 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{O}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	ผ่าน O , ในสารละลาย KI แล้วทำให้เป็นกรด ด้วย H_2SO_4

ตัวอย่างที่ 16.13

สารตัวอย่างหนัก 0.5258 กรัม ประกอบด้วย As_2O_3 และ As_2O_5 และสารเจือย นำมาละลายในสารละลาย NaOH จะรวมตัวเป็นสารประกอบ sod. arsenite และ sod. arsenate ปรับ pH ของสารละลายเป็น 8 และ As(III) ถูกออกซิไดส์เป็น As(IV) โดยการไทเทรตกับสารละลาย triiodide เข้มข้น 0.1002N จำนวน 26.33 mL จากนั้นทำให้สารละลายเป็นกรด และเติม KI มากเกินพอ ทำการไทเทรตไอโอดีนที่เกิดขึ้นด้วยสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เข้มข้น 0.1005N จำนวน 39.68 mL เพื่อหาปริมาณรวมของ As [ในรูป As(V)] จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ของ As_2O_3 , As_2O_5 และ As ในสารตัวอย่าง

วิธีทำ

ปฏิกิริยาต่อไปนี้เกิดขึ้นในระหว่างการวิเคราะห์



% As_2O_3 , As_2O_5 และ As ในสารตัวอย่าง มีค่าเท่ากับ

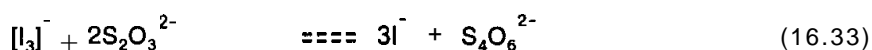
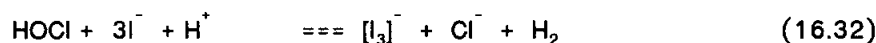
$$\begin{aligned} \% \text{As}_2\text{O}_3 &= \frac{26.33 \text{ mL} \times 0.1002 \text{ meq/mL} (197.84/4) \text{ mg}_{\text{As}_2\text{O}_3} / \text{meq}}{525.8 \text{ mg}} \times 100 \\ &= 24.82 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{As}_2\text{O}_5 &= \frac{(39.68 \times 0.1005 - 26.33 \times 0.1002) \text{ meq} (229.84/4) \text{ mg}_{\text{As}_2\text{O}_5} / \text{meq}}{525.8 \text{ mg}} \times 100 \\ &= 14.75 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{As} &= \frac{39.68 \text{ mL} \times 0.1005 \text{ meq/mL} (74.92/2) \text{ mg}_{\text{As}} / \text{meq}}{525.8 \text{ mg}} \times 100 \\ &= 28.41 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 16.14

ตัวอย่างผงกักสี (bleaching power) หนัก 0.5674 กรัม ประกอบด้วย $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ นำมาละลายน้ำ ทำให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นกรด แล้วเติม KI มากเกินพอ และทำการไทเทรตไอโอดีนที่เกิดขึ้นด้วยสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เข้มข้น 0.1052N จำนวน 36.26 mL จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ของแอกทีฟคลอรีนในสารตัวอย่าง
วิธีทำ ปฏิกิริยาต่อไปนี้จะเกิดขึ้นในระหว่างการวิเคราะห์

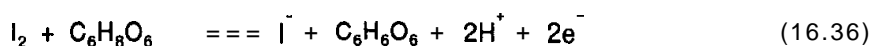


ดังนั้น เปอร์เซ็นต์ของแอกทีฟคลอรีนในสารตัวอย่าง

$$\begin{aligned} \% \text{Cl} &= \frac{36.26 \text{ mL} \times 0.1052 \text{ meq / mL} (35.45 / 2) \text{ mg}_{\text{Cl}} / \text{meq}}{567.4 \text{ mg}} \times 100 \\ &= 11.92 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 16.15

ในการใช้ I_2 ในการหาปริมาณวิตามิน C (ascorbic acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, MW = 176.13) ในเม็ดยา โดยเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ดังนี้



ทำการบดเม็ดวิตามิน C และละลายในน้ำกลั่น 25.00 mL นำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานไอโอดีนเข้มข้น 0.0221 M ซึ่งใช้ไป 25.20 mL จงคำนวณหามวลของวิตามิน C (mg) ในยาเม็ดนี้

