

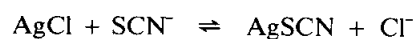
แบบฝึกหัดที่ 11

ทฤษฎีของการไทเทรตแบบตกตะกอน

- 1) ในการหาปริมาณโดยวิธีโวลฮาร์ด ทำไมการหาปริมาณคลอไรด์จึงมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นได้มากกว่าโบรไมด์ และไอโอดีน

คำตอบ

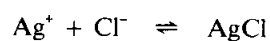
เพราะ AgCl มีค่า K_{sp} สูงกว่า AgBr และ AgI และค่า K_{sp} ของ AgCl มีค่าใกล้เคียงกับ K_{sp} ของ AgSCN ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนกับไทเทรนต์ SCN^- ขึ้นได้



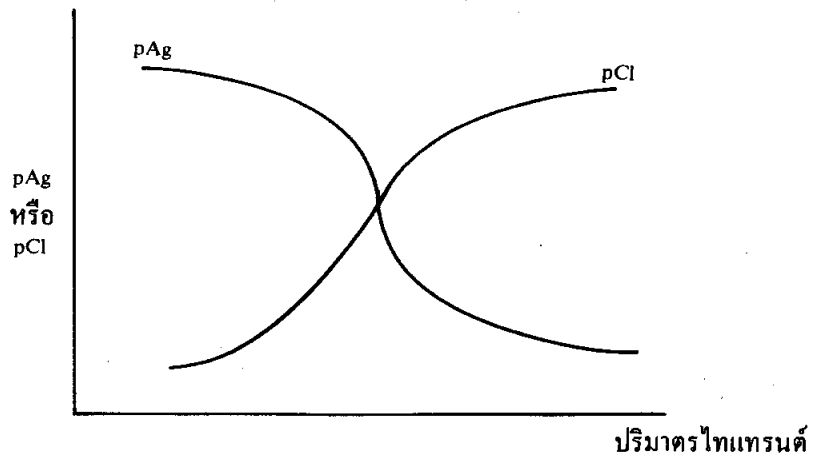
ในขณะที่ AgBr และ AgI ไม่เกิดปฏิกิริยานี้ขึ้น จึงทำให้มีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นน้อยกว่า

- 2) จงสร้างกราฟที่พลอตระหว่าง $p\text{Ag}$ กับ $p\text{Cl}$ และ $p\text{Ag}$ กับ $p\text{CrO}_4$ ในการไทเทรตแบบตกตะกอน โดยแสดงให้เห็นความแตกต่างระหว่างกราฟทั้งสอง

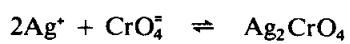
คำตอบ



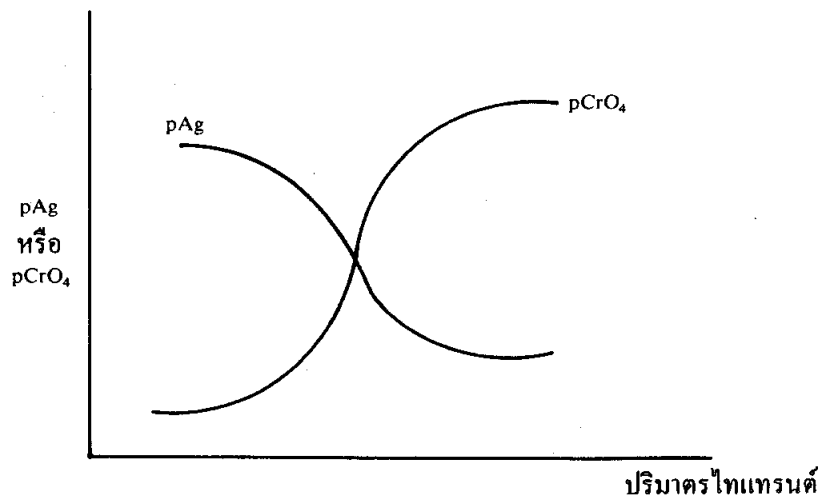
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการไทเทรตคลอไรด์กับเงินไอออน เกิดขึ้นในอัตราส่วน 1:1 ซึ่งทุก ๆ จุดของการไทเทรตจะมี $p\text{Ag} + p\text{Cl} = pK_{sp}$ ลักษณะกราฟที่พลอตระหว่าง $p\text{Ag}$ vs. ปริมาตรไทเทรนต์ กับ $p\text{Cl}$ vs. ปริมาตรไทเทรนต์จะมีลักษณะเหมือนกัน เพียงแต่กลับทิศทางการขึ้นลง ดังแสดงในรูปข้างล่างนี้



สำหรับการไทเทรต CrO_4^{2-} ด้วย Ag^+ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นในอัตราส่วน 2:1 ซึ่งทำให้ทุก ๆ จุดของการไทเทรตมีค่า $2p\text{Ag} + p\text{CrO}_4 = pK_{sp}$ ลักษณะไทเทรชันเคอร์ฟที่ได้จึงแตกต่างกัน กราฟที่พลอตระหว่าง $p\text{Ag}$ vs. ปริมาตรไทเทรนต์จะมีลักษณะแคบกว่ากราฟที่พลอตระหว่าง $p\text{CrO}_4$ vs. ปริมาตรไทเทรนต์ ดังแสดงในรูปข้างล่างนี้



- 3) สารตัวอย่าง 0.6000 กรัม ประกอบด้วย BaCl_2 และ KBr เท่านั้น ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 46.20 ลบ.ซม. ของ 0.1200 N AgNO_3 เกิดการตกตะกอนเฮไลต์เป็น AgCl และ AgBr จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ BaCl_2 ในสารผสมนี้

ตอบ 68.3

คำตอบ

$$\text{สมมติให้มี } \text{BaCl}_2 \text{ หนัก} = x \quad \text{กรัม}$$

$$\therefore \text{KBr หนัก} = 0.600 - x \quad \text{กรัม}$$

$$\text{BaCl}_2 \text{ หนัก } x \text{ กรัม} = \frac{x}{207.44} \quad \text{โมล}$$

$$\text{KBr หนัก } 0.600 - x \text{ กรัม} = \frac{0.600 - x}{119.0} \quad \text{โมล}$$

$$\therefore \frac{2 \times x}{207.44} + \frac{0.600 - x}{119.0} = \frac{46.20 \times 0.1200}{1,000}$$

$$x = 0.41 \quad \text{กรัม}$$

$$\% \text{ BaCl}_2 = \frac{0.41 \times 100}{0.60}$$

$$= 68.3 \%$$

- 4) สารตัวอย่างที่ประกอบด้วย NaCl , NaBr และ NaI เท่านั้นหนัก 0.3533 กรัม ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1000 N AgNO_3 จำนวน 45.0 ลบ.ซม. เพื่อตกตะกอนเฮไลต์เป็นเกลือเงิน สารตัวอย่างนี้ขนาดเดิมเมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับไดโครเมต ในสารละลายกรดเพื่อออกซิไดส์โบรมไนด์ และไอโอดิดเป็นโบรมีนและไอโอดีน แล้วนำสารละลายนี้มาไทเทรตกับสารละลาย AgNO_3 ชนิดเดิม เพื่อตกตะกอนคลอไรด์ ปรากฏว่าใช้ $\text{AgNO}_3 = 30.00$ ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ NaCl , NaBr , NaI ในสารตัวอย่าง

$$\text{ตอบ } \text{NaCl} = 49.30\% \quad \text{NaBr} = 27.22\% \quad \text{NaI} = 23.43\%$$

