

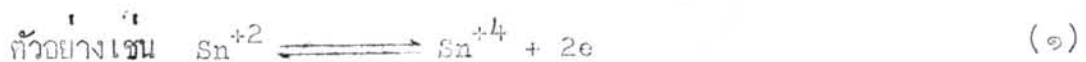
### III ความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับการวัดปริมาณความโมลโคโรกของน้ำแบบมีไอต์

#### ก. ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox-reaction)

ปฏิกิริยาเคมีแบบปริมาตรวิเคราะห์ (Volumetric Analysis) นั้น ได้แก่ ปฏิกิริยากรด-ด่าง (Acid-Base Reaction) ปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงของตะกอน (Precipitation Reaction) ปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบเชิงซ้อน (Complex-Formation Reaction) และปฏิกิริยารีดอกซ์ (Oxidation-Reduction Reaction) ปรากฏว่าปฏิกิริยารีดอกซ์นี้มีมากที่สุด เหตุทั้งนี้ เป็นเพราะสารแต่ละชนิดมีระดับของออกซิเดชัน (Oxidation State) ได้หลายค่า จึงทำให้ปฏิกิริยารีดอกซ์มีได้มากมาย

ปฏิกิริยารีดอกซ์จะประกอบด้วยปฏิกิริยาเคมี ๒ ประเภท เกิดขึ้นพร้อมกัน คือ

ประเภทที่ ๑ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Electron donor reaction) คือปฏิกิริยาที่ตะกอน, โมเลกุลหรือไอออนสูญเสียอิเล็กตรอน (Reductant) เป็นการเพิ่มประจุบวกให้กับสารนั้น กลายเป็นสารที่มีความสามารถในการรับอิเล็กตรอน (Oxidant)



ประเภทที่ ๒ ปฏิกิริยารีดักชัน (Electron acceptor reaction) คือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกลับกันกับปฏิกิริยาแรก นั่นคือสารที่มีความสามารถในการรับอิเล็กตรอน (Oxidant) จะรับอิเล็กตรอน กลายเป็นสารที่มีความสามารถในการให้อิเล็กตรอน (Reductant) เป็นการลดประจุบวกกับสารนั้น ตัวอย่างเช่น



ปฏิกิริยาของสมการ (๑) และ (๒) เป็นครึ่งหนึ่งของปฏิกิริยารวม (Half-reaction) ซึ่งในปฏิกิริยาเคมีจริง ๆ ปฏิกิริยาทั้งสองจะต้องเกิดขึ้นพร้อมกัน เพื่อให้ไอเล็กตรอนที่เกิดขึ้นขมกไป เพราะอิเล็กตรอนจะอยู่เป็นอิสระไม่ได้



เป็น (๑) + (๒) = (๓) เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox-Reaction) สารปกติธรรมดา โดยทั่วไปที่ใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์เห็นได้แก่ โปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนต ( $\text{KMnO}_4$ ), โปแตสเซียมไดโครเมต ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), คลอรีน ( $\text{Cl}_2$ ), โซเดียมไฮโอซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) กรดออกซาลิก ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) และโปแตสเซียมไอโอไดด์ ( $\text{KI}$ ) เป็นต้น

จะเห็นว่าปฏิกิริยารีดอกซ์จะมีการเปลี่ยนแปลงทางค่านไฟฟ้าเกิดขึ้นด้วย นั่นคือเราต้องนำความรู้ทางค่านไฟฟ้าเข้ามาช่วยในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาเคมี (Electro - Chemical) ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีก็คือการเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาเคมีสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าขึ้นได้ เพราะฉะนั้นถ้าเราต่อวงจรไฟฟ้าระหว่างปฏิกิริยาออกซิเดชันเข้ากับปฏิกิริยารีดักชันแล้วจะเกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าโดยปฏิกิริยาเคมีทั้งสองได้ ซึ่งไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันก็คือขั้วลบ (Anode) และขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันก็คือขั้วบวก (Cathode) การไหลของกระแสไฟฟ้านี้เกิดจากความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วทั้งสอง ซึ่งในปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารและสถานะต่างกันจะให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างกันตามไปด้วย

ในปฏิกิริยารีดอกซ์ มีความยุ่งยากสลับซับซ้อน ยกแก่การทราบกลไกและเกิดการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาเคมีนั้นต่างจากปฏิกิริยากรด่าง ซึ่งชี้ชัดลงไปได้ เช่น กรดแก่ หรือกรดอ่อน เป็นต้น และกลไกของปฏิกิริยาเคมีก็คงที่แน่นอน ซึ่งในปฏิกิริยารีดอกซ์นี้ เราไม่สามารถกำหนดได้ว่าสารนั้นมีกำลังการออกซิไดซ์ (Oxidizing power) ได้สูงเพียงใดด้วย และสารตัวใดตัวหนึ่งอาจเป็นได้ทั้งสารที่สามารถให้และรับอิเล็กตรอน แต่เราจะพิจารณาความสามารถที่สูงกว่าสารอื่น (Strength) ของสารนั้นในปฏิกิริยาที่กำหนดค่าเป็นอยู่ โดยดูจากว่าสารใดเกิดสารอะไรทำปฏิกิริยาเคมีกับสารอะไร และในสถานะใดด้วย ซึ่งจะทราบได้โดยตรงจากค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของสารที่นำมาทำปฏิกิริยากัน ดังยกตัวอย่างไว้ในตารางที่ III - 1

สารที่อยู่ตอนบน ๆ ของตารางนี้จะมีกำลังของการออกซิไดซ์สูง (High Oxidizing

ตารางที่ III-๑

แสดงค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ ๒๕ °C จาก Vogel (1961)

ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Half Reaction)	ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า, E <sup>0</sup> (โวลต์)
$S_2O_8^{2-} + e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+ 2.01
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+ 1.69
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1.52
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1.33
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1.23
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1.23
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	+ 1.20
$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+ 1.07
$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO + H_2O$	+ 1.00
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+ 0.96
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0.77
$BrO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Br^- + 2OH^-$	+ 0.76
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons Br^- + 6OH^-$	+ 0.61
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+ 0.60

Increasing Strength of Oxidizing Agent ↑

ตารางที่ III-๑ (ต่อ)

ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Half Reaction)	ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า, E (โวลต์)
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+ 0.54
$IO^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons I^- + 2 OH^-$	+ 0.49
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	+ 0.36
$IO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons I^- + 6 OH^-$	+ 0.26
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+ 0.15
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0.00
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.26
$Fe(OH)_3 + e \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^-$	-0.56
$AsO_4^{3-} + 3 H_2O + 2 e \rightleftharpoons H_2AsO_3^- + 4OH^-$	-0.67

Power) และจะลดต่ำลงมาเรื่อย ๆ ตามลำดับของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานในขณะเดียวกันกำลังของการรีดิวซ์ (Reducing power) จะเปลี่ยนแปลงในทิศตรงข้าม กล่าวคือจะสูงขึ้นเรื่อย ๆ ตรงข้ามกับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน เพราะฉะนั้นโปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟต ( $S_2O_8^{2-} + e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$ ,  $E^\circ = + 2.01$ ) จะมีกำลังของการออกซิไดส์สูงกว่าสารอื่น ๆ ทำให้การหาค่ารีดักต์โดยรีดิวซ์สารนี้ให้ออกซิเจนจึงทำได้สูงกว่าสารอื่น หากดูจากตารางแล้วการหาค่ารีดักต์โดยโปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนต ( $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ ,  $E^\circ = 1.52$ ) ซึ่งมีกำลังของการออกซิไดส์สูงกว่าโปแตสเซียมไดโครเมต ( $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons Cr^{3+} + 7H_2O$ ,  $E^\circ = 1.33$ ) การจะให้ค่ารีดักต์สูงกว่า แท้จริง ๆ เหตุการณ์กลับตรงกันข้าม เหตุทั้งนี้เป็นเพราะปฏิกิริยาที่รีดิวซ์โปแตสเซียมไดโครเมตเป็นสารเคมีที่ให้ออกซิเจนนั้นมีซิลเวอร์ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในขณะที่อีกปฏิกิริยาหนึ่งมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตลอดไรก็ตามจะถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยโปแตสเซียมไดโครเมต แต่เหตุการณ์กลับตรงข้าม เพราะในปฏิกิริยาเคมีดังกล่าวนี้มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้วย ความสามารถของสารหนึ่งจะสูงกว่าอีกสารหนึ่งได้จึงต้องพิจารณาถึงความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของสารทั้งสองมาเปรียบเทียบกัน นอกจากนี้ในตารางที่ III-๑ จะเห็นว่าสารชนิดเดียวกันสามารถให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไม่เท่ากันได้

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O, E^\circ = + 1.52$$

$$MnO_4^- + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-, E^\circ = + 0.60$$

เนื่องจากในปฏิกิริยาแรก โปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนตอยู่ในสารละลายที่เป็นกรด ในปฏิกิริยาหลังโปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนตนั้นอยู่ในสารละลายที่เป็นกลาง ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจึงต่างกันไป แสดงให้เห็นว่าสารที่อยู่ในสภาวะที่ต่างกัน ความสามารถของสารเกี่ยวกับกำลังของการออกซิไดส์จะเปลี่ยนแปลงได้

ความรู้จากเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics) เข้ามาเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีได้จากสมการของ Gibbs ดังนี้

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (4)$$

$\Delta F$  = พลังงานประจำตัว (Free energy)

$\Delta H$  = ความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of reaction)

$\Delta T$  = อุณหภูมิ (Absolute temperature)

$\Delta S$  = ความไม่เป็นระเบียบของปฏิกิริยา (disordered of reaction)

ถ้า  $\Delta F$  มีค่าเป็น - จะเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นได้โดยตัวเอง (Spontaneous Reaction)

$\Delta F$  มีค่าเป็น + จะเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นไม่ได้โดยตัวเอง (Nonspontaneous Reaction)

