

## แบบฝึกหัดบทที่ 10

### การไทเทรตกรด-เบสในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำ

1) จงเขียนสมการอโตโปรโตไลซิสของตัวทำละลายต่อไปนี้

- |                                    |   |
|------------------------------------|---|
| a) $\text{H}_2\text{O}$            | d) $\text{CH}_3\text{OH}$                       |
| b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | e) $\text{HCOOH}$                               |
| c) $\text{H}_2\text{SO}_4$         | f) $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ |

**คำตอบ**

- a)  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$   
 b)  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$   
 c)  $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$   
 d)  $2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$   
 e)  $2\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOOH}_2^+ + \text{HCOO}^-$   
 f)  $2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3^+\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}^-$

2) จงคำนวณหา pH ของสารละลายในโจทย์ข้อ 1 เมื่อ  $\text{pH} = -\log(\text{H}_3\text{O}^+)$ ,  $\log[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]$  ..... เป็นต้น

**คำตอบ**

a)  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$   
 $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1 \times 10^{-14}$   
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-7}$   
 $\text{pH} = 7.00$

b)  $K_s = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = 1 \times 10^{-19.1}$

(จากตารางที่ 8.1 หน้า 277 ของหนังสือเคมีวิเคราะห์ I (CH 233))

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ ] = -\frac{1}{2} \log K_s \\ &= \frac{1}{2} \times 19.1 = 9.55 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{pH} = 9.55$$

$$\text{c) } K_s = [ \text{H}_3^+\text{SO}_4 ] [ \text{HSO}_3^- ] = 1 \times 10^{-3.6}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} = -\log [ \text{H}_3^+\text{SO}_4 ] &= -\frac{1}{2} \log K_s \\ &= \frac{1}{2} \times 3.6 \end{aligned}$$

$$= 1.80$$

$$\therefore \text{pH} = 1.80$$

$$\text{d) } K_s = [ \text{CH}_3\text{OH}_2^+ ] [ \text{CH}_3\text{O}^- ] = 1 \times 10^{-16.7}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} = -\log [ \text{CH}_3\text{OH}_2^+ ] &= -\frac{1}{2} \log K_s \\ &= \frac{1}{2} \times 16.7 = 8.35 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{pH} = 8.35$$

$$\text{e) } K_s = [ \text{HCOOH}_2^+ ] [ \text{HCOO}^- ] = 1 \times 10^{-6.2}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} = -\log [ \text{HCOOH}_2^+ ] &= -\frac{1}{2} \log K_s \\ &= \frac{1}{2} \times 6.2 = 3.10 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{pH} = 3.10$$

$$\text{f) } K_s = [ \text{NH}_3^+\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 ] [ \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}^- ] = 1 \times 10^{-15.3}$$

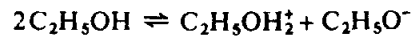
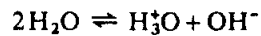
$$\begin{aligned} \text{pH} = -\log [ \text{NH}_3^+\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 ] &= -\frac{1}{2} \log K_s \\ &= \frac{1}{2} \times 15.3 = 7.65 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{pH} = 7.65$$

3) ตัวทำละลายแอมฟิโพรติกและอะโพรติก คืออะไร

คำตอบ

ตัวทำละลายแอมฟิโพรติก หมายถึงตัวทำละลายที่สามารถเกิดการแตกตัวด้วยตัวเอง (self-dissociation) หรือเกิดอโตโปรโตไลซิส ตัวอย่างตัวทำละลายพวกนี้ได้แก่ น้ำ, แอลกอฮอล์, กรดแอสติก และแอมโมเนีย



ตัวทำละลายอะโพรติก หมายถึงตัวทำละลายที่ไม่สามารถเกิดอโตโปรโตไลซิส และไม่มีคุณสมบัติเป็นกรดหรือเบส ตัวทำละลายกลุ่มนี้ได้แก่ เบนซีน, คาร์บอน-เตตระคลอไรด์ และ เพนเทน