คำตอบ

$$\text{จำนวนมิลลิลิตรสมมูลของเฮไลต์ทั้งหมด} = 0.1000 \times 44.95$$

$$= 4.495$$

เมื่อทำปฏิกิริยากับคลอไรด์อย่างเดี่ยวยใช้ $\text{AgNO}_3 = 30.00$ ลบ.ชม.

$$\therefore \text{ปริมาณ NaCl} = 0.1 \times 30$$

$$= 3 \quad \text{มิลลิกรัมสมมูล}$$

$$\text{NaBr} + \text{NaI} = 4.495 - 3$$

$$= 1.495 \quad \text{มิลลิกรัมสมมูล}$$

$$\text{สมมติให้มี NaBr} = x \quad \text{มิลลิกรัมสมมูล}$$

$$\therefore \text{NaI} = 1.495 - x \quad \text{มิลลิกรัมสมมูล}$$

$$(3 \times 58.44) + (102.90 x) + [150 (1.495 - x)] = 0.3533 \times 10^3$$

$$175.32 + 102.90 x + 224.25 - 150 x = 0.3533 \times 10^3$$

$$x = \text{NaBr} = 0.9399 \quad \text{มิลลิกรัมสมมูล}$$

$$\therefore \text{NaI} = 1.495 - 0.9399 = 0.5551 \quad \text{มิลลิกรัมสมมูล}$$

$$\text{NaCl} = 3 \times 58.44 = 172.32 \quad \text{มิลลิกรัม}$$

$$= \frac{175.32}{353.3} \times 100$$

$$= 49.34 \%$$

$$\text{NaBr} = 102.90 \times 0.9399 = 96.72 \quad \text{มิลลิกรัม}$$

$$= \frac{96.72}{353.3} \times 100$$

$$= 27.22 \%$$

$$\text{NaI} = 150 \times 0.5551 = 83.26$$

$$= \frac{83.26}{353.3} \times 100$$

$$= 23.43 \%$$

- 5) สารตัวอย่างหนัก 0.7500 กรัม ซึ่งประกอบด้วย KClO_3 กับสารที่ไม่เกิดปฏิกิริยา ถูกรีดิวซ์ให้เป็นคลอไรด์ ใช้วิธีของโวลฮาร์ดเพื่อหาปริมาณคลอไรด์โดยใช้ 50.00 ลบ.ชม. ของ 0.1225 N AgNO_3 เติมลงในสารละลายแล้วไทเทรต Ag^+ ที่มากเกินไปด้วย 0.1080 N KSCN ปรากฏว่าใช้ $\text{KSCN} = 9.60$ ลบ.ชม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ KClO_3 ในสารตัวอย่าง

ตอบ 83.14

คำตอบ

$$\begin{aligned} \text{no. meq. KClO}_3 &= (50.00 \times 0.1225) - (0.1080 \times 9.60) \\ &= 5.088 \end{aligned}$$

$$\text{KClO}_3 \text{ หนัก} = 5.088 \times 122.6 \times 10^{-3} = 0.6238 \text{ กรัม}$$

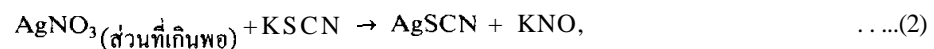
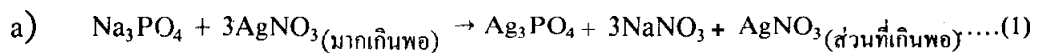
$$\begin{aligned} \% \text{ KClO}_3 &= \frac{0.6238}{0.7500} \times 100 \\ &= 83.17 \end{aligned}$$

6) สารตัวอย่างหนัก 0.5000 กรัม ประกอบด้วยไตรโซเดียมฟอสเฟตและมลทินที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ ถูกนำมาละลาย และทำให้สะเทินหลังจากนั้นเติม 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.200 N AgNO₃ แล้วกรองตะกอน Ag₃PO₄ ออก สารละลายที่ได้จากการกรองถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.1500 N KSCN ปรากฏว่าต้องใช้ KSCN เท่ากับ 22.82 cm³ (วิธีของโวลฮาร์ด) สำหรับตะกอน Ag₃PO₄ ถูกนำมาละลายในกรดไนตริก แล้วไทเทรตด้วยสารละลาย KSCN ชนิดเดิมปรากฏว่าใช้ไปเท่ากับ 43.85 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ P₂O₅ ในสารตัวอย่าง โดย

a) จำนวนจากการไทเทรต Ag⁺ ที่มากเกินไปในสารละลายที่กรองได้

b) จำนวนจากตะกอนที่นำมาละลายแล้วทำการไทเทรต

คำตอบ



จำนวนโมล AgNO₃ ทั้งหมด = จำนวนโมล AgNO₃ ส่วนที่เกินพอ + จำนวนโมล AgNO₃ ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ Na₃PO₄

$$\text{จำนวนโมล AgNO}_3 \text{ ส่วนที่เกินพอ} = \text{จำนวนโมล KSCN} \dots(3)$$

$$= \frac{0.1500 \times 22.82}{1,000}$$

$$= 3.423 \times 10^{-3} \text{ โมล} \dots(4)$$

$$\text{จำนวนโมล AgNO}_3 \text{ ทั้งหมด} = \frac{50.00 \times 0.200}{1,000}$$

$$= 10.00 \times 10^{-3} \text{ โมล} \dots(5)$$

แทนค่า (4) และ (5) ลงใน (3)

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมล AgNO}_3 \text{ ที่ทำปฏิกิริยา} &= 10.00 \times 10^{-3} - 3.423 \times 10^{-3} \\ &\text{พอดีกับ Na}_3\text{PO}_4 \\ &= 6.577 \times 10^{-3} \text{ โมล} \end{aligned}$$

จากปฏิกิริยาการตกตะกอนสมการที่ (1) แสดงว่า

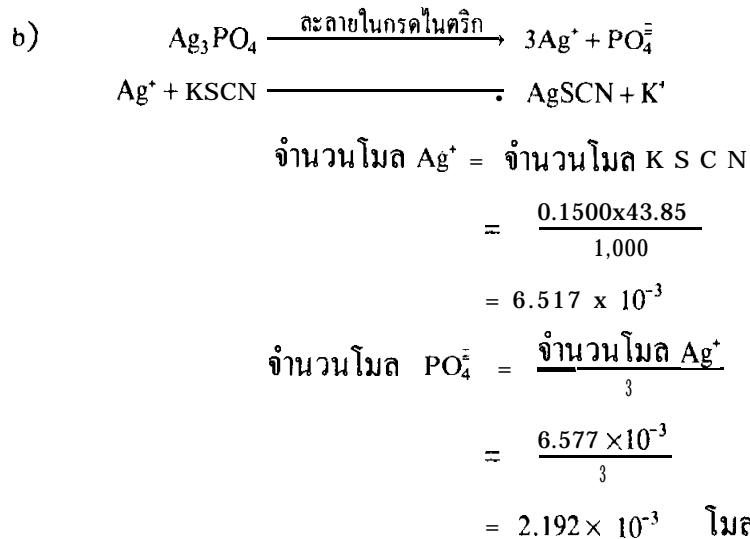
$$\begin{aligned} \frac{\text{จำนวนโมล AgNO}_3}{3} &= \frac{\text{จำนวนโมล Na}_3\text{PO}_4}{1} \\ \therefore \text{จำนวนโมล Na}_3\text{PO}_4 &= \frac{6.577 \times 10^{-3}}{3} \\ &= 2.192 \times 10^{-3} \text{ โมล} \end{aligned}$$