จากปฏิกิริยา



$$\frac{25.20}{1000} \times 0.0221 \text{ mole } \text{I}_2 \quad \equiv \quad 5.57 \times 10^{-4} \text{ mole } \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$$

$$\text{เพราะฉะนั้นในยาเม็ดนี้มีวิตามิน C} = 5.57 \times 10^{-4} \times 176.13 \text{ g} = 98.0 \text{ mg}$$

16.9. การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับ Periodate (IO_4^-)

สมบัติเฉพาะตัวของ periodate คือจะให้ selective oxidative cleavage ของพันธะ c-c ในสารประกอบที่มี OH^- หรือ CO หรือ $-\text{NH}_2$ ของคาร์บอนอะตอมที่อยู่ติดกัน ซึ่งจะมีปริมาณมวลสารสัมพันธ์อย่างง่าย ๆ ซึ่งเป็นที่รู้จักกันโดยทั่วไปว่า “Malaprade reaction” ปฏิกิริยาเหล่านี้ส่วนใหญ่มักจะเกิดได้ช้า จึงนิยมใช้เทคนิคการไทเทรตย้อนกลับในการวิเคราะห์

ตัวอย่างที่ 16.16

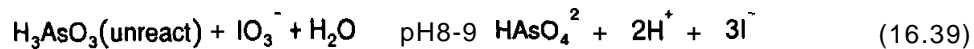
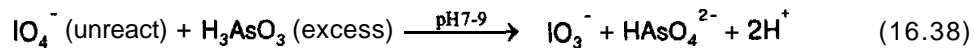
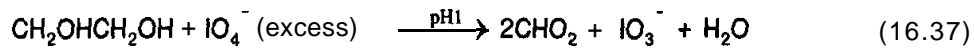
ในการหาปริมาณ ethylene glycol, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ ด้วย periodic acid โดยปฏิบัติดังต่อไปนี้ ทำการออกซิไดส์ ethylene glycol ด้วย periodic acid ที่มากเกินไปและทราบปริมาณที่แน่นอน ได้สารประกอบ formaldehyde ในขณะที่เดียวกัน periodate ions ถูกรีดิวซ์เป็น iodate ions ปริมาณที่มากเกินไปของกรด periodic ส่วนที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยา จะถูกรีดิวซ์เป็น กรด iodic ด้วยสารละลาย As(III) ที่มากเกินไปและทราบปริมาณที่แน่นอนในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่างอ่อน (pH 7-9) ปริมาณที่มากเกินไปที่เหลือจากปฏิกิริยาของ As(III) ทำการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานไอโอดีน จึงคำนวณจำนวนมิลลิกรัมของ ethylene glycol ที่มีในสารละลายตัวอย่าง 1 mL โดยอาศัยข้อมูลที่ได้จากการทดลองดังนี้

สารละลาย A จำนวน 10.00 mL ทำการเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเป็น 100.00 mL เรียกว่า สารละลาย B จากนั้นนำเอาสารละลาย B มา 10.00 mL เติมสารละลาย H_5IO_6 10.00 mL และสารละลาย As(III) จำนวน 25.00 mL ปริมาตรของสารละลายไอโอดีนเข้มข้น 0.1005N ที่ใช้มีดังนี้

40.32 mL สำหรับการไทเทรตของ ethylene glycol (volume s) 20.32 mL สำหรับแบลนด์ (volume b)

วิธีทำ

ปฏิกิริยาต่อไปนี้ เกิดขึ้นในระหว่างการวิเคราะห์



ปริมาณ ethylene glycol (mg/mL) ในสารละลาย A ในสารตัวอย่าง มีค่าเท่ากับ

$$\begin{aligned} &= (s-b)\text{mL}(\text{N}_{\text{I}_2} \text{ meq/mL})(62.07/2) \text{ mg}_{\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}} / \text{ meq} \\ &= (40.32-20.32) \text{ mL}(0.1005 \text{ meq/mL})(62.07/2) \text{ mg}_{\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}} / \text{ meq} \\ &= 62.4 \end{aligned}$$

16.10. การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับ Bromate (BrO_3^-)