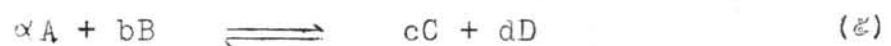
$\Delta F$  มีค่าเป็น 0 ปฏิกิริยาอยู่ในสมดุล (Equilibrium)

ดังนั้น สารที่ทราบสูตรเคมีแน่นอนที่นำมาใช้วิเคราะห์หาจุดกำหนดของวิธีแบบเปิดจะมีพลังงานอิสระ (Free Energy of Formation) <sup>อิสระ</sup> กิ่งนี้คือ

	$\Delta F$ (Kcal/mole)
๑. $\Delta F$ ของกรดฟทาลิก (Pthalic acid)	= -2476.93*
๒. $\Delta F$ ของกลูโคส (D-Glucose)	= -217.02
๓. $\Delta F$ ของกรดกลูตามิก (Glutamic acid)	= -170.40
๔. $\Delta F$ ของแอลกอฮอล์ (Ethanol)	= -41.77

ซึ่งแสดงให้เห็นว่า โอกาสที่กรดฟทาลิกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงย่อมมีค่ามากกว่าสารอื่นตามลำดับ

ปฏิกิริยาเคมีทั่วไป



จาก (๕) เราจะได้

\* ค่าพลังงานอิสระจำตัวของกรดฟทาลิกได้จาก SI Chemical Data

$$\Delta F = \Delta F^{\circ} + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (b)$$

R = ค่าคงที่ของกาซ  $F^{\circ}$  = พลังงานประจำตัวมาตรฐาน (Standard free energy)  
 Q = nF (c)

n = จำนวนสมมูลของสาร F = จำนวน

คังงานที่ได้รับจากการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้า (Net electrical Work) เมื่อผ่าน  
 ปริมาณไฟฟ้า Q มีค่า

$$QE = nFE \quad (d)$$

E = ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า

แต่เนื่องจากงานที่ได้รับจากการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้า จะเป็นผลลัพท์พลังงานประจำตัวของสาร  
 (Free Energy of Formation) ดัง กล่าวคือ

$$F = - nFE \quad (e)$$

แทนค่า (e) ใน (b) จะได้

$$E = E^{\circ} - \frac{2.3026 RT}{nF} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (f)$$

หรือ

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

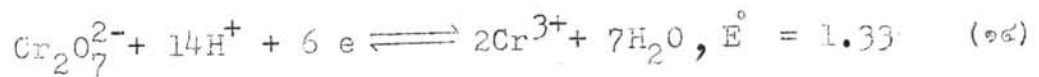
จากค่าใน (g) สามารถนำมาหาค่าการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่าง  
 ไปแทสซีเอ็มโคโรเมตในกรด กับเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต ในการหาค่าซีโวลต์ ได้ดังนี้



ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชัน

$$E_{ox} = E^{\circ}_{ox} - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad (๑๓)$$

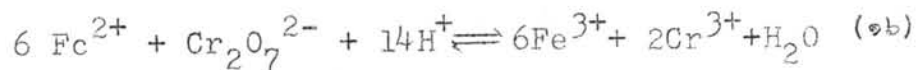
ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นคือ



ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยารีดักชัน

$$E_{\text{red}} = E^\circ_{\text{red}} - 0.059 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}} \quad (๑๕)$$

จาก (๑๒)+(๑๔) ได้ว่า



แทนค่าของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของ (๑๓)+(๑๕) ได้ว่า

$$E = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}} \quad (๑๗)$$

$$7E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}} + 6E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \quad (๑๘)$$

ที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา (Equivalent point)

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = \frac{6}{1} \quad (๑๙)$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Cr}^{3+}]} = \frac{6}{2} = \frac{3}{1} \quad (๒๐)$$

แทนค่า (๑๙) และ (๒๐) ลงใน (๑๘) จะได้

$$E = \frac{E^\circ_{\text{Fe}^{3+}} + 6E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{7} - \frac{0.059}{7} \log \frac{2[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{H}^+]^{14}} \quad (๒๑)$$

แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงค่าความต่างศักย์ไฟฟ้านั้นจะขึ้นกับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน และแอกติวิตี (Activity) ของ โครมิก และ ไฮโดรเจนไอออน ในการติดตามการเปลี่ยนแปลงของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จุดสุดท้ายของปฏิกิริยา จากการติเตจรต (End point) หรือจุดสมมูลของปฏิกิริยา (equivalent point) จะต้องคำนึงถึงการเปลี่ยนค่าความ



ทางที่คิดให้เข้ามาตราของสารในความเข้มข้นของกรรกลาง ๆ กันด้วย

ข. แฟกเตอร์ต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงภาวะมีโอก

๑. อัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมี (Speed of Chemical Reaction ) โดยปกติปฏิกิริยาเคมีทั่วไปส่วนใหญ่ในบรรยากาศธรรมดาใช้เวลานาน จึงต้องมีการเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ซึ่งที่เร่งมาใช้เร่งปฏิกิริยานั้นได้แก่

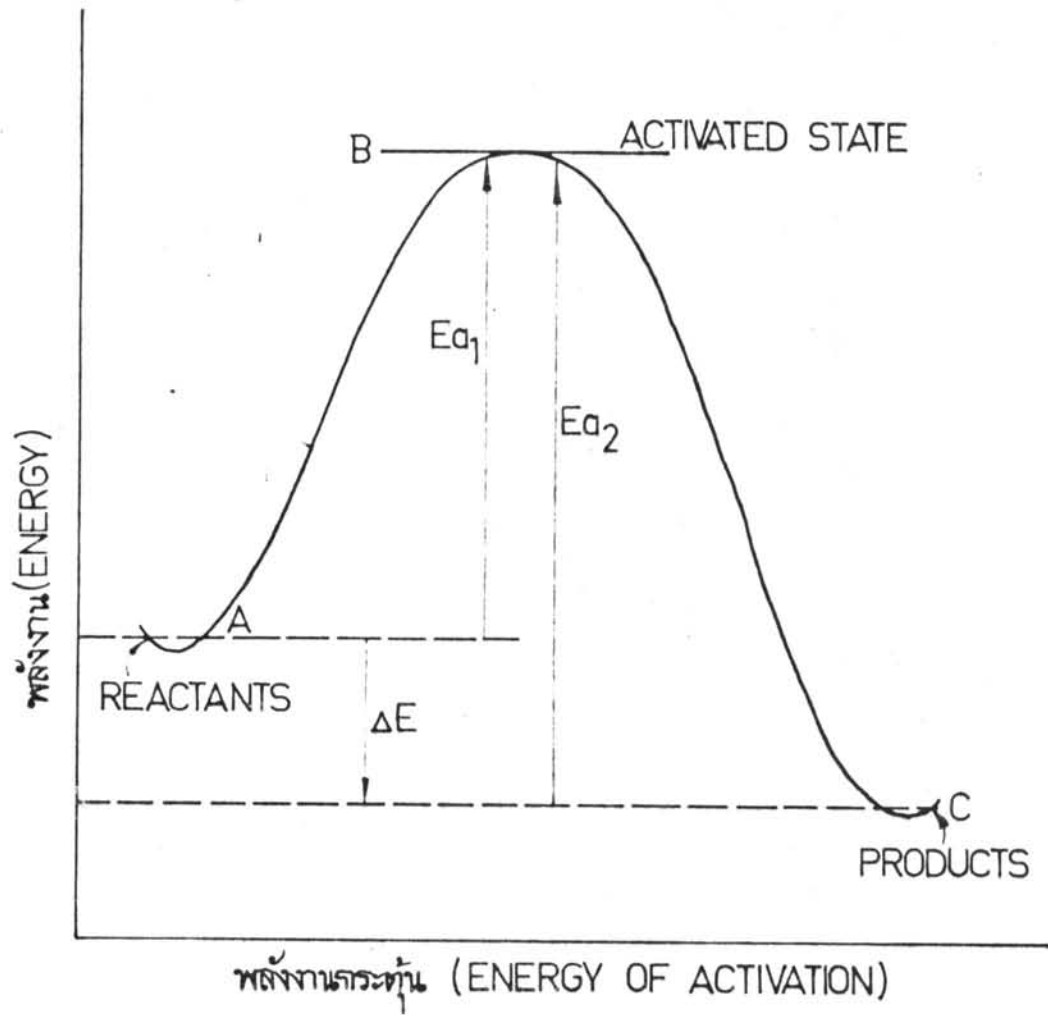
ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

อุณหภูมิ (Temperature)

ความเข้มข้นของสารที่เข้ามาทำปฏิกิริยา (Concentration of the Reactants)

พื้นที่ผิวของสารที่เข้ามาทำปฏิกิริยา (Surface available for Contact)

ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst ) ปฏิกิริยาเคมีทั่วไปเกิดจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารที่เข้ามาทำปฏิกิริยากัน สารที่เข้ามาทำปฏิกิริยาจะเกิดการชน ( Collision ) กับโมเลกุลของสารอื่น ๆ ในระบบนั้น และมีการถ่ายเทพลังงานจากโมเลกุลของสารหนึ่งไปสู่โมเลกุลของสารอื่น พลังงานศักย์ ( Potential Energy ) จะถูกเปลี่ยนแปลงไปเป็นพลังงานจลน์ ( Kinetic Energy ) ซึ่งพลังงานศักย์ของสารใหม่จะน้อยกว่าสารเดิม อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับอัตราเร็วที่โมเลกุลของสารเหล่านั้นมาชนกัน นั่นคือต้องมีพลังงานจำนวนหนึ่งรุกเร็วหรือกระตุ้น ( Activated Energy ) โมเลกุลของสารที่เข้ามาทำปฏิกิริยากัน เพื่อให้เกิดชน ( Collision ) ระหว่างโมเลกุลขึ้น เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นแล้ว เราจะได้ผลของการเปลี่ยนแปลงขึ้น ผลที่ได้รับอาจเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนหรือปฏิกิริยาคูดความร้อนก็ได้ ดังรูปที่ III-1 จุด A เป็นระดับพลังงานเริ่มต้นของสารที่เข้ามาทำปฏิกิริยากันโดยเฉลี่ย จะต้องรับพลังงานอย่างน้อยที่สุดเท่ากับ  $E_{a1}$  ( Activated Energy ) ถึงจุด B ( ที่ Activated State ) ก็จะเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารที่เข้ามาทำปฏิกิริยากัน จะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ ( Products ) ซึ่งมีระดับพลังงานโดยเฉลี่ยอยู่ที่จุด C การเปลี่ยนแปลงของพลังงานจากจุด B ถึงจุด C =  $E_{a2}$