จากสูตรโมเลกุล Na_3PO_4 2 โมล จะให้ P_2O_5 ได้ 1 โมล

$$\text{จำนวนโมล P}_2\text{O}_5 = \frac{2.192 \times 10^{-3}}{2} \text{ โมล}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นน้ำหนักของ P}_2\text{O}_5 \text{ ได้} &= \frac{2.192 \times 10^{-3}}{2} \times \text{M.W. P}_2\text{O}_5 \\ &= \frac{2.192 \times 10^{-3}}{2} \times 142 \\ &= 0.1556 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ P}_2\text{O}_5 &= \frac{0.1556}{0.5000} \times 100 \\ &= 31.12 \end{aligned}$$



จากสูตรโมเลกุลแสดงว่า PO_4^{3-} 2 โมล จะให้ P_2O_5 ได้ 1 F u n

$$\text{จำนวนโมล } \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{2.192 \times 10^{-3}}{2}$$

$$\text{คิดเป็นน้ำหนักของ } \text{P}_2\text{O}_5 \text{ ได้} = \frac{2.192 \times 10^{-3}}{2} \times 142$$

$$= 0.1556$$

$$\therefore \% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{0.1556}{0.5000} \times 100$$

$$= 31.12$$

- 7) เหยือกน้ำหนัก 1 อัน น้ำหนัก 5.505 กรัม ถูกนำมาละลายในกรดไนตริก และทำให้สารละลายมีปริมาตร 250 ลบ.ซม. นำสารละลายมา 25.00 ลบ.ซม. ไทเทรตด้วย 41.00 ลบ.ซม. ของ 0.05100 N KCNS จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของเงินในเหรียญ

คำตอบ

$$\text{จำนวนโมล } \text{Ag}^+ \text{ ใน 25 ลบ.ซม.} = \frac{41.00 \times 0.05100}{1,000}$$

$$= 2.091 \times 10^{-3}$$

$$\text{ในสารละลาย 250 ลบ.ซม. จะมี } \text{Ag}^+ = 2.091 \times 10^{-3} \times \frac{250}{25}$$

$$= 0.02091 \quad \text{โมล}$$

$$= 0.02091 \times 108 \quad \text{กรัม}$$

$$= 2.258 \quad \text{กรัม}$$

$$\therefore \% \text{Ag ในเหรียญบาท} = \frac{2.258}{5.505} \times 100$$

$$= 41.02$$

- 8) 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 M คลอไรด์ ถูกนำมาไทเทรตกับ 0.1000 M AgNO_3 โดยวิธีมอห์ร์ (chromate indicator) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของความผิดพลาดของการไทเทรตที่เกิดขึ้น ถ้าความเข้มข้นตอนสุดท้ายของ CrO_4^{2-} มีค่า 0.00200 M

ตอบ +0.02

คำตอบ

$$K_{sp}AgCl = [Ag^+][Cl^-] = 1.82 \times 10^{-10}$$

ที่ eq. pt. จะมี $[Ag^+] = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5}$

$$K_{sp}Ag_2CrO_4 = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-12}$$

(แทนค่า $[CrO_4^{2-}] = 0.00200$) $[Ag^+]^2 = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{0.00200}$

$$[Ag^+] = 2.345 \times 10^{-5} \text{ M}$$

แสดงว่าจะมี $[Ag^+]$ เกิน $= 2.345 \times 10^{-5} - 1.35 \times 10^{-5} = +0.995 \times 10^{-5} \text{ M}$

$$+0.995 \times 10^{-5} \times 100 = V_{Ag^+} \times 0.100 \quad (\text{จาก } N_1V_1 = N_2V_2)$$

$$\therefore \text{จะต้องเติม } Ag^+ \text{ เกินไป} = 9.95 \times 10^{-3} \text{ ลบ.ชม.}$$

(ที่จุดสมมูลปริมาตรของสารละลาย = 100 มล.)

$$\% \text{ titration error} = \frac{+9.95 \times 10^{-3} \times 100}{50} = +0.02$$

- 9) ในการไทเทรต 50.00 ลบ.ชม. ของ 0.100 M คลอไรด์ด้วย 0.100 M $AgNO_3$ โดยวิธีมอห์ร์ จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตในเทอมของปริมาตรของ $AgNO_3$ ที่ต้องการใช้ไปเพื่อทำให้เกิดจุดยุติในสารละลายที่มีสภาวะดังต่อไปนี้

- 1.00 มิลลิโมลของ K_2CrO_4 ในสารละลาย
- ความเข้มข้นของ CrO_4^{2-} ตอนสุดท้าย = 0.100 M
- 1.00 มิลลิโมลของ K_2CrO_4 สารละลายมี pH = 4.00

คำตอบ

$$a) 1.00 \text{ มิลลิโมล } K_2CrO_4 = \frac{1.00}{10^3} \times \frac{10^3}{100}$$
$$= 0.01 \text{ M ในสารละลาย } 100 \text{ ลบ.ชม.}$$

$$[Ag^+]^2 = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{0.01} = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = 1.05 \times 10^{-5}$$

แสดงว่าต้องเติม $[Ag^+]$ น้อยไป $= 1.05 \times 10^{-5} - 1.35 \times 10^{-5}$

$$= -0.30 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{ปริมาตร } [Ag^+] \text{ ที่ผิดพลาด} = \frac{-0.30 \times 10^{-5} \times 100}{0.1} \quad (\text{จาก } N_1V_1 = N_2V_2)$$

$$= -0.30 \times 10^{-2} \text{ ลบ.ชม.}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ titration error} &= \frac{-0.30 \times 10^{-2} \times 100}{50} \\ &= -0.0015 \end{aligned}$$

$$b) \quad [Ag^+] = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{0.1} = 1.1 \times 10^{-11}$$

$$[Ag^+] = 0.33 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{ต้องเติม } [Ag^+] \text{ น้อยไป} &= 0.33 \times 10^{-5} - 1.35 \times 10^{-5} \\ &= -1.02 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

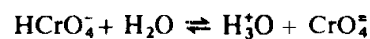
$$\text{ปริมาตร } Ag^+ \text{ ที่ผิดพลาด} = \frac{-1.02 \times 10^{-5} \times 100}{0.1} \text{ (จาก } N_1V_1 = N_2V_2)$$

$$= -1.20 \times 10^{-2} \text{ ลบ.ซม.}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ titration error} &= \frac{1.20 \times 10^{-2} \times 100}{50} \\ &= -0.024 \end{aligned}$$

$$c) \text{ ที่ } pH = 4.00, [H_3O^+] = 1 \times 10^{-4}$$

1.00 มิลลิโมลของ $K_2CrO_4 = 0.01 \text{ M}$ ในสารละลาย 100 ลบ.ซม.



$$K_{a2} = 3.2 \times 10^{-7} = \frac{[H_3O^+][CrO_4^{2-}]}{[HCrO_4^-]}$$

สมมติให้มี $[CrO_4^{2-}]$ ที่สมดุล = x

$$\therefore [HCrO_4^-] = 0.01 - x$$

$$3.2 \times 10^{-7} = \frac{x \cdot 10^{-4}(x)}{(0.01 - x)}$$

$$x = [CrO_4^{2-}] = 3.19 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[Ag^+] = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{3.19 \times 10^{-5}} = 3.45 \times 10^{-8}$$

$$[Ag^+] = 1.86 \times 10^{-4}$$

$$\begin{aligned} \text{ต้องเติม } [Ag^+] \text{ มากไป} &= 1.86 \times 10^{-4} - 1.35 \times 10^{-5} \\ &= +1.725 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{ปริมาตร } Ag^+ \text{ ที่ผิดพลาด} = + \frac{1.725 \times 10^{-4} \times 100}{0.1}$$

$$= +0.1725 \text{ ลบ.ซม.}$$

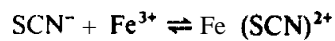
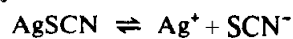
$$\begin{aligned} \% \text{ titration error} &= \frac{+0.1725 \times 100}{50} \\ &= +0.34 \end{aligned}$$