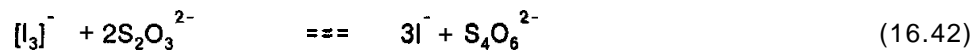
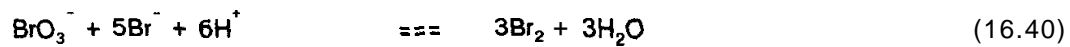
โบรมेटไอออน (Bromate ions , BrO_3^-) เป็นตัวออกซิไดส์อย่างแรงในสารละลายที่เป็นกรด ซึ่งตัวมันจะถูกรีดิวส์เป็น Br^- หรือ Br_2 สารละลายมาตรฐาน KBrO_3 มักจะมี KBr อยู่ด้วย จะถูกใช้ในการหาปริมาณสารอินทรีย์ โดยการ bromination ยกตัวอย่างเช่น phenol ซึ่งจะถูกเปลี่ยนเป็น tribromophenol ที่สำคัญเป็นพิเศษคือ การหาปริมาณโดยการวัดปริมาตรของ cations ซึ่งจะรวมตัวเป็นเกลือที่ไม่ละลายน้ำกับ 8-hydroxy quinoline ตัวอย่างเช่น Al^{3+} , Mg^{2+}

ตัวอย่างที่ 16.17

ยาแอสไพริน 10 เม็ด (acetylsalicylic acid, $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCOCH}_3$) หนัก 6.255 กรัม บดเป็นผงละเอียด
 ชั่งมา 0.1251 กรัม และทำการ bromination ด้วยสารละลาย KBrO_3 เข้มข้น 0.0400M จำนวน 20.00 mL
 ซึ่งจะมี KBr ปนอยู่ด้วย 75g/L. หลังจากการ bromination เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์แล้ว นำสารละลายที่ได้มาทำ
 ปฏิกิริยากับ KI มากเกินพอ และทำการไทเทรตไอโอดีนที่เกิดขึ้นด้วยสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เข้มข้น 0.1039
 N จำนวน 14.12 mL จงคำนวณหาปริมาณ Aspirin เป็นกรัมในยาแต่ละเม็ดโดยเฉลี่ย

วิธีทำ

ปฏิกิริยาต่อไปนี้ เกิดขึ้นในระหว่างการวิเคราะห์



ในยาที่บดแล้ว 0.1251 g 1 กรัมมีแอสไพริน

$$\left[(20.00\text{mL})(0.0400 \text{ mmol/mL})(6\text{meq/mmol}) - (14.12\text{mL})(0.1039 \text{ meq/mL}) \right] \times (0.1802/6) \\ \text{g}_{\text{aspirin}}/\text{meq}$$

$$= 0.1001 \text{ g}$$

$$\text{น้ำหนักเฉลี่ยของยาแต่ละเม็ดมีค่าเท่ากับ } 6.255/10 = 0.6255 \text{ กรัม}$$

$$\text{ดังนั้นน้ำหนักโดยเฉลี่ยยาแต่ละเม็ดมีแอสไพริน} = (0.6255/0.1251)(0.1001) = 0.5005 \text{ g}$$

คำถามเพิ่มเติมท้ายบท

16.1. ในการเทียบมาตรฐานสารละลาย KMnO_4 ต้อง $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ พบว่ามีค่าแอมลิตี 0.10005 N ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) เมื่อชั่งตัวอย่างแร่แมงกานีส 0.8875 g นำมาละลายและไทเทรต กับสารละลาย A จำนวน 35.87 mL (วิธีโวลฮาร์ด : $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{OH}^- = 5\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์แมงกานีสในสารตัวอย่าง

ตอบ 6.71 %

16.2. นำสารตัวอย่างแคลเซียมคาร์บอเนตหนัก 0.1914 g นำมาละลายในกรดไฮโดรคลอริกและแคลเซียมตกตะกอนอยู่ในรูป CaC_2O_4 นำตะกอนทั้งมวลละลายในสารละลายกรด H_2SO_4 เจือจางและทำการไทเทรตสารละลายที่ได้โดยใช้สารละลาย KMnO_4 36.50 mL และ KMnO_4 35.37 mL สมมูลกับ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.2383 g ในการทำแบลนค์เทียบพบว่าต้องใช้สารละลาย KMnO_4 0.08 mL จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์แคลเซียมออกไซด์ (CaO) ในตัวอย่าง