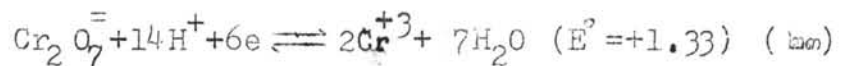
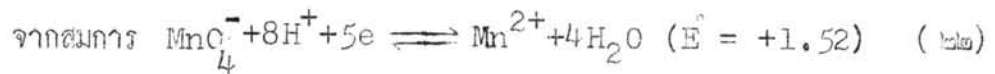


รูปที่ III-1 แสดงการเปลี่ยนแปลงของพลังงานเองตัวในการทำปฏิกิริยา Maron & Prutton (1974)



ผลต่างของพลังงานทั้ง ๒ ( $E_{a1} - E_{a2}$ ) จะ เป็น ความร้อนที่เราจะ ได้รับ จากปฏิกิริยา ถ้าผลต่างนี้มีค่าเป็นลบ ปฏิกิริยาจะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน แต่ในทางตรงข้าม ถ้าผลต่างนี้มีค่าเป็นบวก ปฏิกิริยานี้จะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

ในการนี้เราอาจเติมสารอื่นเข้าไปในปฏิกิริยาเพื่อไปทำหน้าที่เสมือนหนึ่งลดพลังงานที่ต้องไปรุกเร้าหรือกระตุ้น (Activated energy) ลง ซึ่งเมื่อปฏิกิริยาเคมีของระบบสิ้นสุดลงแล้ว คุณสมบัติทางเคมีของสารนั้นจะคงไม่เปลี่ยนแปลง หรือในอีกแง่หนึ่งก็คือไปเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยที่ พลังงานประจำตัวของปฏิกิริยา (Free energy) ความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of reaction) และความวุ่นวายของสาร (Disorder of reaction=entropy) คงเดิม



โปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนตในกรด ควรจะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูงกว่า โปแตสเซียมไดโครเมตในกรด ทั้งนี้เพราะกำลังของการออกซิไดซ์ (Oxidizing power) สูงกว่า โปแตสเซียมไดโครเมตในกรด โดยดูจากค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^\circ$ ) แต่ในปฏิกิริยาหาค่าศักย์ไฟฟ้าจริง ๆ พบว่าโปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนตในกรดสามารถออกซิไดซ์สารหรือตัวอย่างน้ำทิ้งได้เพียง ๒๐ - ๓๐% ของการใช้โปแตสเซียมไดโครเมตในกรดเป็นสารเคมีที่ให้ออกซิเจน ทั้งนี้เพราะการหาค่าศักย์ไฟฟ้าโดยใช้โปแตสเซียมไดโครเมตในกรด เราใช้ชนิดเวอร์ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ซึ่งแต่ก่อนได้มีการทดลองใช้สารอื่น เช่น เกลือของโคบอลต์ ไนโคเจนของสารทรานซิชัน (Transition element) เช่น เกลือของนิกเกิล, โครมอดัม, และแคลเซียมเป็นต้น พบว่าเกลือของเงินในรูปซิลเวอร์ซัลเฟตมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุด นอกจากนั้นซิลเวอร์ซัลเฟตเมื่ออยู่ในปฏิกิริยาจะไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของเฟอร์โรอิน (Ferrous) ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหาปริมาณไดโครเมตในกรดด้วยเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต

นอกจากชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังพบอีกว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีผล

สำคัญคือค่าที่ไอคิที่ไกรบไม่น้อยเลย ซึ่ง Stone (1974) ได้ทำการทดลองค่าไอคิที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อปริมาณซิลเวอร์ซัลเฟตเปลี่ยนแปลงจาก ๐.๑๒๕ กรัม เป็น ๐.๒๕ กรัม ดังตารางที่ III - ๒ พบว่าค่าไอคิลดลงเมื่อปริมาณซิลเวอร์ซัลเฟตเพิ่มขึ้น แต่ไม่มีความแตกต่างอย่างเด่นชัด

อุณหภูมิ (Temperature) จากเรื่องราวในตอนต้น ๆ ที่เกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา การให้ความร้อนเพิ่มอุณหภูมิให้กับสารในปฏิกิริยาจะเพิ่มพลังงานจลน์ให้กับสารเหล่านั้น ทำให้การกระทบของสารเกิดได้ดีขึ้น เป็นการเร่งปฏิกิริยาให้เกิดขึ้น เห็นได้ว่าพลังงานในรูปของความร้อนสามารถจะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ นอกจากนี้อาจมองได้ในแง่คิดอื่น ๆ ได้อีก เช่น การสมการที่ Maron และ Prutton (1974) ได้เขียนแสดงถึงผลการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ความสัมพันธ์กับแอกติวิตี (equilibrium constant =  $K_a$ ) ของสารในการปฏิกิริยาเมื่ออยู่ในสมดุล

$$\ln K_a = -\frac{A}{RT} \quad (26)$$

R=ค่าคงที่ของกาซ,  $K_a$ =แอกติวิตีของผลิตภัณฑ์/แอกติวิตีของสารที่นำมาทำปฏิกิริยา

ซึ่งถ้าเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นค่าจะสูงขึ้นตาม นั่นคือจะได้ผลิตภัณฑ์สูงขึ้นตามด้วย

และโดยปกติในปฏิกิริยาทั่วไป โดยเฉพาะอย่างยิ่งปฏิกิริยาของสารอนินทรีย์

ถ้าเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอีก ๑๐°ซ จะสามารถเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้เป็น ๒ เท่า ซึ่งใช้ได้กับปฏิกิริยาของกาซและของเหลว นอกจากนี้ เวลาที่เข้ามามีบทบาทสำคัญร่วมกับอุณหภูมิด้วย ถึงแม้ว่าจะไม่ได้เป็นตัวไปเร่งปฏิกิริยาที่จริงอยู่ เพราะเวลาจะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์แล้วจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของสารในระบบใดระบบหนึ่ง ในการหาค่าไอคิโดยวิธี

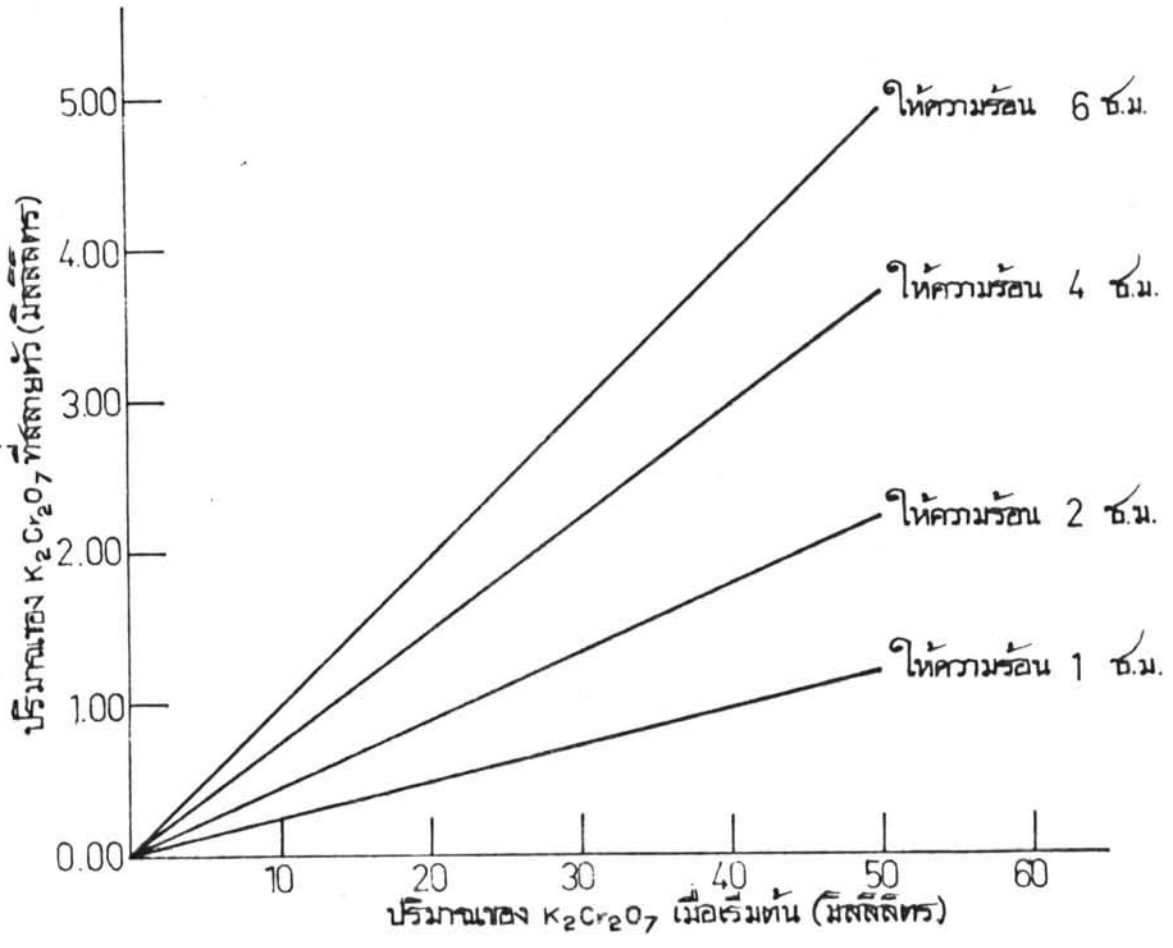
มาตรฐาน Stone (1974) ได้สรุปการเปลี่ยนแปลงของโปแตสเซียมไดโครเมตกับเวลาในการให้ความร้อนตามรูปที่ III - 2 กล่าวคือยิ่งให้เวลาแก่ปฏิกิริยามากขึ้นหลังจากโปแตสเซียมทำปฏิกิริยาเคมีกับสารอนินทรีย์ในน้ำทิ้งแล้ว ก็จะมีการสลายตัวของโปแตสเซียมไดโครเมต ทำให้ค่าไอคิที่ลดลง