- 10) สีแดงของ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ เป็นสารที่บอกจุดยุติของการไทเทรตโดยวิธีโวลฮาร์ด ซึ่งสามารถสังเกตได้เมื่อมีความเข้มข้นเท่ากับ $6.4 \times 10^{-6} \text{ M}$ จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Fe^{3+} ที่ต้องใช้เพื่อทำให้สามารถเห็นจุดยุติที่จุดเดียวกับจุดสมมูล โดยไม่จำเป็นต้องกรองเอาตะกอน AgCl ออกก่อนไทเทรต Ag^+ ด้วย SCN^-
(แนะ : เมื่อไม่มีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นแสดงว่า

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{SCN}^-] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$$

คำตอบ

ที่จุดสมมูล



$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$$

$$\frac{K_{sp}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + 6.4 \times 10^{-6}$$

$$[\text{SCN}^-]^2 + 6.4 \times 10^{-6} [\text{SCN}^-] - 1.1 \times 10^{-12} = 0$$

$$[\text{SCN}^-] = 1.7 \times 10^{-7}$$

$$K_1 = 1.42 \times 10^2 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$$

$$1.42 \times 10^2 = \frac{6.4 \times 10^{-6}}{[\text{Fe}^{3+}] \times 1.7 \times 10^{-7}}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.27 \text{ โมล/ลิตร}$$

แสดงว่าต้องใช้ความเข้มข้น $[\text{Fe}^{3+}] = 0.27 \text{ โมล/ลบ.ดม.}$

- 11) สารตัวอย่างหนัก 3.133 กรัม เมื่อนำมาละลายแล้วเจือจางให้เป็น 500 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของคลอไรด์ในสารตัวอย่างจากวิธีต่าง ๆ ดังต่อไปนี้
- สารตัวอย่าง 50.00 ลบ.ซม. ตกตะกอนเป็น AgCl ได้หนัก 0.7562 กรัม
 - สารตัวอย่าง 25.00 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ AgNO_3 เข้มข้น 0.09467 N จำนวน 27.79 ลบ.ซม. โดยวิธีของมอห์ร แบลงค์ของไทเทรต = 0.12 ลบ.ซม.

- c) สารตัวอย่าง 40.00 ลบ.ชม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ AgNO_3 เข้มข้น 0.09467 N จำนวน 44.60 ลบ.ชม. โดยวิธีฟาเจนส์
- d) เติม AgNO_3 เข้มข้น 0.0626 N จำนวน 20.00 ลบ.ชม. ลงในสารละลายตัวอย่าง 10.00 ลบ.ชม. ไทเทรต Ag^+ ที่มากเกินไปพอดีด้วย 0.0306 N SCN^- ปรากฏว่าใช้ SCN^- ไปเท่ากับ 6.49 ลบ.ชม. (วิธีของโวลฮาร์ด)

ตอบ a) $\text{Cl} = 59.79\%$

คำตอบ

$$\begin{aligned} \text{a) สารตัวอย่าง 50.00 แสดงว่ามีปริมาณสาร} &= \frac{3.133 \times 50}{500} \\ &= 0.3133 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Cl} &= \frac{\text{wt AgCl} \cdot \frac{\text{gfw Cl}}{\text{gfw AgCl}} \times 100}{\text{wt sample}} \\ &= \frac{0.7562 \times \frac{35.5}{143.3} \times 100}{0.3133} \\ &= 59.79 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) สารตัวอย่าง 25.00 มล. จะมีเนื้อสาร} &= \frac{3.133 \times 25}{500} \\ &= 0.1566 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนมิลลิกรัมสมมูลของ Cl}^- &= 0.09467 (27.79-0.12) \\ &= 2.6195 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{แสดงว่ามี Cl}^- &= \frac{2.6195 \times 35.5}{1.000} \\ &= 0.09299 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\% \text{ Cl} = \frac{0.09299}{0.1566} \times 100 = 59.38$$

$$\begin{aligned} \text{c) สารตัวอย่าง 40.00 มล. จะมีเนื้อสาร} &= \frac{3.133 \times 40}{500} \\ &= 0.2506 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนมิลลิกรัมสมมูลของ Cl}^- &= 0.09467 \times 44.60 \\ &= 4.2223 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{แสดงว่ามี Cl}^- &= 4.2223 \times 35.5 \times 10^{-3} \\ &= 0.1499 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Cl} &= \frac{0.1499}{0.2506} \times 100 \\ &= 59.81 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{d) สารตัวอย่าง } 10.00 \text{ มล. จะมีเนื้อสาร} &= \frac{3.133 \times 10}{500} \\ &= 0.06266 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนมิลลิกรัมสมมูล Cl}^- &= (20 \times 0.0626) - (0.0306 \times 6.49) \\ &= 1.0534 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{แสดงว่ามี Cl}^- &= 1.0534 \times 35.5 \times 10^{-3} \\ &= 0.03739 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Cl} &= \frac{0.03739}{0.06266} \times 100 \\ &= 59.67 \end{aligned}$$

- 12) 5.00 มิลลิโมลของ NaCl ถูกนำมาละลายใน 50 ลบ.ซม. ของ 0.0100 F K₂CrO₄ แล้วนำมาไทเทรตด้วย 0.100 F AgNO₃ จงคำนวณหาค่า pCl เมื่อ Ag₂CrO₄ เริ่มตกตะกอน

คำตอบ

$$[\text{Cl}^-] = \frac{5.0}{50} = 0.1000 \text{ M}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.0100 \text{ M}$$

$$K_{sp} \text{AgCl} = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1.1 \times 10^{-12}$$

พิจารณาค่าการละลายของตะกอน AgCl และ Ag₂CrO₄

$$\begin{aligned} \text{AgCl จะมีค่าการละลาย} &= \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} \\ &= 1.35 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ จะมีค่าการละลาย} &= 3\sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-12}}{4}} \\ &= 0.65 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

AgCl มีค่าการละลายน้อยกว่า แสดงว่าจะตกตะกอนก่อน เมื่อ Ag₂CrO₄ เริ่มตกตะกอน ให้หาความเข้มข้นของ Ag⁺ ที่ต้องใช้ในการทำให้ Ag₂CrO₄ เริ่มตกตะกอน

$$[\text{Ag}^+]^2 = \frac{K_{sp, \text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

$$= \frac{1.1 \times 10^{-12}}{0.0100}$$

$$= 1.1 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.05 \times 10^{-5}$$

ในสารละลายต้องมีความเข้มข้นของ $[\text{Ag}^+] = 1.05 \times 10^{-5} \text{ M}$ จึงจะทำให้ Ag_2CrO_4 เริ่มตกตะกอน

$$\therefore \text{ในสารละลายจะมี } [\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp, AgCl}}}{[\text{Ag}^+]}$$

$$= \frac{1.82 \times 10^{-10}}{1.05 \times 10^{-5}}$$

$$= 1.73 \times 10^{-5}$$

$$\text{pCl} = 4.76$$

13) 14) 15) และ 16) ฝึกหัดทำด้วยตนเอง

17) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต โดยการพลอตระหว่าง pM กับปริมาตรของไทแทรนต์ที่เติมของการไทเทรตต่อไปนี้

a) 20.0 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F AgNO_3 กับ 0.0200 F NH_4SCN

b) 30.0 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F AgNO_3 กับ 0.0200 F KI

c) 30.0 ลบ.ซม. ของ 0.00100 F AgNO_3 กับ 0.00100 F NaCl

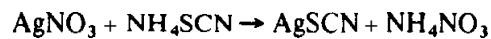
d) 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F Na_2SO_4 กับ 0.0200 F $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

e) 60.0 ลบ.ซม. ของ 0.0300 F BaCl_2 กับ 0.0600 F Na_2SO_4

f) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F NaI กับ 0.200 F TlNO_3 ($K_{\text{sp, TlI}} = 6.5 \times 10^{-8}$)