ตอบ 53.36 %

16.3. สารตัวอย่างแร่แมงกานีสหนัก 0.8700 g นำมาละลายและแมงกานีสถูกไทเทรตด้วยสารละลาย KMnO_4 จำนวน 46.65 mL ($2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow 5\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) พบว่าสารละลาย KMnO_4 จำนวน 42.68 mL สมมูลกับ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ จำนวน 0.2860 g จงคำนวณเปอร์เซ็นต์แมงกานีสในตัวอย่าง

ตอบ $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

16.4. แร่เหล็กชนิดหนึ่งประกอบด้วยเหล็กอยู่ในรูป FeO และ Fe_2O_3 นำตัวอย่างมาจำนวน 2.5000 g มาละลายใจกรดในบรรยากาศไนโตรเจน และไทเทรตสารละลายที่ได้ด้วยสารละลาย KMnO_4 เข้มข้น 0.1000 N จำนวน 29.08 mL นำตัวอย่างมาใหม่อีก 1.000 g ละลายในกรดและเติมสารละลาย SnCl_2 เพื่อที่จะรีดิวส์ Fe^{3+} เป็น Fe^{2+} (ปริมาณ Sn^{2+} ที่มากเกินไปถูกทำลายด้วย

Hg_2Cl_2) และไทเทรตสารละลายที่ได้ด้วย KMnO_4 จำนวน 31.98 mL (วิธี Zimmermann Reimhardt) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ Fe , FeO และ Fe_2O_3 ในตัวอย่าง

ตอบ Fe = 17.86 %; FeO = 8.36 %; Fe_2O_3 = 16.25 %

16.5. สารตัวอย่างแร่อาร์เซนิก จำนวน 0.1604 g นำมาละลายและตกตะกอนอาร์เซนิกในรูป As_2S_3 แล้วเติมสารละลาย KMnO_4 เข้มข้น 0.2000 N จำนวน 50.00 mL ($5 \text{As}_2\text{S}_3 + 28\text{MnO}_4^- + 54\text{H}^+ \rightleftharpoons 10\text{H}_3\text{AsO}_4 + 15\text{SO}_4^{2-} + 28\text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$) ปริมาณ KMnO_4 ที่มากเกินไปถูกไทเทรตด้วยสารละลาย FeSO_4 เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 18.24 mL จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์อาร์เซนิกในสารตัวอย่าง

ตอบ 27.28 %

16.6. ในการหาปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งทำโดยการไทเทรตด้วยสารละลาย KMnO_4 ($5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{O}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$)

n) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ H_2O_2 (W/V) ในตัวอย่าง โดยใช้ข้อมูลจากการทดลองดังต่อไปนี้ : นำสารตัวอย่างมา 10.00 mL แล้วเจือจางจนมีปริมาตรเป็น 100.0X mL (สารละลาย A) จากนั้นเติม 50 % H_2SO_4 จำนวน 5 mL ลงในสารละลาย A จำนวน 20.00 mL ทำการไทเทรตสารละลายที่ได้ด้วยสารละลาย KMnO_4 จำนวน 32.85 mL (สารละลาย KMnO_4 จำนวน 23.41 mL สมมูลกับ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1683 g) ในการเทียบแบบลงค์พบว่าใช้ KMnO_4 0.20 mL

ข) จงคำนวณหาปริมาณของแก๊สออกซิเจนที่ถูกผลิตขึ้นในระหว่างการไทเทรต

ตอบ n) 2.98 %

ข) $(32.85 - 0.20)\text{mL} \times 0.1073 \text{ mEq/ml} \times (22.4/2) \text{ ml O}_2/\text{mEq} = 39.2 \text{ ml O}_2$

16.7. สารละลายชนิดหนึ่งประกอบด้วย $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaHC_2O_4 และสารเฉื่อยหนัก 0.1790 g มาละลายในน้ำกลั่น ทำให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นกรดและไทเทรตด้วยสารละลาย KMnO_4 เข้มข้น 0.1250 N จำนวน 19.20 mL นำสารตัวอย่างมาอีกในปริมาณเป็น 2 เท่าของตอนแรก พบว่าต้องใช้สารละลาย NaOH เข้มข้น 0.0950 N จำนวน 12.00 mL เพื่อไทเทรต NaHC_2O_4 โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ และ NaHC_2O_4 ในตัวอย่าง