- 4) a) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N  $\text{HClO}_4$  ด้วย 0.100 N  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  ซึ่งสารทั้งสองละลายในตัวทำละลายเอธานอลที่แห้ง สมมติว่าทั้งกรดและเบสแตกตัวได้หมดในตัวทำละลาย คำนวณ pH ( $-\log[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]$ ) หลังจากไทเทรต 0.00, 12.5, 24.0, 24.9, 25.0, 25.1, 26.0 และ 30.0 ลบ.ซม. ของเบส
- b) เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลง pH จาก 24.9 ถึง 25.1 ลบ.ซม. ของการไทเทรต ข้อ a) กับการไทเทรตโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายและใช้เบส  $\text{NaOH}$

คำตอบ

a) เมื่อยังไม่เติมเบส 0.00 ลบ.ซม. ของ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$

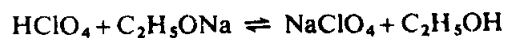


โจทย์กำหนดให้แตกตัวได้หมดในตัวทำละลาย  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

$$\therefore [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] = 0.0500 \text{ N}$$

$$\text{pH} = 1.30$$

เมื่อเติมเบส 12.5 ลบ.ซม.

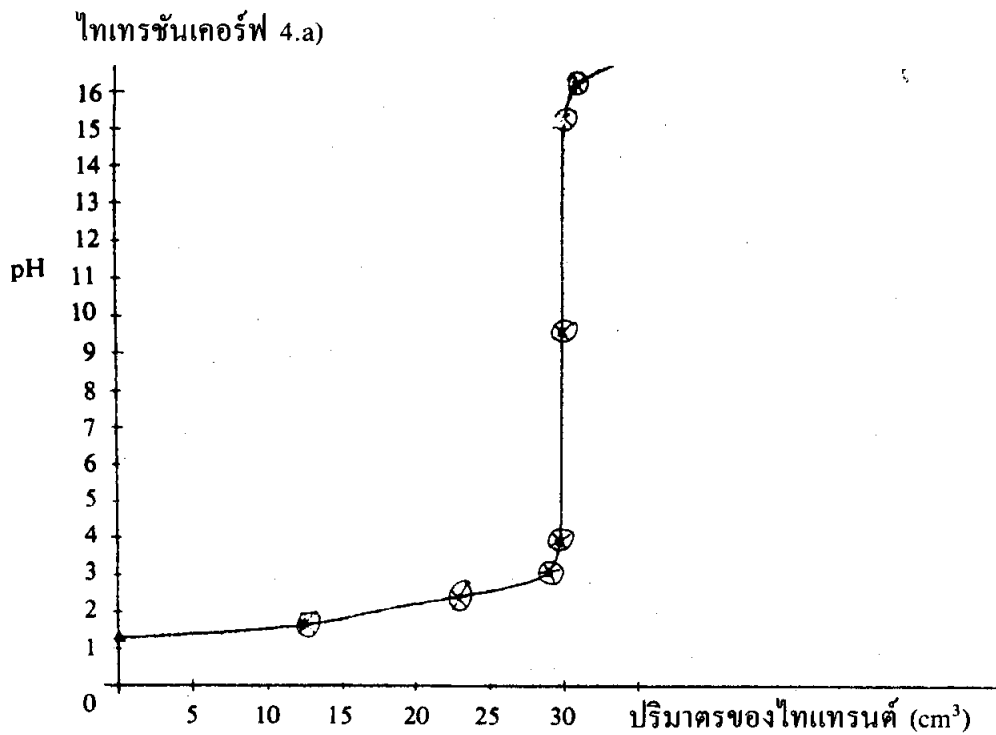


$$[\text{HClO}_4] \text{ ที่เหลือ} = \frac{0.0500 \times 50.00 - 0.100 \times 12.5}{62.5}$$
$$= 0.02 \text{ N}$$

$$\text{pOH} = 3.88$$

$$\text{pH} = 14.00 - 3.88 = 10.12$$

เมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย จะปรากฏว่าจุดต่าง ๆ ก่อนถึงจุดสมมูล จะคำนวณ pH ได้เท่ากับ  
เมื่อใช้  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  เป็นตัวทำละลาย แต่จุดสมมูล และจุดเลขจุดสมมูล จะได้ pH ต่างกัน  
ทั้งนี้เป็นเพราะว่าค่าคงที่ของการเกิดไฮโดรอกไซด์ไอออนของ  $\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  มีค่าต่างกัน  
แต่ถ้าคำนวณ pOH ที่จุดเลขจุดสมมูล จะได้เท่ากันทั้ง 2 ตัวทำละลาย