คำตอบ

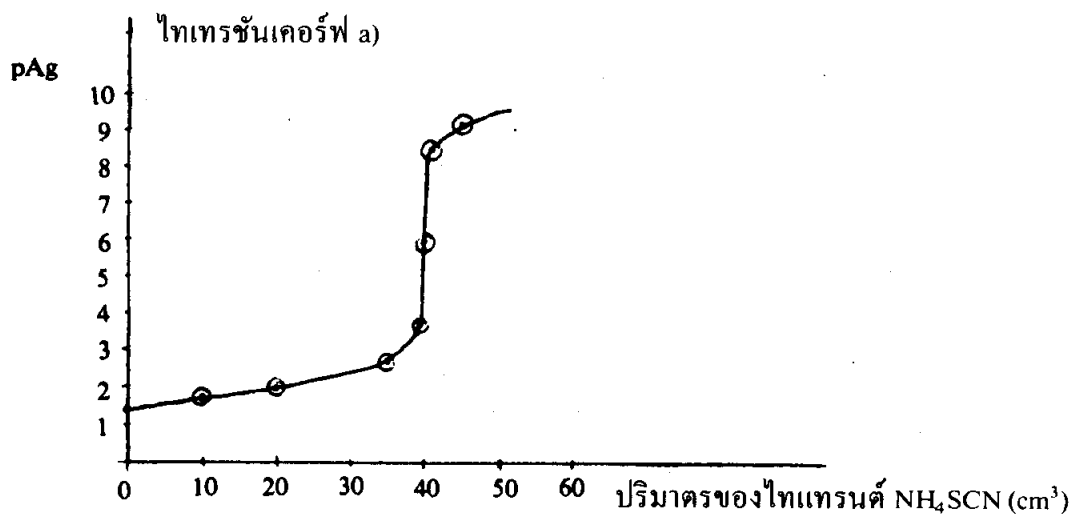
a) 20.0 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F AgNO_3 กับ 0.0200 F NH_4SCN



ปริมาณไทแทรนต์ 0.0200 F NH_4SCN	pAg
0.00	$[\text{Ag}^+] = 0.0400$ pAg = 1.40

10.00	$[\text{Ag}^+] = \frac{20 \times 0.04 - 10 \times 0.0200}{30} = 0.02$ $\text{pAg} = 1.70$
20.00	$[\text{Ag}^+] = \frac{20 \times 0.04 - 20 \times 0.02}{40} = 0.01$ $\text{pAg} = 2.0$
35.00	$[\text{Ag}^+] = \frac{20 \times 0.04 - 35 \times 0.02}{55} = 1.82 \times 10^{-3}$ $\text{pAg} = 2.74$
39.0	$[\text{Ag}^+] = \frac{20 \times 0.04 - 39 \times 0.02}{59} = 3.39 \times 10^{-4}$ $\text{pAg} = 3.47$
39.5	$[\text{Ag}^+] = \frac{20 \times 0.04 - 39.5 \times 0.02}{59.5} + \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}^+]}$ $= 1.68 \times 10^{-4} + \frac{1.1 \times 10^{-12}}{[\text{Ag}^+]}$ $[\text{Ag}^+]^2 - 1.68 \times 10^{-4} [\text{Ag}^+] - 1.1 \times 10^{-12} = 0$ $[\text{Ag}^+] = 1.68 \times 10^{-4}; \text{pAg} = 3.77$
40.0	$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.1 \times 10^{-12}}$ $= 1.05 \times 10^{-6}$ $\text{pAg} = 5.98$
40.5	$[\text{SCN}^-] = \frac{40.5 \times 0.0200 - 20 \times 0.0400}{60.5} + \frac{K_{sp}}{[\text{SCN}^-]}$ $= 1.65 \times 10^{-4} + \frac{1.1 \times 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]}$ $[\text{SCN}^-]^2 - 1.65 \times 10^{-4} [\text{SCN}^-] - 1.1 \times 10^{-12} = 0$ $[\text{SCN}^-] = 1.65 \times 10^{-4}$ $[\text{Ag}^+] = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{1.65 \times 10^{-4}} = 6.67 \times 10^{-9}$ $\text{pAg} = 8.18$

41.0	$[\text{SCN}^-] = \frac{1 \times 0.02}{61} = 3.28 \times 10^{-4}$ $[\text{Ag}^+] = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{3.28 \times 10^{-4}} = 3.35 \times 10^{-9}$ $\text{pAg} = 8.48$
45.0	$[\text{SCN}^-] = \frac{5 \times 0.02}{65} = 1.54 \times 10^{-3}$ $[\text{Ag}^+] = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{1.54 \times 10^{-3}} = 7.14 \times 10^{-10}$ $\text{pAg} = 9.15$

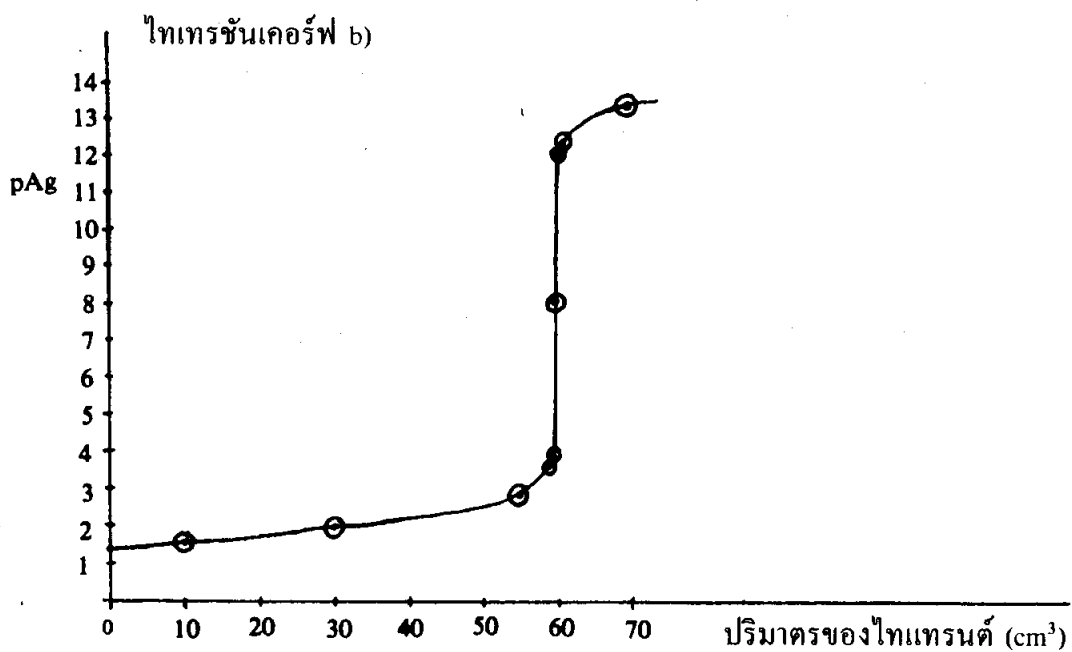


b) 30 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F AgNO₃ กับ 0.0200 F KI