ความเข้มข้นของสารที่นำมาทำปฏิกิริยา (Concentration of the Reactants) เป็นที่ทราบโดยทั่วกันว่าถ้ามีความเข้มข้นน้อย โมเลกุลของสารจะอยู่ห่างกัน เพราะฉะนั้นโอกาสที่จะเกิดการชน (Collision) ก็น้อยกว่าเมื่อสารนั้นมีมีความเข้มข้นมากขึ้น แต่ในขณะเดียวกัน ถ้าสารเหล่านั้นมีความเข้มข้นมากเกินไปก็อาจเกิดแรงดึงดูดของประจุไฟฟ้าของอิออนต่าง ๆ ของสารนั้นเกิดขึ้น ทำให้เกิดการชนกันขึ้นของสารได้บ่อยลง ทำให้ความสามารถของปฏิกิริยาจะลดลงได้ นอกจากนี้การเพิ่มหรือลดปริมาณสารในปฏิกิริยา

ตารางที่ III - ๒

อิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการวิเคราะห์ค่าซีไอดี

การทดลองครั้งที่	ค่าซีไอดี (มิลลิกรัมต่อลิตร)			
	น้ำทิ้งจากโรงงาน (Domestic Sewage)		น้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม (Industrial Waste)	
	ใช้ ๐.๑๒๕ กรัม ซิลเวอร์ซัลเฟต	ใช้ ๐.๒๕ กรัม ซิลเวอร์ซัลเฟต	ใช้ ๐.๑๒๕ กรัม ซิลเวอร์ซัลเฟต	ใช้ ๐.๒๕ กรัม ซิลเวอร์ซัลเฟต
๑	๓๓๖	๓๓๖	๕๕๐	๕๓๖
๒	๘๕๒	๘๘๘	๑๒๒๔	๑๒๑๖
๓	๘๖๐	๘๖๔	๕๓๒	๕๓๖
๔	๘๓๒	๘๒๔	๑๐๖๔	๑๐๖๐
๕	๓๒๔	๓๒๐	๕๓๒	๕๒๔
๖	๓๐๔	๓๐๖	๘๑๖	๘๑๒
เฉลี่ย	๓๕๑	๓๘๕	๕๘๔	๕๘๑



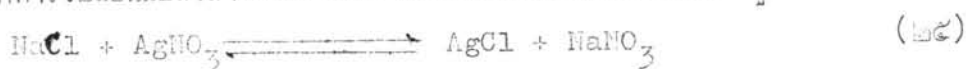
รูปที่ III-2 แสดงถึงอิทธิพลของความร้อนและเวลาที่มีผลต่อจากรสลายตัวของโปแตสเซียมไดโครเมต Stone (1974)

ก็สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงได้โดยตรง กล่าวคือ เมื่อเพิ่มปริมาณให้กับสารเริ่มต้นที่นำมาทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้จะปรับสมดุลภายในระบบเพื่อให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยา (equilibrium constant) คงเดิมอีกครั้งหนึ่ง หรือปฏิกิริยาจะปรับตัวโดยคุณสมบัติหนึ่งพยายามลดสารที่เพิ่มเข้ามา นั่นคือในระบบจะเปลี่ยนแปลงให้โดยอัตโนมัตินั่นเอง

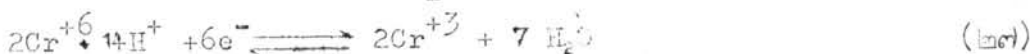
พื้นที่ผิวของสารที่นำมาทำปฏิกิริยา (Surface available for contact) เป็น การแน่นอนว่าถ้าพื้นที่ผิวของสารที่นำมาทำปฏิกิริยานั้นมาก โอกาสที่สารนั้นจะถูกทำปฏิกิริยาโดย สารอื่นได้ง่ายกว่า เพราะปฏิกิริยานี้จะเกิดที่ผิวของสารนั้น เพราะฉะนั้นการเพิ่มพื้นที่ผิวของ สารทำได้โดยทำให้ขนาดของสารเล็กลง วิธีที่ดีที่สุดคือ โดยการลดขนาดโดยการละลายในตัวทำละลาย เห็นได้ชัดเช่น ปฏิกิริยาของกรรกเคลื่อนกับแผ่นสังกะสี จะเกิดปฏิกิริยาที่ผิวเท่านั้น ผลลัพท์ของขี้มีสามารถนำมาใช้ในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างสารหรือน้ำแข็งที่ต้องการหาค่าศักย์ไฟฟ้าโดยละลายเมอร์คิวริกซัลเฟตด้วยกรรกกำมะถันเพียงเล็กน้อย เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของเมอร์คิวริกซัลเฟตก็จะเพิ่มประสิทธิภาพของเมอร์คิวริกซัลเฟตกับคลอไรด์ ซึ่งมีที่ใช้ใน Stone (1974) จาก (๘๒)

### ๒. การเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากอิทธิพลของคลอไรด์ ( $Cl^-$ )

โดยปกติสารประกอบของคลอไรด์ จะเป็นสารที่เสถียร ถึงแม้จะทำปฏิกิริยาเคมีกับ สารอื่น เกิดการเปลี่ยนแปลงสารประกอบขึ้น สภาพของคลอไรด์ก็จะยังคงมีอยู่ ดังเช่น



แต่ในกรณีที่มีมันเองตกอยู่ในสภาวะออกซิไดซ์-รีดักชัน (Oxidation - Reduction Condition) มันสามารถถูกออกซิไดซ์ (Oxidized) โดยสารที่มีกำลังของการออกซิไดซ์ (Oxidizing Power) ที่สูงกว่าได้ นอกจากนี้มันเองก็สามารถออกซิไดซ์ สารอื่นที่มีกำลังของการออกซิไดซ์ (Oxidizing Power) ที่ต่ำกว่าเช่นเดียวกันได้ กรณีต่าง ๆ เหล่านี้ สามารถแสดงให้เห็นได้ชัดในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างคลอไรด์ที่ปะปนอยู่ในน้ำแข็งที่ต้องการหาค่าศักย์ไฟฟ้า จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของคลอไรด์ ซึ่งมีผลเชื่อมโยงถึงไปตลสเซียมไดโครเมตดังนี้



คลอไรด์จะถูกออกซิไดซ์ โดยไปตลสเซียมไดโครเมตในกรรก ซึ่งมีซิลเวอร์ซัลเฟตเป็นตัวเร่ง

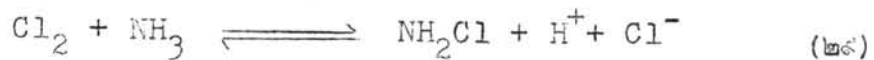
ปฏิกิริยาไคคลอรันิ ส่วนโปแตสเซียมไดโครเมตจะถูกเปลี่ยนไปเป็นเกลือของโครมิก. ทำให้ปริมาณของโปแตสเซียมไดโครเมตลดลง มีผลถึงทำให้ค่าของซีไอต์สูงขึ้นตาม นอกจากเหตุดังกล่าวแล้วนั้น คลอไรด์บางส่วนจะไปทำปฏิกิริยากับซิลเวอร์ซัลเฟตซึ่งเราใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไปในขณะเดียวกันด้วย ดังสมการ



ซึ่งเท่ากับไปลดปริมาณซิลเวอร์ซัลเฟตลง ทำให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาลดลงด้วยโดยตรง จึงเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ค่าซีไอต์ลดลงได้ ค่าซีไอต์ที่เพิ่มและลดลงเนื่องจากสาเหตุดังกล่าว ทำให้เราไม่สามารถเทียบค่าซีไอต์ที่เปลี่ยนแปลงเนื่องจากปริมาณของคลอไรด์ด้วยค่าที่แน่นอนจริง ๆ ได้ จากการทดลองพบว่าค่าซีไอต์ที่เพิ่มขึ้นจะใกล้เคียงกับ ๐.๒๓ เท่า ของปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างสารหรือน้ำทิ้งที่นำมาหาค่าซีไอต์ นั่นคือ

$$\text{ค่าซีไอต์ที่แท้จริง} = \text{ค่าซีไอต์จากผลการทดลอง} - ๐.๒๓ \text{ เท่าของปริมาณคลอไรด์}$$

นอกจากนี้ถ้าในตัวอย่างสารหรือน้ำทิ้งที่นำมาหาค่าซีไอต์เป็นสารประกอบของไนโตรเจนของคลอรีน อะมิโน, อะมิโด และไนโตรเจน ไนโตรเจน คลอรันิที่เกิดขึ้นจากสมการที่ ๒๖ จะถูกรีดิวซ์ (Reduced) ต่อโดยแอมโมเนีย ได้เป็นคลอรามิน ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) และคลอไรด์ ดังสมการ