ตอบ $\text{NaHC}_2\text{O}_4 = 35.67 \%$; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 47.16 \%$

16.8. สารตัวอย่างชนิดหนึ่งประกอบด้วย BaC_2O_4 และ CaC_2O_4 หนัก 0.4800 g ต้องใช้ KMnO_4 เข้มข้น 0.1040 N จำนวน 49.50 mL ในการไทเทรต จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของเกลือแต่ละชนิดในตัวอย่าง

ตอบ $\text{BaC}_2\text{O}_4 = 72.54 \%$; $\text{CaC}_2\text{O}_4 = 27.46 \%$

16.9. นำสารตัวอย่างแร่เหล็ก 0.5697 g มาละลายและรีดิวส์ ทำการไทเทรตด้วยสารละลาย $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ซึ่งแต่ละมิลลิลิตรจะสมมูลกับ 1.000 % Fe ในแร่) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์และโมลาริตีของสารละลาย $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

ตอบ $N = 0.1020$, $M = 0.01700$

16.10. นำสารตัวอย่างที่มี $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 100% จำนวน 0.2157 g มาละลายในน้ำ เติม H_2SO_4 และ KI มากเกินพอลงไป ไอโอดีนที่ถูกปล่อยออกมาทำการไทเทรตด้วยสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เข้มข้น 0.1250 N จำนวน 35.20 mL จงหาน้ำหนักสมมูลของ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

ตอบ 49.02 g/eq

16.11. นำสารตัวอย่างของไมโครไมต์หนัก 0.2683 g มาหลอมกับโซเดียมเปอร์ออกไซด์ หลังจากทำลายปริมาณที่มากเกินไปของ Na_2O_2 สกัดสารต่ำค้างจากการหลอมด้วยน้ำ ทำสารละลายที่ได้ให้เป็นกรด และเติมสารละลาย Fe^{2+} เข้มข้น 0.1022 N จำนวน 50.00 mL ลงไป หลังจากรีดักชันของ Cr(VI) เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ปริมาณของ Fe^{2+} ที่มากเกินไปไทเทรตด้วยสารละลาย $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ เข้มข้น 0.0999 N จำนวน 18.04 mL จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของโครเมียมในตัวอย่าง

ตอบ 21.37 %

16.12. สารละลายของ Fe^{2+} เข้มข้น 0.1600 N จำนวน 50.00 mL ทำการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน Ce(IV) ทั้งสองสารละลายอยู่ใน H_2SO_4 1.0 M (สมมติว่าค่าแอกติวิตีเท่ากับความเข้มข้น) จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบเมื่อเทียบกับขั้วไฮโดรเจนมาตรฐาน หลังจากเติม Ce(IV) ลงไปดังนี้

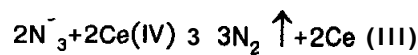
ก) 3.20 mmol ข) 8.00 mmol ค) 16.00 mmol

ตอบ n) +0.664 V ข) 1.06 V fl) 1.44 v

16.13. สารตัวอย่างที่มีสารประกอบ Ce(IV) บริสุทธิ์ 99.0 % จำนวน 1.9 16g ทำการไทเทรตด้วยสารละลาย Fe^{2+} เข้มข้น 0.1000 N จำนวน 30.00 mL จงหาน้ำหนักสมมูลของสารประกอบ Ce(IV)

m u 632.5 g/eq

16.14. สารตัวอย่างหนัก 0.2150 g ประกอบด้วยโซเดียมเอไซด์ (NaN_3) และสารเฉื่อย ต้องใช้สารละลาย Ce(IV) เข้มข้น 0.1064 N จำนวน 24.25 mL เพื่อทำการออกซิไดส์ N^- , ในตัวอย่าง