ปริมาณไทเทรนต์ 0.0200 F KI	pAg
0.00	$[\text{Ag}^+] = 0.04$ $\text{pAg} = 1.40$
10.00	$[\text{Ag}^+] = \frac{30 \times 0.0400 - 10 \times 0.0200}{40} = 2.5 \times 10^{-2}$ $\text{pAg} = 1.60$
30.00	$[\text{Ag}^+] = \frac{30 \times 0.0400 - 30 \times 0.0200}{60} = 0.01$ $\text{pAg} = 2.0$
55.0	$[\text{Ag}^+] = \frac{30 \times 0.0400 - 55 \times 0.0200}{85} = 1.18 \times 10^{-3}$ $\text{pAg} = 2.93$
59.0	$[\text{Ag}^+] = \frac{30 \times 0.0400 - 59.0 \times 0.0200}{89} = 2.24 \times 10^{-4}$ $\text{pAg} = 3.65$
59.5	$[\text{Ag}^+] = \frac{30 \times 0.0400 - 59.5 \times 0.0200}{89.5} = 1.12 \times 10^{-4}$ $\text{pAg} = 3.95$
60.0	$\text{pAg} = \frac{1}{2} \text{p}K_{sp} = 8.04$
60.5	$[\text{I}^-] = \frac{0.5 \times 0.0200}{90.5} = 1.10 \times 10^{-4}$ $[\text{Ag}^+] = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.1 \times 10^{-4}} = 7.55 \times 10^{-13}$ $\text{pAg} = 12.12$

61.0	$[I^-] = \frac{1 \times 0.0200}{91} = 2.2 \times 10^{-4}$ $[Ag^+] = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{2.2 \times 10^{-4}} = 3.77 \times 10^{-13}$ $pAg = 12.42$
70.0	$[I^-] = \frac{10 \times 0.0200}{100} = 2.0 \times 10^{-3}$ $[Ag^+] = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{2.0 \times 10^{-3}} = 4.15 \times 10^{-14}$ $pAg = 13.38$

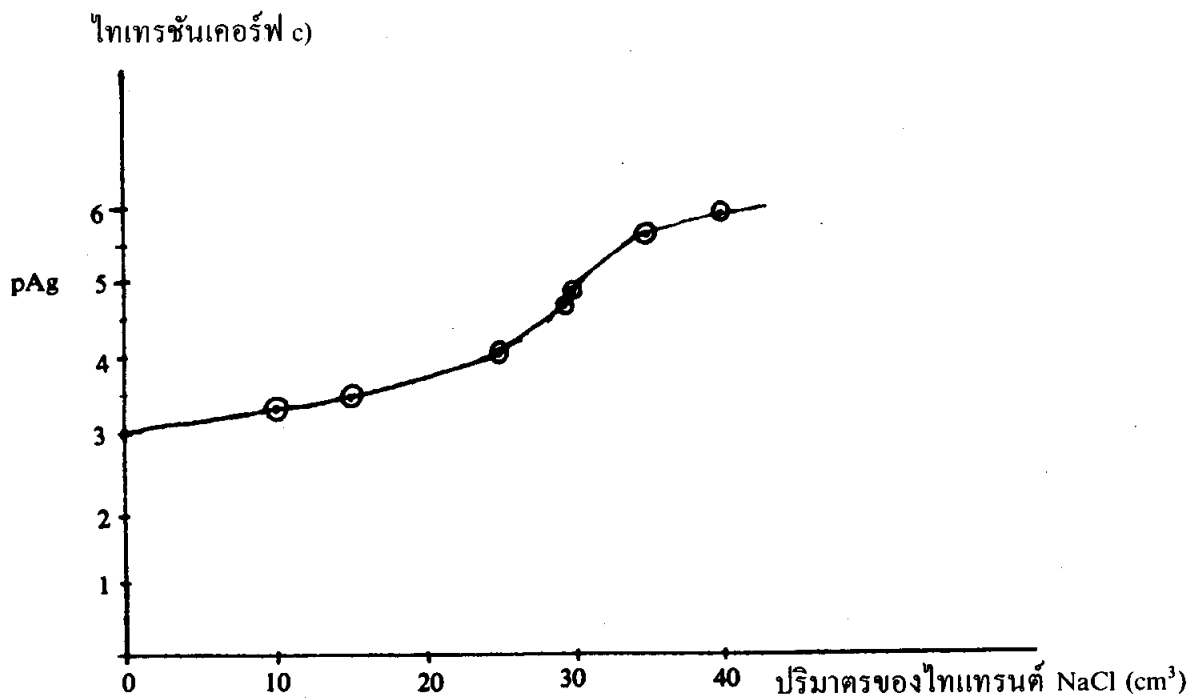


c) 30.0 ลบ.ซม. ของ 0.00100 F AgNO₃ กับ 0.00100 F NaCl

$$K_{sp} \text{ AgCl} = 1.82 \times 10^{-10}$$

ปริมาณไทแทนต์ 0.00100 F NaCl (cm ³)	pAg
0.00	[Ag ⁺] = 0.001 pAg = 3
10.0	[Ag ⁺] = $\frac{30 \times 0.00100 - 10 \times 0.00100}{40} = 5.0 \times 10^{-4}$ pAg = 3.30
15.0	[Ag ⁺] = $\frac{(30 - 15) 0.00100}{45} = 3.33 \times 10^{-4}$ pAg = 3.48
25.0	[Ag ⁺] = $\frac{(30 - 25) 0.00100}{55} = 9.09 \times 10^{-5}$ pAg = 4.04
29.50	[Ag ⁺] = $\frac{(30 - 29.5) 0.00100}{59.9} + \frac{K_{sp}}{[Ag^+]}$ $= 8.43 \times 10^{-6} + \frac{1.82 \times 10^{-10}}{[Ag^+]}$ $[Ag^+]^2 - 8.43 \times 10^{-6} [Ag^+] - 1.82 \times 10^{-10} = 0$ $[Ag^+] = 1.84 \times 10^{-5}$ <p>pAg = 4.74</p>
30.00	pAg = $\frac{1}{2} pK_{sp} = 4.87$
30.50	[Cl ⁻] = $\frac{0.5 \times 0.00100}{60.5} + \frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$ $= 8.26 \times 10^{-6} + \frac{1.82 \times 10^{-10}}{[Cl^-]}$ $[Cl^-]^2 - 8.26 \times 10^{-6} [Cl^-] - 1.82 \times 10^{-10} = 0$ $[Cl^-] = 1.82 \times 10^{-5}$

	$[Ag^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{1.82 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^{-5}$ $pAg = 5.00$
35.0	$[Cl^-] = \frac{5.0 \times 0.00100}{61} = 8.20 \times 10^{-5}$ $[Ag^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{8.20 \times 10^{-5}} = 2.22 \times 10^{-6}$ $pAg = 5.65$
40.0	$[Cl^-] = \frac{10 \times 0.00100}{70} = 1.43 \times 10^{-4}$ $[Ag^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{1.43 \times 10^{-4}} = 1.27 \times 10^{-6}$ $pAg = 5.90$