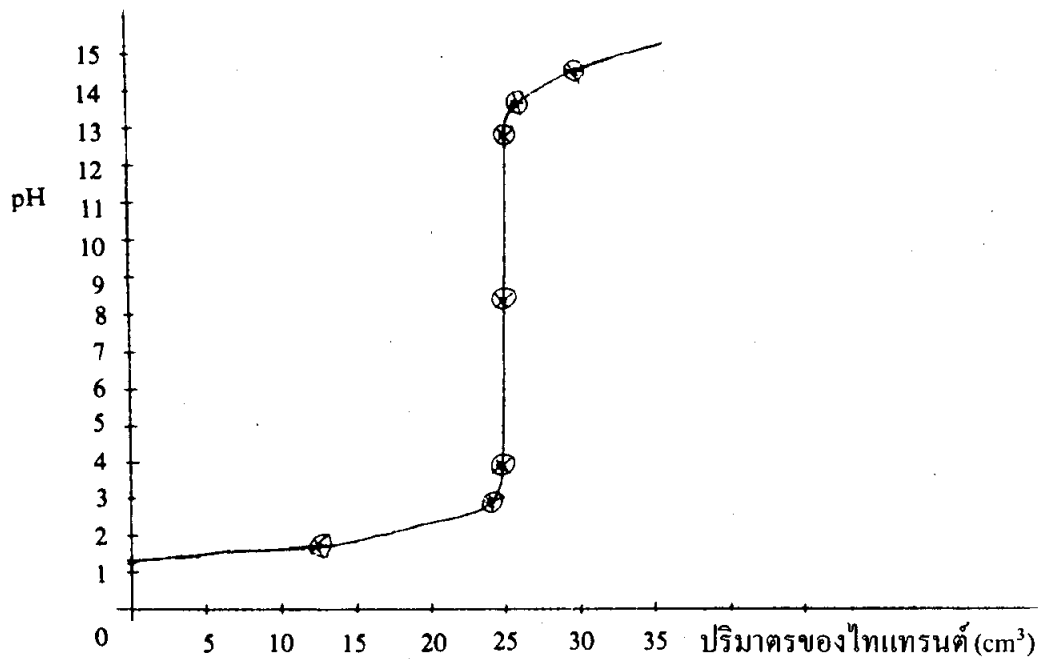


5) จากโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 4 เปลี่ยนตัวทำละลายเป็นเมทานอล (CH<sub>3</sub>OH) และใช้เบส NaOCH<sub>3</sub>

คำตอบ

ปริมาณไทเทรนต์ NaOCH <sub>3</sub> (cm <sup>3</sup> )	pH จำนวนแบบเดียวกับข้อ 4
0.00	pH = 1.30
12.5	pH = 1.70
24.0	pH = 2.87
24.9	pH = 3.87
25.00	pH = $-\frac{1}{2} \log K_a = \frac{1}{2} \times 16.7 = 8.35$
25.1	pH = 16.7 - 3.88 = 12.82
26.0	pH = 16.7 - 2.88 = 13.82
30	pH = 16.7 - 2.20 = 14.50

ไทเทรชันเคอร์ฟ 5.



6) จงคำนวณ pH ของสารละลายกรดแอซีติก (acetic acid) ในตัวทำละลายของน้ำและในเมทานอล ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดแอซีติกใน  $\text{CH}_3\text{OH} = 3.0 \times 10^{-10}$

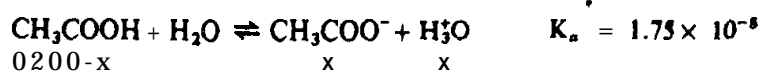
- a) 0.200 F acetic acid  
 b) 0.200 F acetic acid และ 0.100 F sodium acetate  
 c) 0.200 F sodium acetate