คลอไรด์ที่เกิดขึ้นจะถูกออกซิไดซ์โดยโปแตสเซียมไดโครเมตในกรด ซึ่งมีซิลเวอร์ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกครั้งหนึ่ง ซึ่งเท่ากับเป็นการวนปฏิกิริยากลับไปอีก ด้วยเหตุผลดังกล่าวทำให้ปริมาณโปแตสเซียมไดโครเมตลดลง ค่าซีไอต์ที่ได้จะเพิ่มขึ้นอีกจนกว่าแอมโมเนียจะทำปฏิกิริยาจนหมด และคลอไรด์จะไปทำปฏิกิริยาต่อกับโปแตสเซียมไดโครเมตจนหมดด้วย

เพื่อลดอิทธิพลของคลอไรด์ดังกล่าว (๒๙) กล่าวถึงการใช้โลหะตะกั่ว (metallic



tin) และเกลือของเงินกับสารหนู (Silver arsenite) ปรากฏว่าใช้โดยหลักเมื่อมี ปริมาณคลอไรด์ต่ำกว่า ๕๐๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตร Dobbs และ Williams (1963) ทดลองใช้ เมอร์คิวริกซัลเฟต เพื่อลดอัตราส่วนของคลอไรด์อื่น ปรากฏว่าวิธีหลังก็โดยหลัก และสะดวกต่อการใช้ จึงได้ทดลองและนำมาใช้จนถึงปัจจุบันนี้ ในอัตราส่วนเมอร์คิวริกซัลเฟต:คลอไรด์ = ๑๐ : ๑ หรือ เมอร์คิวริก : คลอไรด์ = ๔.๘ : ๑ อัตราส่วนนี้จะใช้โดยหลักเมื่อมีปริมาณคลอไรด์ต่ำกว่า ๕๐๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่ง Stone (1974) ได้ทดลองใช้เพื่อเทียบผลการวิเคราะห์โดยใช้และไม่ใช้เมอร์คิวริกซัลเฟต เนื่องจากอิทธิพลของคลอไรด์ที่ ๒๕๐, ๕๐๐, ๑๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับเมื่อ มีปริมาณของไอโอไดน์ในโครเจนเพิ่มขึ้นจาก ๐-๑๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตร ตามตารางที่ III-๓ แต่ ถ้าปริมาณคลอไรด์มากกว่า ๕๐๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตรแล้ว จะคงใช้ปริมาณเมอร์คิวริกซัลเฟตมากขึ้นเป็น ๒ เท่าของอัตราส่วนเดิมนี้คือ เมอร์คิวริก : คลอไรด์ = ๒๐ : ๑ ผลการทดลองถึงรูป ที่ III-3 ของ Baumann (1974) ได้ทดลองหาค่าไอโอดีของตัวอย่างของน้ำดื่มจากโรงงานผลิตปลาหมึกกระบองที่มีคลอไรด์จาก ๑๒๕๐๐ - ๑๘๗๐๐ มิลลิกรัมต่อลิตรปรากฏว่าค่าไอโอดีที่ เปลี่ยนแปลงเนื่องจากคลอไรด์ไม่แน่นอนเมื่อใช้เมอร์คิวริกซัลเฟต : คลอไรด์ ในอัตราส่วน ๑๐ : ๑ แสดงว่าปริมาณเมอร์คิวริกปริมาณดังกล่าวนี้ไม่สามารถลดอิทธิพลของคลอไรด์ถึงรูปที่ III-3 เหตุที่นิยมใช้เมอร์คิวริกซัลเฟตในการลดอิทธิพลของคลอไรด์เป็นเพราะผลที่ได้จากเกลือ ของสารประกอบเชิงซ้อนของเมอร์คิวริกกับคลอไรด์มีความคงตัวกว่าผลที่ได้จากสารประกอบของ ซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) ซึ่งเป็นผลจากซิลเวอร์ซัลเฟตทำปฏิกิริยากับคลอไรด์โดยดูจากค่า คงที่ของการแตกตัวของสารโคคังนี้

ค่าคงที่ของการแตกตัว (dissociation constant) ของซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) ในน้ำกลั่น ๒๕°C =  $๑.๕๖ \times ๑๐^{-๑๐}$

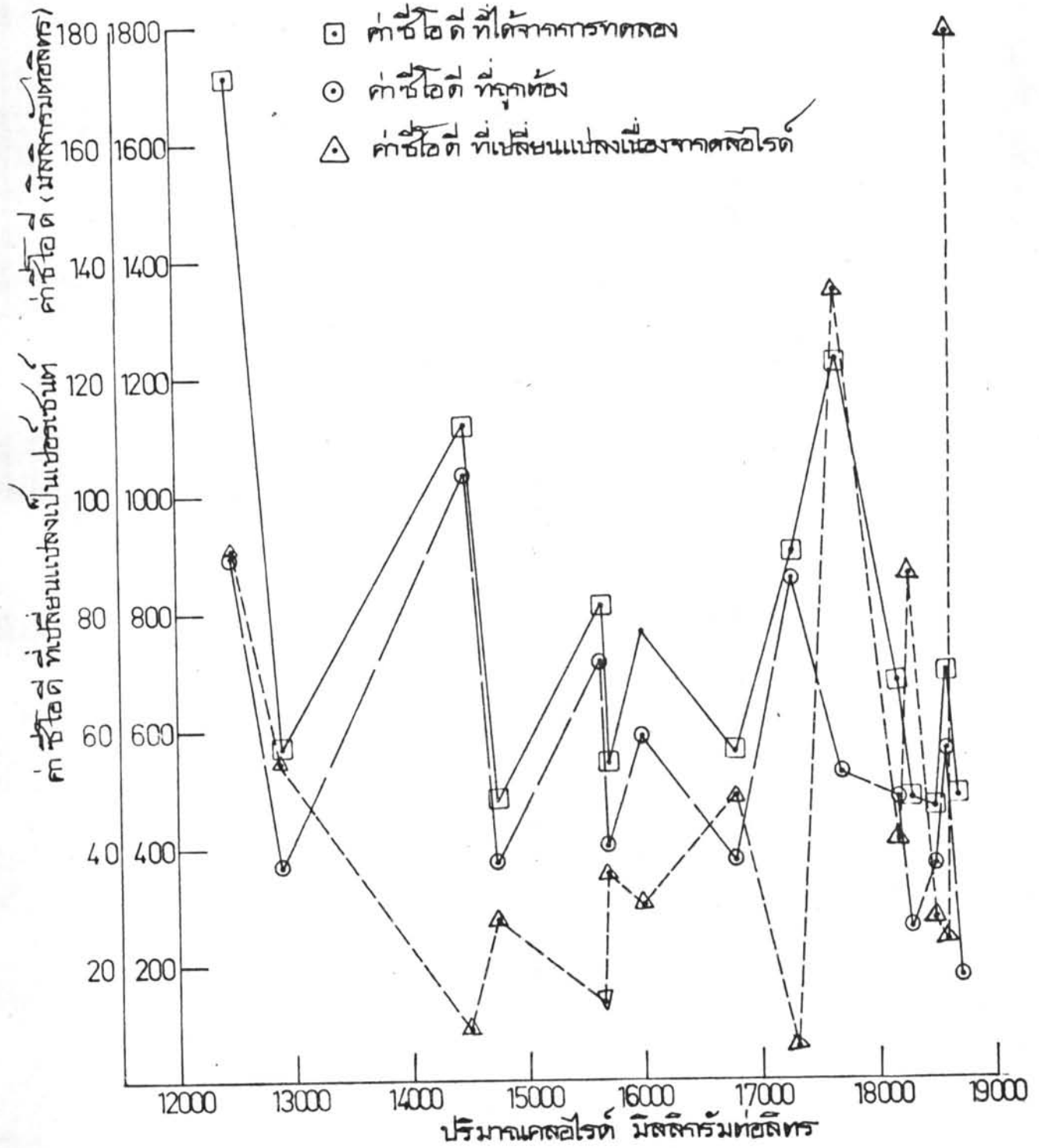
ค่าคงที่ของการแตกตัว (dissociation constant) ของเกลือของสารประกอบเชิงซ้อน ของเมอร์คิวริกและคลอไรด์ (HgCl<sub>2</sub>) ในน้ำกลั่นที่ ๒๕°C =  $๒.๖ \times ๑๐^{-๑๕}$

นอกจากนี้เมอร์คิวริกซัลเฟตยังสามารถลดอิทธิพลของสารที่มีคุณสมบัติทางเคมีคล้ายกันอันได้แก่ สารที่อยู่แนว (Column) เกี่ยวกันตามตารางธาตุ (Periodic Table) คือ เบริน โบรไมด์ (Br<sup>-</sup>) เป็นต้นเพื่อให้ปฏิกิริยาเคมีของเมอร์คิวริกซัลเฟตกับคลอไรด์เป็นไปอย่างสมบูรณ์

## ตารางที่ III-๓

แสดงถึงผลงานของการคัดเลือกพืชของคลอโรพลาสต์จากพืชกาซีโอคัสโดยเมอริคัมคัลเพต

การทดลอง ครั้งที่	มิตติกรรมทดลอง			
	ปริมาณคลอโรพลาสต์	ปริมาณแอนโทไซยานิน ในโตรเจน	กาซีโอคัส	
			เมื่อไม่ใช้ เมอริคัมคัลเพต	เมื่อใช้ เมอริคัมคัลเพต
๑	ไม่มี	๑๐๐	ไม่มี	ไม่มี
๒	๒๕๐	ไม่มี	๕	๖
๓	๒๕๐	๕๐	๕	๑๐
๔	๒๕๐	๑๐๐	๑๒๒	๑๔
๕	๕๐๐	ไม่มี	๑๒๘	๑๒
๖	๕๐๐	๕๐	๑๓๔	๑๔
๗	๕๐๐	๑๐๐	๑๔๘	๑๘
๘	๑๐๐๐	ไม่มี	๒๔๔	๒๒
๙	๑๐๐๐	๕๐	๒๔๘	๒๒
๑๐	๑๐๐๐	๑๐๐	๓๓๘	๒๖