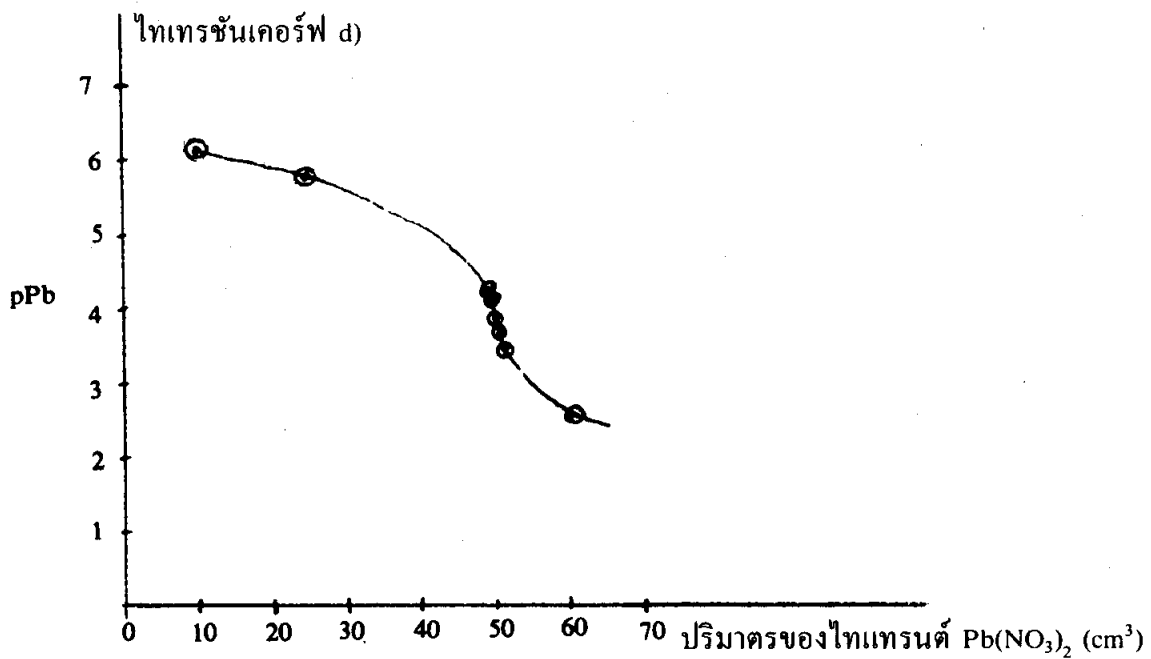


d) 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F Na_2SO_4 กับ 0.0200 F $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

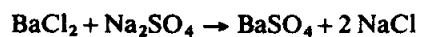


ปริมาณไทแทรนต์ 0.0200 F $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (cm^3)	pPb
0.00	—————
10.00	$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{25 \times 0.0400 - 10 \times 0.0200}{35} = 2.29 \times 10^{-2}$ $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1.6 \times 10^{-8}}{2.29 \times 10^{-2}} = 6.99 \times 10^{-7}$ <p>pPb = 6.16</p>
25.0	$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{25 \times 0.0400 - 25 \times 0.0200}{50} = 1.0 \times 10^{-2}$ $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1.6 \times 10^{-8}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.6 \times 10^{-6}$ <p>pPb = 5.80</p>
49.0	$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{25 \times 0.0400 - 49.0 \times 0.0200}{74.0} + \frac{K_{sp}}{[\text{SO}_4^{2-}]}$ $= 2.7 \times 10^{-4} + \frac{1.6 \times 10^{-8}}{[\text{SO}_4^{2-}]}$ $[\text{SO}_4^{2-}]^2 - 2.7 \times 10^{-4} [\text{SO}_4^{2-}] - 1.6 \times 10^{-8} = 0$ $[\text{SO}_4^{2-}] = 3.20 \times 10^{-4}$ $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1.6 \times 10^{-8}}{3.2 \times 10^{-4}} = 5.0 \times 10^{-5}$ <p>pPb = 4.30</p>
49.5	$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{25 \times 0.0400 - 49.5 \times 0.0200}{74.5} + \frac{K_{sp}}{[\text{SO}_4^{2-}]}$ $[\text{SO}_4^{2-}]^2 - 1.34 \times 10^{-4} [\text{SO}_4^{2-}] - 1.6 \times 10^{-8} = 0$ $[\text{SO}_4^{2-}] = 2.1 \times 10^{-4}$

	$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1.6 \times 10^{-8}}{2.1 \times 10^{-4}} = 7.62 \times 10^{-5}$ $\text{pPb} = 4.12$
50.00	$\text{pPb} = \frac{1}{2} \text{p}K_{sp} = 3.90$
50.5	$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{0.5 \times 0.02}{75.5} + \frac{K_{sp}}{[\text{Pb}^{2+}]}$ $[\text{Pb}^{2+}]^2 - 1.32 \times 10^{-4} [\text{Pb}^{2+}] - 1.6 \times 10^{-8} = 0$ $[\text{Pb}^{2+}] = 2.08 \times 10^{-4}$ $\text{pPb} = 3.68$
51.0	$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1 \times 0.0200}{76} + \frac{K_{sp}}{[\text{Pb}^{2+}]}$ $[\text{Pb}^{2+}]^2 - 2.63 \times 10^{-4} [\text{Pb}^{2+}] - 1.6 \times 10^{-8} = 0$ $[\text{Pb}^{2+}] = 3.14 \times 10^{-4}$ $\text{pPb} = 3.50$
60.0	$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{10 \times 0.0200}{85} = 2.35 \times 10^{-3}$ $\text{pPb} = 2.65$



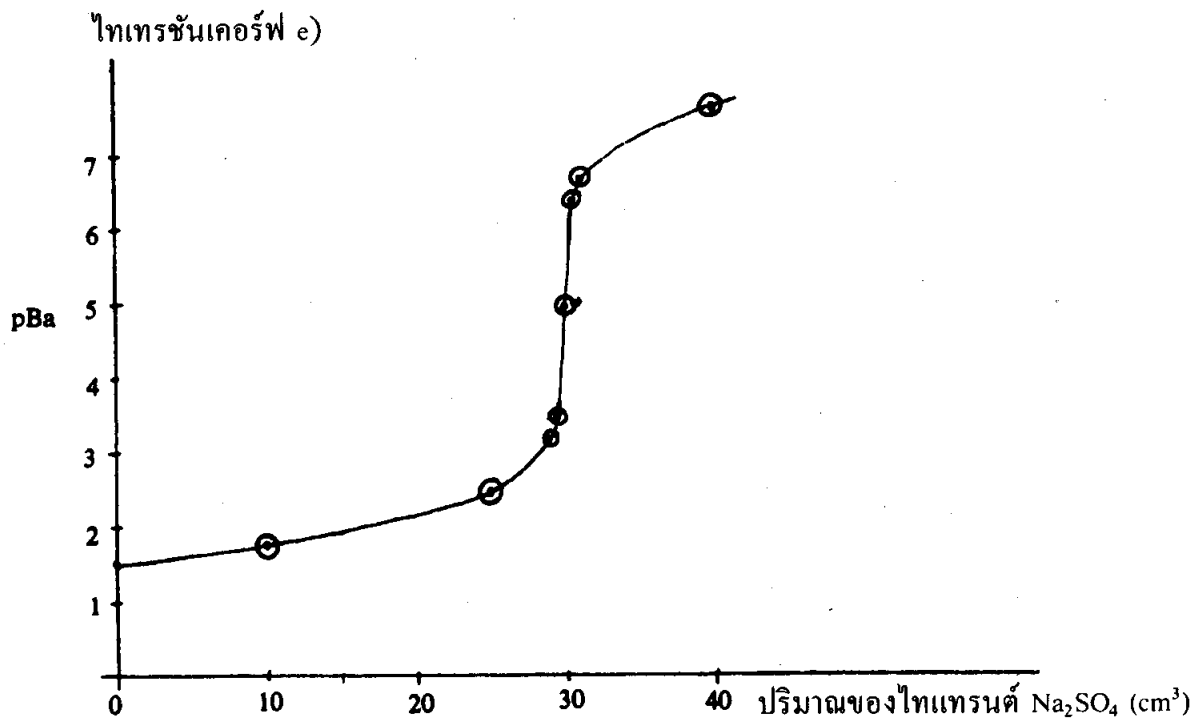
e) 60.0 มล.ของ 0.0300 F BaCl₂ กับ 0.0600 F Na₂SO₄