ตอบ	pH ในน้ำ	pH ใน ethanol
a)	2.73	5.11
b)	4.46	9.22
c)	9.53	12.76

คำตอบ

**a) 0.200 F acetic acid**

ในตัวทำละลายของน้ำ

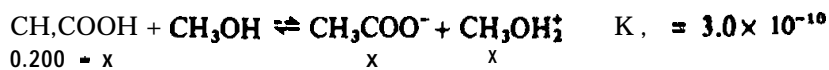


$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.200 - x)}$$

$$x = 1.87 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.73$$

ในตัวทำละลายของ  $\text{CH}_3\text{OH}$



$$3.0 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{(0.200 - x)}$$

$$x = 7.74 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5.11$$

**b) 0.200 F acetic acid และ 0.100 F sodium acetate**

ในตัวทำละลายของน้ำ

$$1.75 \times 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{(0.100)}{(0.200)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.5 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.46$$



7) จงคำนวณ pH ของสารละลายต่อไปนี้ในน้ำและในเอทานอลที่แห้ง ( $\text{pH} = -\log [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]$ )  $K_b$  ของอะนิลีน ในเอทานอล =  $4.0 \times 10^{-14}$

- a) 0.0100 F  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$   
 b) 0.0100 F  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^+$  และ 0.0200 F  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$   
 c) 0.0100 F  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^+$

คำตอบ

วิธีการคำนวณคล้ายกับข้อ 8.

ข้อ	ในตัวทำละลายน้ำ	ในตัวทำละลายเอทานอล
a	$K_b \text{ C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = 3.94 \times 10^{-10}$ $3.94 \times 10^{-10} = \frac{y^2}{(0.0100 - y)}$ $[\text{OH}^-] = y = 1.98 \times 10^{-6}$ $\text{pOH} = 5.70$ $\text{pH} = 14.00 - 5.70 = 8.30$	$K'_b \text{ C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = 4.0 \times 10^{-14}$ $4.0 \times 10^{-14} = \frac{y^2}{(0.0100 - y)}$ $[\text{OH}^-] = y = 2.0 \times 10^{-8}$ $\text{pOH} = 7.70$ $\text{pH} = 19.1 - 7.70 = 11.40$
b	$3.94 \times 10^{-10} = [\text{OH}^-] \frac{(0.0100)}{(0.0200)}$ $[\text{OH}^-] = 7.88 \times 10^{-10}$ $\text{pOH} = 9.10$ $\text{pH} = 14.00 - 9.10 = 4.90$	$4.0 \times 10^{-14} = [\text{OH}^-] \frac{(0.0100)}{(0.0200)}$ $[\text{OH}^-] = 8.0 \times 10^{-14}$ $\text{pOH} = 13.10$ $\text{pH} = 19.10 - 13.10 = 6.00$
c	$K'_a = \frac{1 \times 10^{-14}}{3.94 \times 10^{-10}} = 2.54 \times 10^{-5}$ $2.54 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.0100 - x)}$ $x = 5.04 \times 10^{-4}$ $\text{pH} = 3.30$	$K'_a = \frac{1 \times 10^{-19.1}}{4.0 \times 10^{-14}} = 1.99 \times 10^{-6}$ $1.99 \times 10^{-6} = \frac{x^2}{(0.0100 - x)}$ $x = 1.41 \times 10^{-4}$ $\text{pH} = 3.85$



8) และ 9) ฝึกหัดทำด้วยตนเอง

10) สารละลายโซเดียมเอทอกไซด์ ( $C_2H_5ONa$ ) ละลายในเอทานอลที่แห้งเข้มข้น 0.1000 F ใช้ไทเทรตสารละลาย 0.100 F ของอะนิลีนีเยมคลอไรด์ในเอทานอล ( $C_6H_5NH_3Cl$ ) จำนวน 50.0 ลบ.ซม.

a) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตโดยการคำนวณ pH ( $-\log[C_2H_5OH_2^+]$ ) เมื่อเติม 0.0, 10.0, 25.0, 40.0, 49.0, 49.9, 50.0, 50.1, 51.0 และ 60.0 ลบ.ซม. ของเบส ( $K'_a$  ของอะนิลีนในเอทานอล =  $4.0 \times 10^{-14}$ )

b) เปรียบเทียบข้อมูลของ a) กับการไทเทรตในสารละลายของน้ำโดยไทเทรต 0.1000 F อะนิลีนีเยมคลอไรด์ด้วย 0.100 F NaOH