% NaN_3 เท่ากับเท่าไร

ตอบ 78.0 %

16.15. นำสารละลาย Sn^{2+} เข้มข้น 0.1000 N จำนวน 50.00 mL มาไทเทรตด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมตรีด้วยสารละลาย (I_3^-) เข้มข้น 0.1000 N จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วขั้วออก (เฉื่อย) เช่น Pt เทียบกับขั้วไฮโดรเจนมาตรฐาน หลังจากเติมสารละลาย (I_3^-) ลงไปดังนี้

ก) 49.50 mL ข) 50.00 mL ค) 50.50 mL

ตอบ n) +0.209 V ข) +0.369 v ค) +0.529 v

16.16. สารตัวอย่างยาฆ่าแมลงซึ่งประกอบด้วย แคลเซียมอาร์เซเนต หนัก 0.9703 g ละลายในกรดแล้วเติม KI ลงไปมากเกินพอ แล้วทำการไทเทรตไอโอดีนที่ถูกปล่อยออกมาด้วยสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ จำนวน 31.14 mL (แต่ละมิลลิลิตรของ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ จะสมมูลกับ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1.678 mg) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ในตัวอย่าง

ตอบ 10.93 %

16.17. ในสารตัวอย่างหนัก 0.5700 g ประกอบด้วย KI และ KBr เท่านั้น นำมาเติม $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ และกรดจำนวนมากเกินพอ โบรมีนและไอโอดีนที่เกิดขึ้นจะถูกกลั่นลงในสารละลายโพตัสเซียมไอโอดีนมากเกินพอ ปริมาณไอโอดีนที่ถูกปล่อยออกมาทั้งหมดถูกไทเทรตด้วยสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เข้มข้น 0.1000 N จำนวน 40.00 mL จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ไอโอดีนในตัวอย่าง

ตอบ 44.51 %

16.18. ในเทคนิค iodometric titration ของสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ As_2O_3 หนัก 0.2418 g ปรากฏว่าใช้สารละลายไอโอดีนไป 43.70 mL ในการไทเทรตสารตัวอย่างของ As_2O_3 ที่ไม่บริสุทธิ์จำนวน 0.2084 g โดยใช้สารละลายไอโอดีนเดียวกัน ปรากฏว่าใช้ไป 36.09 mL จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของตัวอย่าง

ตอบ 95.67 %

16.19. สารตัวอย่างชนิดหนึ่งหนัก 0.9400 g ประกอบด้วย NaAsO_2 และสารเฉื่อยไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานไอโอดีนจำนวน 29.38 mL (สารละลายไอโอดีน 35.45 mL สมมูลกับ As_2O_3 0.1767 g) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ NaAsO_2 ในตัวอย่าง

ตอบ 20.46 %

16.20. เมื่อเติม KI มากเกินพอลงไปในการละลายกรด XeO_3 ที่มีปริมาตร 25.00 mL ซึ่งจะมี I_2 ถูกปล่อยออกมาในระหว่างการรีดิวซ์ XeO_3 เป็น Xe ซึ่งถูกไทเทรตด้วยสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เข้มข้น 0.0341 N จำนวน 44.00 mL จงคำนวณหาโมลาริตีของสารละลาย XeO_3

ตอบ 0.01000 mmol/mL

16.21. สารละลาย A จำนวน 25.00 mL ประกอบด้วยไอออน IO_4^- และ IO_3^- ถูกบัฟเฟอร์จนมี pH=8 เติม KI มากเกินพอ ซึ่ง IO_4^- จะถูกรีดิวส์เป็น IO_3^- และไอโอดีนที่ถูกปล่อยออกมาถูกไทเทรตด้วย สารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เข้มข้น 0.1000 N จำนวน 40.00 mL นำสารละลาย A มาอีก 5.00 mL ทำให้มีฤทธิ์เป็นกรด (pH=1) เติม KI มากเกินพอ ทั้ง IO_4^- และ IO_3^- ถูกรีดิวส์เป็น I_2 ซึ่งถูกไทเทรตด้วย สารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ จำนวน 47.00 mL จงคำนวณหาโมลาริตีของ IO_3^- ในสารละลาย A