รูปที่ III-3 แสดงถึงอิทธิพลของคลอโรฟิลล์ ยังคงมีอยู่ต่อค่า ซีไอดี เมื่อปริมาณของคลอโรฟิลล์ > 5000 มิลลิกรัมต่อลิตร  
 แม่เมื่อใช้เมอร์คิวรี ซัลเฟต : คลอโรฟิลล์ 10:1 แล้ว Baumann(1974)

ใน ๕๔๑) ได้แนะนำให้เวลาแก่เมอร์คิวริกซัลเฟตทำปฏิกิริยากับคลอไรด์นานถึง ๓๐ นาที แต่ช่วงเวลานี้นานเกินไปถ้าให้น้ำในบ่อนหรือฝารที่ระเหยระเหยอยู่ ควรใช้เป็นการเติมกรดกำมะถันที่เข้มข้น ๕ มิลลิลิตร หลังจากใส่เมอร์คิวริกซัลเฟตลงไปแล้ว เพื่อเพิ่มอัตราเร็วในการทำปฏิกิริยาของเมอร์คิวริกซัลเฟตกับคลอไรด์

กรณีที่คลอไรด์มีปริมาณมากและตรวจพบได้ว่า เมอร์คิวริกซัลเฟตไม่สามารถทำปฏิกิริยาเคมีกับคลอไรด์ที่ปล่อยทั้งหมดได้จากตะกอนขาวของซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) Baumann (1974) ได้แนะนำให้ใช้โดยหาปริมาณคลอไรด์ที่เหลือจากทำปฏิกิริยาเคมีกับเมอร์คิวริกซัลเฟตในรูปของคลอไรด์ซึ่งได้จากปฏิกิริยาระหว่างคลอไรด์กับโปแตสเซียมไดโครเมตในกรด โดยมีซิลเวอร์ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาค่ายโปแตสเซียมไอโอไดด์ในกรด คลอไรด์จะทำปฏิกิริยารีดอกซ์กับโปแตสเซียมไดโครเมตในกรด ไดโครเมต หายปริมาณไอโอไดด์ในถ้วยไซเคียมไซโอซัลเฟต โดยมีน้ำแข็งเป็นอินดิเคเตอร์ วิธีนี้จะใช้กันในโตรเจนผ่านเข้าไปเพื่อช่วยไล่ที่คลอไรด์และป้องกันการไหลกลับ (Back Siphon) ของโปแตสเซียมไอโอไดด์ เพราะไนโตรเจนเป็นก๊าซเฉื่อย ผลของวิธีนี้จะได้ว่า

ค่าซีไอด์ที่ถูกต้อง =

$$\text{ค่าซีไอด์จากการทดลอง} - 4000 = \frac{\text{ปริมาณไซเคียมไซโอซัลเฟต} \times \text{นมิลลิกรัมไซเคียมไซโอซัลเฟต}}{\text{ปริมาณตัวอย่าง}}$$

นอกจากนี้อาจพบอิทธิพลของสารอื่นนอกจากคลอไรด์อีก อาทิเช่น ไนไตรต์ (NO<sub>2</sub>), ซัลเฟต (S<sup>-</sup>), ซัลไฟต์ (SO<sub>3</sub><sup>=</sup>), เฟอร์รัส (Fe<sup>+2</sup>) ซึ่งสามารถถูกออกซิไดซ์ได้โดยโปแตสเซียมไดโครเมต ทำให้ค่าซีไอด์ที่ได้เพิ่มขึ้น ซึ่งถือได้ว่าเป็นค่าซีไอด์เนื่องจากสารอินทรีย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ไนไตรต์ในรูปของไนไตรต์ - ไนโตรเจนซึ่ง Standard Method (1974) กำหนดว่าสามารถเพิ่มค่าซีไอด์เท่ากับ ๑.๑๔ เท่าของปริมาณไนไตรต์ - ไนโตรเจน แก๊สได้โดยใช้กรดซัลฟามิก (Sulfamic acid) ในอัตราส่วน กรดซัลฟามิก : ไนไตรต์ - ไนโตรเจน ๑๐:๑ โดยน้ำหนัก ส่วนสารอื่นนี้มีปะปนอยู่ในน้ำน้อย จึงมีค่านำมาคิดด้วย

### ๓. การเปลี่ยนแปลงค่าอีโอดี เนื่องจากอิทธิพลของความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน

(Standard Electrical Potential =  $E^{\circ}$ )

ปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถเขียนได้เป็น  $A \rightleftharpoons B$  ซึ่งเราสามารถหาค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจากปฏิกิริยาลังกล่าวได้เป็น  $E = E^{\circ} - 0.059 \log \frac{[A]}{[B]}$  แต่ก็มีสารอื่นเข้ามารวมในปฏิกิริยาเสมอ อันได้แก่กรด ทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งเรียกเป็นความต่างศักย์ไฟฟ้าฟอร์มัล (Formal potential), ตารางที่ III-๔ แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของความต่างศักย์ไฟฟ้าเมื่อใช้กรดต่างชนิดกัน ซึ่งมีความเข้มข้นของกรดเท่ากันคือ 1 M (Molarity) ตารางที่ III-๕ แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ไฟฟ้าเมื่อมีความเข้มข้นของกรดไม่เท่ากัน แม้จะเป็นกรดชนิดเดียวกันก็ตาม ทั้งนี้เป็นเพราะสารที่มีความเข้มข้นเท่ากันแต่ต่างชนิดกันแอกทิวิตี (Activity) ของสารจะไม่เท่ากัน ดังรูปที่ III-4 จากเหตุผลดังกล่าวมานี้ Stone (1974) ใน (๔๑) ได้ทดลองดูการเปลี่ยนแปลงของค่าอีโอดีเมื่อใช้ปริมาณกรดค่ามแตกต่างกัน, ปรากฏว่าใช้กรด ๕๐.๐% และ ๕๔.๕% ปริมาตร/ปริมาตรจะให้ค่าอีโอดีใกล้เคียงกันและสูงกว่าเมื่อใช้กรดในปริมาณที่ต่ำกว่า ๕๐.๐% ปริมาตร/ปริมาตร ดังรูปที่ III - 5

### ๔. การเปลี่ยนแปลงค่าอีโอดีเนื่องจากอิทธิพลของอินดิเคเตอร์ (Indicator)

ในการห่าปฏิกิริยาเคมีแบบปริมาตรวิเคราะห์ (Volumetric analysis) ซึ่งที่สำคัญคือการทราบจุดสุดท้ายของปฏิกิริยาจากการตีเทรต (End point) วิธีที่เราทำได้โดยใช้สารเคมีเติมลงไปในระบบ โดยสารเคมีจะมีการเปลี่ยนแปลงทางสีหรือฟิสิกส์ให้เห็นด้วยตาเปล่าได้ที่จุดสุดท้ายของการตีเทรต (End point) อันได้แก่การเปลี่ยนแปลงของสีที่เกิดขึ้นหรือห่าปฏิกิริยาด้วยสารที่นำมากตีเทรต (titrants) เมื่อถึงจุดสุดท้ายของปฏิกิริยาที่ได้จากการตีเทรต (End point) เกิดตะกอนหรือทำให้ตะกอนหมดไป หรือทำให้ตะกอนในระบบเปลี่ยนแปลงแล้วแก่กรณี สารเคมีนี้คือ อินดิเคเตอร์ (Indicator) นั้นเอง ซึ่งแบ่งตามประเภทการใช้งานเป็น ๒ ประเภท คือ

ประเภทที่ ๑ อินดิเคเตอร์ที่รวมในปฏิกิริยานั้น ๆ (Self-indicator) สารที่ห่าปฏิกิริยากันจะทำหน้าที่เป็นทั้งสารที่รวมห่าปฏิกิริยา (Reactant) และอินดิเคเตอร์ (Indicator) ถ้ายิ่งในขณะเดียวกัน เช่นการห่าค่าอีโอดีโดยใช้ไปเลสเฟอรัสเพอร์แมงกาเนต

ตารางที่ III-๕

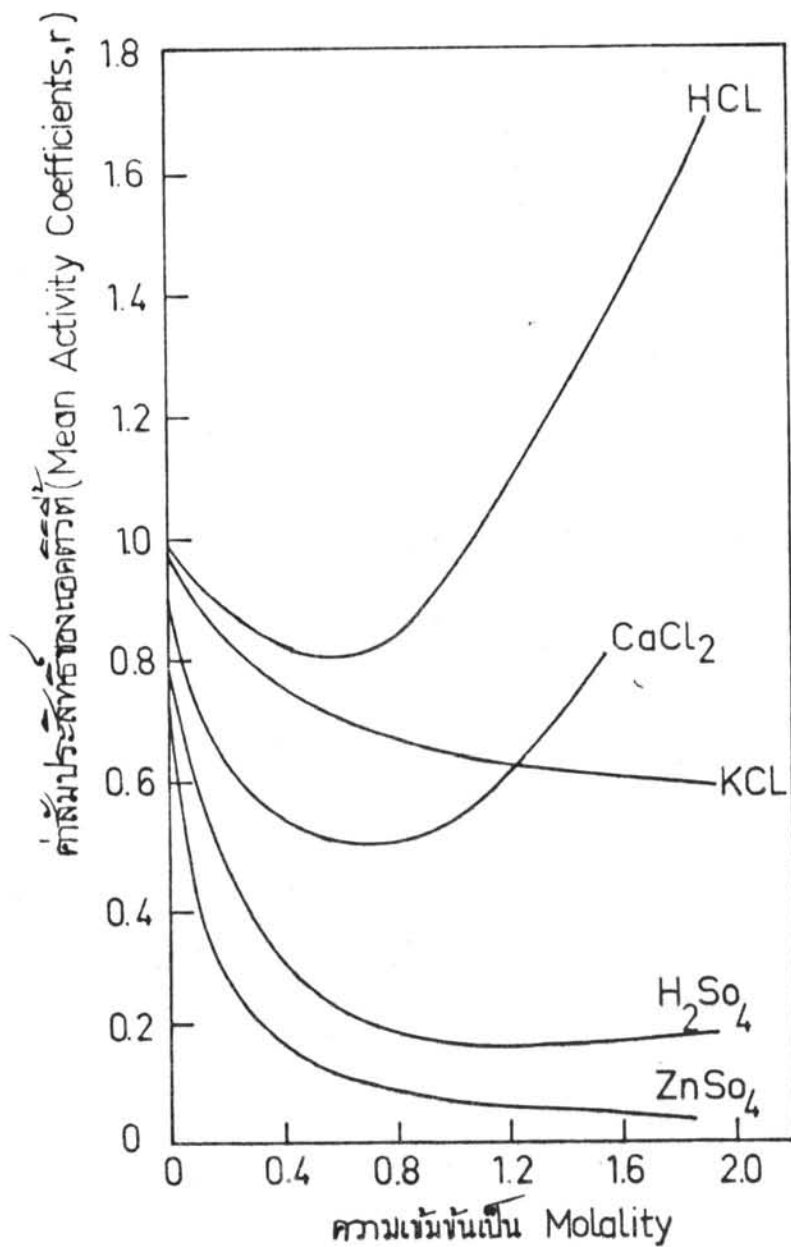
แสดงถึงการ เปลี่ยนแปลงค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าฟอร์มูล เนื่องจากชนิดของกรด