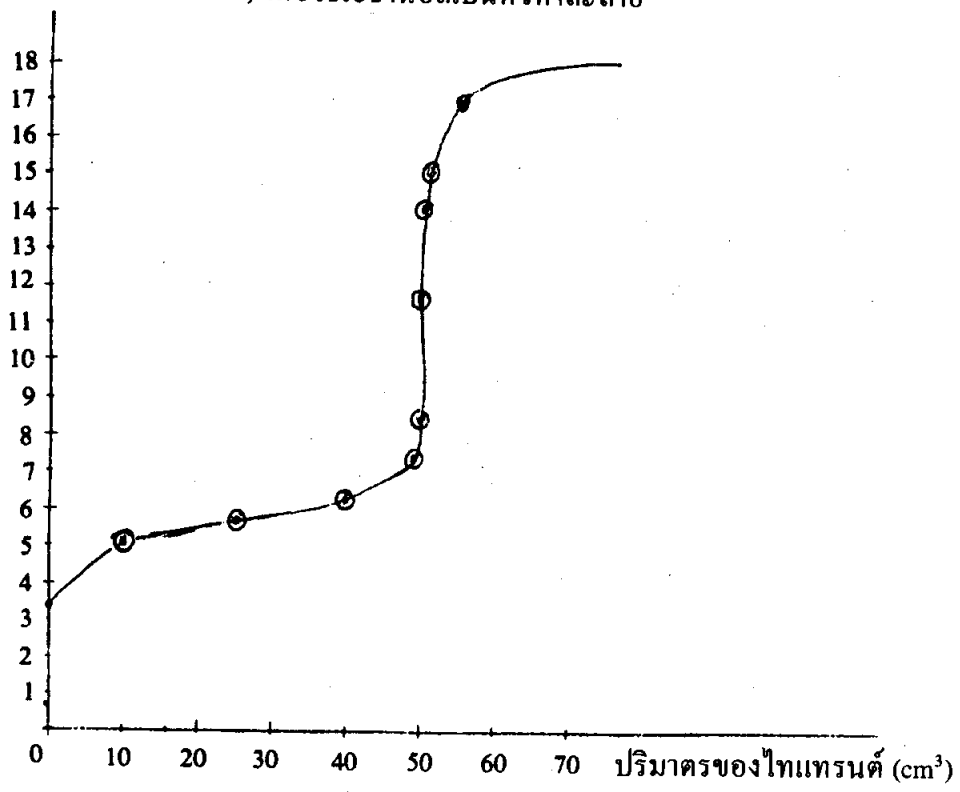
คำตอบ

ไทเทรนต์ (cm <sup>3</sup> )	pH เมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย	pH เมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย
0.00	$C_6H_5NH_3^+ + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + C_2H_5OH_2^+$ $0.100 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$ $K'_a = \frac{K_a}{K'_b} = \frac{7.95 \times 10^{-20}}{4.0 \times 10^{-14}}$ $= 1.99 \times 10^{-6}$ $1.99 \times 10^{-6} = \frac{x^2}{(0.100 - x)}$ $x = 4.46 \times 10^{-4}$ <p>pH = 3.35</p>	$C_6H_5NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H_3O^+$ $0.100 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$ $K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{3.94 \times 10^{-10}}$ $= 2.54 \times 10^{-5}$ $2.54 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.100 - x)}$ $x = 1.59 \times 10^{-3}$ <p>pH = 2.80</p>
10.0	$[C_6H_5NH_3^+] = \frac{50.0 \times 0.100 - 10.0 \times 0.100}{60}$ $= 6.67 \times 10^{-2}$ $[C_6H_5NH_2] = \frac{10.0 \times 0.100}{60} = 1.67 \times 10^{-2}$ $1.99 \times 10^{-6} = [H_3O^+] = \frac{1.67 \times 10^{-2}}{6.67 \times 10^{-2}}$ $[H_3O^+] = 7.95 \times 10^{-6}$ <p>pH = 5.10</p>	$2.54 \times 10^{-5} = [H_3O^+] \times \frac{1.67 \times 10^{-2}}{6.67 \times 10^{-2}}$ $[H_3O^+] = 1.01 \times 10^{-4}$ <p>pH = 4.00</p>