ตอบ 0.0500 mmol / mL

16.22. สารละลายตัวอย่างหนัก 0.4831 g ประกอบด้วย ethylene glycol, ethanalamine และน้ำ ทำการเจือจางด้วยน้ำ จนมีปริมาตรเป็น 100.00 mL (สารละลาย A) นำสารละลาย A มา 50.00 mL ไทเทรตด้วยสารละลาย HCl เข้มข้น 0.1007 N จำนวน 20.25 mL นำสารละลาย A หลังจากปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ปรับ pH ของสารละลายให้มีค่า 7 โดยใช้ NaHCO_3 เติม KI มากเกินพอและไอโอดีนที่เกิดขึ้น ทำการไทเทรตด้วยสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เข้มข้น 0.0983 N จำนวน 15.47 mL การทำแบลนด์พบว่าต้องใช้สารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ จำนวน 20.74 mL จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ขององค์ประกอบในสารตัวอย่าง

ตอบ ประกอบด้วย ethylene glycol = 42.47 %, ethanalamine = 53.08 %, และน้ำ 4.45 %

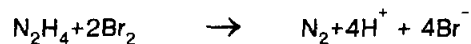
16.23. นำสารตัวอย่างฟีนอลหนัก 0.0550 g มาละลายในน้ำ และทำปฏิกิริยากับสารละลาย KBrO_3 เข้มข้น 0.0500 M จำนวน 20.00 mL ซึ่งมี KBr อยู่ 75 g/L หลังจากเกิดปฏิกิริยาการเติมโบรมีนสมบูรณ์ นำสารละลายที่เติม KI มากเกินแล้วทำการไทเทรตไอโอดีน ที่ถูกปล่อยออกมาด้วยสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เข้มข้น 0.1012 N จำนวน 27.15 mL จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของฟีนอลในตัวอย่าง

ตอบ 92.8 %

16.24. ในการไทเทรตด้วยสารละลายโปตัสเซียมโบรเมต ซึ่งมี Br_2 เป็นสารมัธยัสต์ มีความเป็นไปได้ที่จะเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของโบรมีน $E_{\text{Br}_2, \text{Br}^-}$ โดยการเติม Hg^{2+} ไอออน ซึ่งสามารถรวมตัวเป็นสารเชิงซ้อนกับ Br^- ไอออนได้เสถียรมาก จากการเติม Hg^{2+} ไอออน $E_{\text{Br}_2, \text{Br}^-}$ จะเพิ่มขึ้นเป็น 0.4732 V จงคำนวณการลดลงของ (Br^-)

ตอบ $[\text{Br}^-]$ ลดลงด้วยปัจจัย 9.97×10^7

16.25. ไฮดราซีนถูกออกซิไดส์โดยใช้โบรมีนกลายเป็นแก๊สไนโตรเจน



โบรมีนผลิตได้จากปฏิกิริยาระหว่างโปตัสเซียมโบรเมตกับ Br^- ไอออนที่มากเกินไป

($\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$) ถ้าหากว่าต้องใช้ KBrO_3 เข้มข้น 0.1008 M จำนวน 10.55 mL ในการออกซิไดส์ไฮดราซีนในตัวอย่าง 25.00 mL จงคำนวณหาปริมาณไฮดราซีนในตัวอย่าง ในหน่วย g/L

ตอบ 2.045

16.26. จงคำนวณหาปริมาตรของสารละลาย KBrO_3 เข้มข้น 0.0500 M ที่ต้องการใช้ในเตรียมโบรมีนที่เพียงพอที่จะทำปฏิกิริยากับ Magnesium 8-hydroxyquinolate ที่ได้มาจากแมกนีเซียม 0.03000 g

ตอบ 32.9 mL

16.27. ในแต่ละครึ่งเซลล์ของแกลวานิกเซลล์ประกอบด้วยขั้วแพทินัมจุ่มอยู่ในสารละลาย 0.0100 M Ce^{3+} 100.0 mL - 0.100 M Ce^{4+} เติมสารละลายของตัวรีดิวซ์ลงในด้านหนึ่ง ซึ่งทำให้ค่าแรงเคลื่อนของเซลล์เปลี่ยนจาก 0.0000 เป็น 0.1083 V จงคำนวณหาออร์แมลิตีของสารรีดิวซ์ที่เติมลงไป

ตอบ $N = 0.971 \text{ meq/mL}$