ปฏิกิริยารีดอกซ์	ความต่างศักย์ไฟฟ้า มาตรฐาน (โวลต์)	ความต่างศักย์ไฟฟ้า ฟอร์มูล (โวลต์)	ความเข้มข้นของ กรด (1-M)
$Ce^{+4} + e \rightleftharpoons Ce^{+3}$	-	1.23	HCl
		1.44	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		1.61	HNO <sub>3</sub>
		1.70	HClO <sub>4</sub>
$Fe^{+3} + e \rightleftharpoons Fe^{+2}$	0.77	0.70	HCl
		0.69	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		0.732	HClO <sub>4</sub>
$Cr_2O_7^{=} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{+3} + 7H_2O$	1.33	1.09	HCl
		1.03	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{-4}$	0.356	0.71	HCl
		0.72	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

ตารางที่ III - ๕

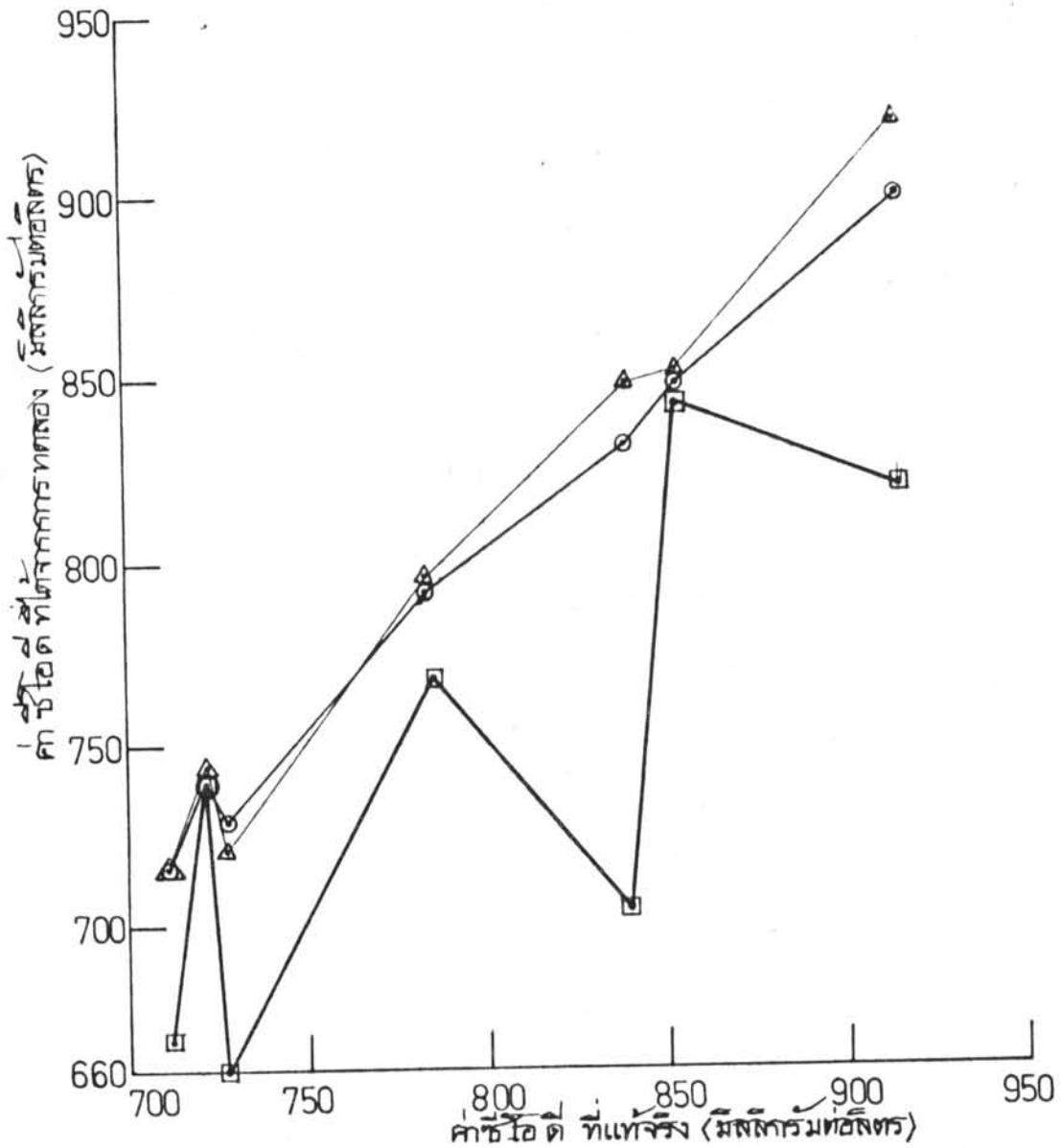
แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าฟอร์หมัด เนื่องจากความเข้มข้นของ  
กรดในปฏิกิริยารีดอกซ์ของ โปแตสเซียมไดโครเมตกับเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต

ชนิดและปริมาณของกรด	ความต่างศักย์ไฟฟ้าฟอร์หมัด (โวลท์)	
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}, \text{Cr}^{+3}$	$\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$
0.1 M - HCl	0.03	0.73
0.5 M - HCl	0.07	0.72
1 M - HCl	1.00	0.70
2 M - HCl	1.05	0.69
3 M - HCl	1.08	0.68
4 M - HCl	1.10	0.66
0.1M - $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.92	0.68
1 M - $\text{H}_2\text{SO}_4$	1.03	0.69
2 M - $\text{H}_2\text{SO}_4$	1.11	0.69
4 M - $\text{H}_2\text{SO}_4$	1.15	0.69
8 M - $\text{H}_2\text{SO}_4$	1.35	0.66
0.1 M - $\text{HClO}_4$	0.84	0.74
1 M - $\text{HClO}_4$	1.03	0.74



รูปที่ III-4 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ของแอกติวิตี ของสารต่างๆ ที่ 25°ซ. Maron & Prutton(1974)





- ▲— ค่าซีเมนต์ เมื่อมีการตกน้ำ 54.50% v/v
- ค่าซีเมนต์ เมื่อมีการตกน้ำ 50.00% v/v
- ค่าซีเมนต์ เมื่อมีการตกน้ำ 44.40% v/v

รูปที่ III-5 แสดงผลการเปรียบเทียบค่า ซีเมนต์ เมื่อเปลี่ยนแปลงการตกน้ำ Stone (1974)

เป็นสารเคมีที่ให้ออกซิเจน มีวิธีหนึ่งที่ใช้หาปริมาณโปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่เหลือน้อยกว่า กรดออกซาลิก (Oxalic acid) ที่มากเกินไป และตีเตรตหาปริมาณกรดออกซาลิก (Oxalic acid) ที่เหลือจากปฏิกิริยาข้างต้นด้วยโปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนตอีกที ปฏิกิริยานี้โปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนตจะทำหน้าที่เป็นสารที่ร่วมทำปฏิกิริยา (reactant) และเป็นอินดิเคเตอร์ (Indicator) ไปด้วยในตัว โดยสีที่จุดสุดท้ายของปฏิกิริยา จะเปลี่ยนจากไม่มีสีของกรดออกซาลิก (Oxalic acid) ไปเป็นสีชมพูอ่อนของโปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนต

ประเภทที่ ๒ อินดิเคเตอร์ที่ได้มาจากสารเคมีอื่นที่มีใช้สารเคมีที่ร่วมในปฏิกิริยานี้ แต่จะทำปฏิกิริยาร่วมกับสารที่ร่วมทำปฏิกิริยาที่จุดสุดท้ายของปฏิกิริยาจากการ เติเตรต (External Indicator) แบ่งได้ตามประเภทของปฏิกิริยาที่อินดิเคเตอร์นั้นถูกนำไปใช้งาน คือ

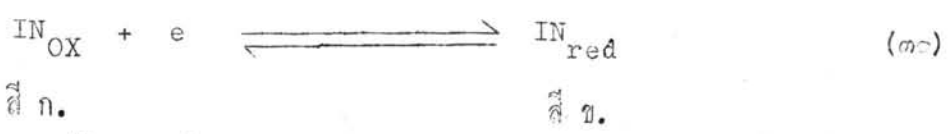
- ๒.๑ อินดิเคเตอร์ ที่ใช้ในปฏิกิริยากรด-ด่าง
- ๒.๒ อินดิเคเตอร์ ที่ใช้ในปฏิกิริยาของการ เปลี่ยนแปลงของตะกอน
- ๒.๓ อินดิเคเตอร์ ที่ใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์