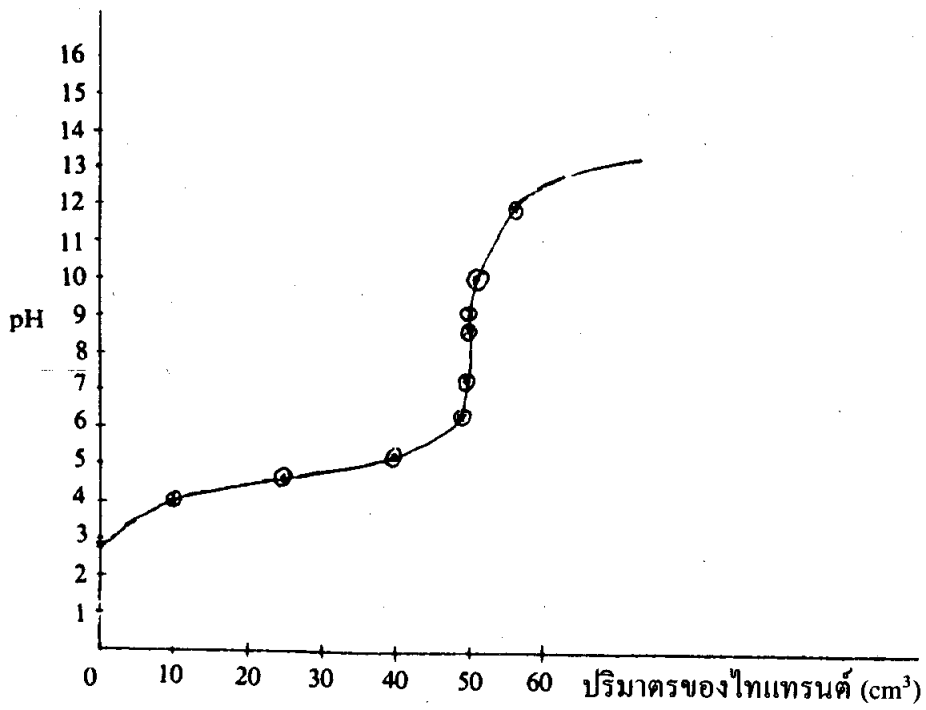
25.00	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = \frac{50.0 \times 0.100 - 25.0 \times 0.100}{75}$ $= 3.33 \times 10^{-2}$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = \frac{25.0 \times 0.100}{75}$ $= 3.33 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.99 \times 10^{-6} \times \frac{3.33 \times 10^{-2}}{3.33 \times 10^{-2}}$ $= 1.99 \times 10^{-6}$ <p>pH = 5.70</p>	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.54 \times 10^{-6} \times \frac{1.11 \times 10^{-2}}{4.44 \times 10^{-2}}$ $= 6.35 \times 10^{-6}$ <p>pH = 5.20</p>
40.0	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = \frac{50.0 \times 0.100 - 40.0 \times 0.100}{90}$ $= 1.11 \times 10^{-2}$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = \frac{40.0 \times 0.100}{90}$ $= 4.44 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.99 \times 10^{-6} \times \frac{1.11 \times 10^{-2}}{4.44 \times 10^{-2}}$ $= 4.98 \times 10^{-7}$ <p>pH = 6.30</p>	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.54 \times 10^{-6} \times \frac{1.11 \times 10^{-2}}{4.44 \times 10^{-2}}$ $= 6.35 \times 10^{-6}$ <p>pH = 5.20</p>
49.0	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = \frac{50.0 \times 0.100 - 49.0 \times 0.100}{99}$ $= 1.01 \times 10^{-3}$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = \frac{49.0 \times 0.100}{99}$ $= 4.95 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.99 \times 10^{-6} \times \frac{1.01 \times 10^{-3}}{4.95 \times 10^{-2}}$ $= 4.06 \times 10^{-8}$ <p>pH = 7.39</p>	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.54 \times 10^{-6} \times \frac{1.01 \times 10^{-3}}{4.95 \times 10^{-2}}$ $= 5.18 \times 10^{-7}$ <p>pH = 6.29</p>
49.9	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = \frac{50.0 \times 0.100 - 49.9 \times 0.100}{99.9}$ $= 1.00 \times 10^{-4}$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = \frac{49.9 \times 0.100}{99.9}$ $= 4.99 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.99 \times 10^{-6} \times \frac{1.00 \times 10^{-4}}{4.99 \times 10^{-2}}$ $= 3.99 \times 10^{-9}$ <p>pH = 8.40</p>	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.54 \times 10^{-6} \times \frac{1.00 \times 10^{-4}}{4.99 \times 10^{-2}}$ $= 5.01 \times 10^{-8}$ <p>pH = 7.30</p>

50.0	<p>ที่จุดสมมูลจะมีแค่ <math>C_6H_5NH_2 = \frac{50.0 \times 0.100}{100}</math></p> <p><math>\approx 0.050 \text{ M}</math></p> <p><math>C_6H_5NH_2 + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + C_2H_5O^-</math></p> <p><math>0.05 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x</math></p> <p><math>K_b = 4.0 \times 10^{-14} = \frac{x^2}{(0.05 - x)}</math></p> <p><math>x = [OH^-] = 4.47 \times 10^{-8}</math></p> <p><math>pOH = 7.35</math></p> <p><math>pH = 14 - 7.35</math></p> <p><math>= 6.65</math></p>	<p><math>C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-</math></p> <p><math>0.050 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x</math></p> <p><math>K_b = 3.94 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{(0.05 - x)}</math></p> <p><math>x = [OH^-] = 4.44 \times 10^{-6}</math></p> <p><math>pOH = 5.35</math></p> <p><math>pH = 14 - 5.35</math></p> <p><math>= 8.65</math></p>
50.1	<p><math>[C_2H_5ONa] = \frac{50.1 \times 0.100 - 50.0 \times 0.100}{100.1}</math></p> <p><math>= 1.00 \times 10^{-3}</math></p> <p><math>pOH = 5</math></p> <p><math>pH = 14 - 5 = 9.0</math></p>	<p><math>[NaOH] = \frac{50.1 \times 0.100 - 50.0 \times 0.100}{100.1}</math></p> <p><math>= 1.00 \times 10^{-3}</math></p> <p><math>pOH = 5.0</math></p> <p><math>pH = 14.0 - 5.0 = 9.0</math></p>
51.0	<p><math>[C_2H_5ONa] = \frac{51.0 \times 0.100 - 50.0 \times 0.100}{101.0}</math></p> <p><math>= 1.00 \times 10^{-4}</math></p> <p><math>pOH = 4.0</math></p> <p><math>pH = 14.0 - 4.0 = 10.0</math></p>	<p><math>[NaOH] = \frac{51.0 \times 0.100 - 50.0 \times 0.100}{101.0}</math></p> <p><math>= 1.00 \times 10^{-4}</math></p> <p><math>pOH = 4.0</math></p> <p><math>pH = 14.0 - 4.0 = 10.0</math></p>
60.0	<p><math>[C_2H_5ONa] = \frac{60.0 \times 0.100 - 50.0 \times 0.100}{110}</math></p> <p><math>= 9.09 \times 10^{-3}</math></p> <p><math>pOH = 2.04</math></p> <p><math>pH = 14.0 - 2.04</math></p> <p><math>= 11.96</math></p>	<p><math>[NaOH] = \frac{60.0 \times 0.100 - 50.0 \times 0.100}{110}</math></p> <p><math>= 9.09 \times 10^{-3}</math></p> <p><math>pOH = 2.04</math></p> <p><math>pH = 14.0 - 2.04</math></p> <p><math>= 11.96</math></p>

ไทเทรชันเคอร์ฟ 8) เมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย



ไทเทรชันเคอร์ฟ 8) เมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย



## แบบฝึกหัดเพิ่มเติมบทที่ 10

1. Write the ionization reaction of aniline,  $C_6H_5NH_2$ , in glacial acetic acid, and identify the conjugate acid of aniline. Write the ionization reaction of phenol  $C_6H_5OH$ , in ethylene diamine,  $NH_2CH_2CH_2NH_2$ , and identify the conjugate base of phenol.
2. What is the autoprotolysis constant of a solvent? To what solvents does this apply?
3. Explain why phenol can be titrated successfully in ethylene diamine but not in water.
4. Explain why pyridine can be titrated in dioxane but not in water.
5. Summarize the requirements and properties of solvents used to titrate weak acids.