เนื่องจากการหาค่าซีไอคือ ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องก็คือปฏิกิริยารีดอกซ์ เมื่อกลับมาพิจารณารายละเอียดอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์ แบ่งได้อีกเป็น ๒ ประเภท คือ

ก. อินดิเคเตอร์ที่ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับทั้งสารที่ให้ออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) และสารที่ให้การรีดิวซ์ (Reducing agent) เช่นในการหาค่าซีไอโดยใช้โปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนต หรือใช้โปแตสเซียมไดโครเมต เป็นสารเคมีที่ให้ออกซิเจน มีวิธีหนึ่งที่ใช้หาปริมาณของสารทั้ง ๒ ดังกล่าวที่เหลือด้วยโปแตสเซียมไอโอไดด์ (KI) ที่มากเกินไป จากปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างสารทั้ง ๒ กับโปแตสเซียมไอโอไดด์ จะได้ไอโอดีน และหาปริมาณไอโอดีนด้วยการตีเตรตกับโซเดียมไทโอซัลเฟต โดยมีน้ำแป้ง เป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งจะเปลี่ยนจากเหลืองอ่อนเป็นไม่มีสี วิธีนี้เทคนิคคืออยู่ที่ต้องตีเตรตให้เหลือปริมาณไอโอดีนน้อยที่สุดโดยดูจากการกดยลดความเข้มของสีเหลืองลงเป็นเหลืองอ่อนจาง ๆ จึงค่อยเติมน้ำแป้ง วิธีนี้จะไม่เติมน้ำแป้งซึ่ง เป็นอินดิเคเตอร์ลงไปก่อนเหมือนการ เติมนินดิเคเตอร์ของสารอื่น ๆ

ในปฏิกิริยาทั่วไปทั้งนี้ด้วยเหตุผลที่ว่าน้ำแข็งจะทำปฏิกิริยาเคมีกับไอโอดีนได้ น้ำเงินเกิดขึ้น ซึ่งเป็นการลดปริมาณไอโอดีนลงนอกจากนี้ น้ำเงินยังทำให้หมู่ทดลองตกตะกอนจุดที่ใกล้กับจุดสุดท้ายของปฏิกิริยาจากการตีเทรตได้ จากทำให้จุดสุดท้ายของปฏิกิริยาเคลื่อนได้ ทางที่ดีจึงควรตีเทรตให้เหลือปริมาณไอโอดีนในหน่วยสุดท้ายที่ไม่สามารถทำปฏิกิริยาเคมีกับน้ำแข็งได้จึงค่อยเติมน้ำแข็งและตีเทรตต่อจนถึงจุดสุดท้ายของปฏิกิริยา

๒. **รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ ( Redox - indicator )** อินดิเคเตอร์นี้จะแสดงการเปลี่ยนแปลงโดยทำปฏิกิริยากับสารที่นำมาตีเทรต ( Titrant ) ซึ่งในตอนที่อยู่ในสภาพออกซิไดซ์ ( Oxidized Form ) จะแตกต่างไปจากที่อยู่ในสภาพรีดิวซ์ ( Reduced Form ) ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของสารที่มาทำปฏิกิริยากับอินดิเคเตอร์ต้องมีความแตกต่างกัน กล่าวคือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าของอินดิเคเตอร์จะต้องเท่าหรือใกล้เคียงกับความต่างศักย์ไฟฟ้าในช่วงที่ปฏิกิริยาของสารเหล่านั้นสิ้นสุดลง ( Equivalent point ) สามารถแสดงการเปลี่ยนแปลงของรีดอกซ์อินดิเคเตอร์ในรูปของสมการดังนี้คือ



กำหนดให้ปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอน ๑ ตัว สี ก. เป็นสีของอินดิเคเตอร์ในสภาพออกซิไดซ์ (  $IN_{ox}$  ) และสี ข. เป็นสีของอินดิเคเตอร์ในสภาพรีดิวซ์ (  $IN_{red}$  ) เพราะฉะนั้นเราสามารถแสดงค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ของปฏิกิริยานี้ได้เป็น

$$E_{IN} = E_{IN}^{\cdot} + 0.059 \log \frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]}$$

$E_{In}$  และ  $E_{In}^{\cdot}$  ก็คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาของอินดิเคเตอร์ในสภาวะใด ๆ และ ความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอินดิเคเตอร์นั้นตามลำดับ

$[In_{ox}]$  คือ แอคติวิตี ( Activity ) ของอินดิเคเตอร์ในสภาพออกซิไดซ์  
 $[In_{red}]$  คือ แอคติวิตี ( Activity ) ของอินดิเคเตอร์ในสภาพรีดิวซ์  
 พบว่า อัตราส่วนของ  $\frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]} = 10$  เราจะเห็นสีของ ก. ชัดได้  
 ควบตาเปล่า

อัตราส่วนของ  
ไอศควทาเปลาเซนต์  $\frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]} = \frac{1}{10}$  เราจะเห็นสี่ของ ข. ซัก

$$E_{In} = E_{In} + 0.059 \log 10 = E_{In} + 0.059$$

$$E_{In} = E_{In} + 0.059 \log \frac{1}{10} = E_{In} - 0.059$$

$$\therefore \Delta E_{In} = \pm 2 \times 0.059 \approx \pm 0.12 \text{ โวลต์}$$

อินดิเคเตอร์จะแสดงสีให้เห็นได้ชัดเจนเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าในระบบของอินดิเคเตอร์ เปลี่ยนไปอย่างน้อย ๐.๑๒ โวลต์จากเดิม กรณีที่ต้องการให้เห็นการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนเมื่อถึงจุดสุดท้ายของปฏิกิริยาจากการติเตตร นั้นคือการ เปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ไฟฟ้า ๐.๑๒ โวลต์ อาจต้องใช้ปริมาณสารที่มากติเตตรถึง ๑ - ๓ หยด

ในปฏิกิริยารีดอกซ์ส่วนใหญ่จะพบว่าไฮโดรเจนไอออนของกรดเข้ามาเกี่ยวข้องกับครึ่งสมอ เพราะฉะนั้นในการคิดคำนวณจึงจำเป็นต้องนำความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนที่คิดควยเสมอ



จะได้ว่า  $E_{In} = E_{In} + 0.059 \log \frac{[In_{ox}][H^+]}{[In_{red}]}$

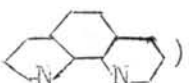
$[H^+]$  คือ แอกติวิตี ( Activity ) ของไฮโดรเจนไอออน

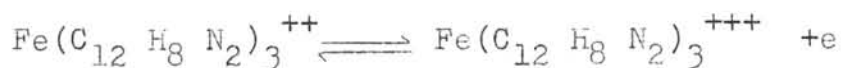
จะได้เป็น  $E_{In} = E_{In} \pm 0.059 + 0.059 \log [H^+]$

เนื่องจากการ เปลี่ยนแปลงของอินดิเคเตอร์จะมีไฮโดรเจนไอออนเข้ามาพัวพันควย เพราะฉะนั้นการใช้อินดิเคเตอร์จึงควรใช้ในปริมาณที่พอเพียงในการแสดงการ เปลี่ยนแปลงได้เท่านั้นเพราะปริมาณอินดิเคเตอร์ที่มากเกินไปจะทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเปลี่ยน อันมีผลถึงความต่างศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยน ทำให้จุดสุดท้ายของปฏิกิริยาจากการติเตตรเปลี่ยนไปควย

การ เลือกอินดิเคเตอร์นั้นดูจากค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (  $E^{\circ}$  ) ของอินดิเคเตอร์ ดังได้กล่าวไว้แล้วว่าจะต้องเท่าหรือใกล้เคียงกับความต่างศักย์ไฟฟ้าในช่วงที่ปฏิกิริยาของสารเหล่านั้นสิ้นสุดลง ( Equivalent point ) ที่เดิมและสีที่เปลี่ยนแปลงไปของอินดิเคเตอร์สามารถเห็นได้ชัดเจนควยตาเปล่า และสีของปฏิกิริยาของ —

สารที่นำมาวิเคราะห์ (Reactant) จะต้องไม่กระทบกระเทือนต่อการเห็นการเปลี่ยนแปลงของอินดิเคเตอร์ด้วย

การหาค่าซีไอส์ โดยใช้ไปแคสเซ็นมีโคโครเมตเป็นสารเคมีที่ออกซิเจนโดยวิธีมาตรฐานหรือวิธีเรปรีดิก้าม เราใช้ไปแคสเซ็นมีโคโครเมตในกรดคลอริกกับเฟอร์รัสเอมโมเนียซัลเฟต โดยมีเฟอร์โรอิน (Ferroun) หรือ (Tri-ortho Phenanthroline Ferrous sulphate) หรือ (๑,๑๐ phenanthroline ferrous sulphate) โดยมีแอมโมเนียซัลเฟต (๑,๑๐ phenanthroline ) ละลายในสารละลายของเฟอร์รัสซัลเฟต (FeSO<sub>4</sub>) ไดเฟอโรอินส์แดง (Reduced Form) ที่อุณหภูมิห้อง



ในสภาพออกซิไดซ์ (Oxidized Form) เป็นสีฟ้าอ่อน โดยปกติจะละลายตัวอย่างต่างๆ ได้ด้วยกรดแก่ และสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรของโคบอลต์ (Co<sup>++</sup>), ทองแดง (Cu<sup>++</sup>), นิกเกิล (Ni<sup>++</sup>), แคดเมียม (Cd<sup>++</sup>) และสังกะสี (Zn<sup>++</sup>) และจะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรดและมีอุณหภูมิสูง โดยที่ปกติมันจะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆ ในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรดและอุณหภูมิห้อง เมื่อมีปริมาณสารที่นำมาวิเคราะห์ (Titant) มากเกินพอ เฟอร์โรอินส์จัดเป็นสารที่เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (Reversible Indicator) ได้ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้จะเกิดขึ้นเวลาที่เราสามารถเห็นได้ชัดเจน