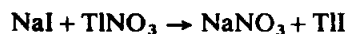
$$K_{sp} \text{BaSO}_4 = 1.3 \times 10^{-10}$$

ปริมาณไทแทรนต์ 0.0600 F Na ₂ SO ₄	pBa
0.00	$[\text{Ba}^{2+}] = 3.00 \times 10^{-2}$ pBa = 1.52
10.0	$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{60 \times 0.03 - 10 \times 0.06}{70} = 1.71 \times 10^{-2}$ pBa = 1.77
25.0	$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{60 \times 0.03 - 25 \times 0.06}{85} = 3.53 \times 10^{-3}$ pBa = 2.45
29.0	$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{60 \times 0.03 - 29 \times 0.06}{89} + \frac{K_{sp}}{[\text{Ba}^{2+}]}$ $[\text{Ba}^{2+}]^2 - 6.74 \times 10^{-4} [\text{Ba}^{2+}] - 1.3 \times 10^{-10} = 0$ $[\text{Ba}^{2+}] = 6.74 \times 10^{-4}$ pBa = 3.17
29.5	$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{60 \times 0.03 - 29.5 \times 0.06}{89.5} + \frac{K_{sp}}{[\text{Ba}^{2+}]}$ $[\text{Ba}^{2+}]^2 - 3.35 \times 10^{-4} [\text{Ba}^{2+}] - 1.3 \times 10^{-10} = 0$ $[\text{Ba}^{2+}] = 3.355 \times 10^{-4}$ pBa = 3.49
30.0	pBa = $\frac{1}{2} \text{p}K_{sp} = 4.95$
30.5	$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0.5 \times 0.06}{9.05} = 3.31 \times 10^{-4}$ $[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1.3 \times 10^{-10}}{3.31 \times 10^{-4}} = 3.93 \times 10^{-7}$ pBa = 6.41

31.0	$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1.0 \times 0.0600}{91} = 6.59 \times 10^{-4}$ $[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1.3 \times 10^{-10}}{6.59 \times 10^{-4}} = 1.97 \times 10^{-7}$ $\text{pBa} = 6.71$
40.0	$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10 \times 0.06}{100} = 6.00 \times 10^{-3}$ $[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1.3 \times 10^{-10}}{6.0 \times 10^{-3}} = 2.17 \times 10^{-8}$ $\text{pBa} = 7.66$



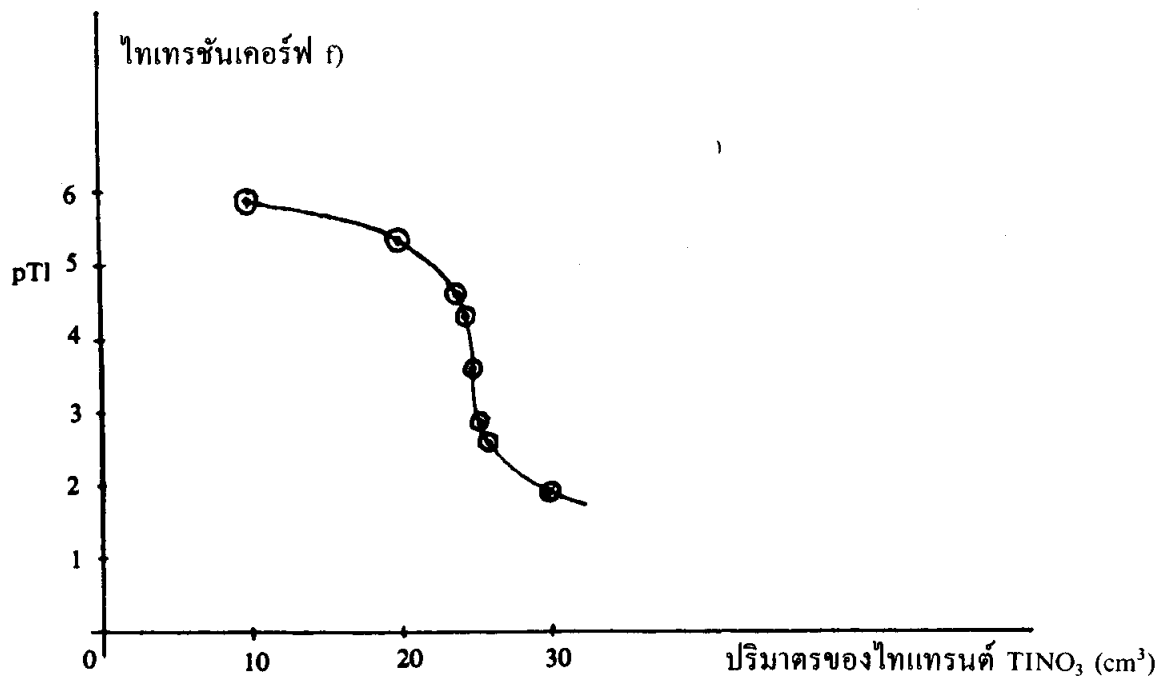
f) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F NaI กับ 0.200 F TINO₃



$$K_{sp} \text{ TII} = 6.5 \times 10^{-8}$$

ปริมาณไทเทรนต์ 0.200 F TINO ₃ (cm ³)	pTI
0.00	—————
10.00	$[\text{I}^-] = \frac{50 \times 0.100 - 10 \times 0.200}{60} = 0.05$ $[\text{TI}^+] = \frac{6.5 \times 10^{-8}}{0.05} = 1.30 \times 10^{-6}$ $\text{pTI} = 5.89$
20.00	$[\text{I}^-] = \frac{50 \times 0.100 - 20 \times 0.2}{70} = 1.43 \times 10^{-2}$ $[\text{TI}^+] = \frac{6.5 \times 10^{-8}}{1.43 \times 10^{-2}} = 4.55 \times 10^{-6}$ $\text{pTI} = 5.34$
24.0	$[\text{I}^-] = \frac{50 \times 0.100 - 24 \times 0.200}{74} + \frac{K_{sp}}{[\text{I}^-]}$ $[\text{I}^-]^2 - 2.7 \times 10^{-3} [\text{I}^-] - 6.5 \times 10^{-8} = 0$ $[\text{I}^-] = 2.73 \times 10^{-3}$ $[\text{TI}^+] = \frac{6.5 \times 10^{-8}}{2.73 \times 10^{-3}} = 2.38 \times 10^{-5}$ $\text{pTI} = 4.62$
24.5	$[\text{I}^-] = \frac{50 \times 0.100 - 24.5 \times 0.200}{74.5} + \frac{K_{sp}}{[\text{I}^-]}$ $[\text{I}^-]^2 - 1.34 \times 10^{-3} [\text{I}^-] - 6.5 \times 10^{-8} = 0$ $[\text{I}^-] = 1.38 \times 10^{-3}$ $[\text{TI}^+] = \frac{6.5 \times 10^{-8}}{1.38 \times 10^{-3}} = 4.71 \times 10^{-5}$ $\text{pTI} = 4.33$

25.0	$pTl = \frac{1}{2} pK_{sp} = 3.59$
25.5	$[Tl^+] = \frac{0.5 \times 0.200}{75.5} + \frac{K_{sp}}{[Tl^+]}$ $[Tl^+]^2 - 1.32 \times 10^{-3} [Tl^+] - 6.5 \times 10^{-8} = 0$ $[Tl^+] = 1.37 \times 10^{-3}$ $pTl = 2.86$
26.0	$[Tl^+] = \frac{1.0 \times 0.200}{76} = 2.63 \times 10^{-3}$ $pTl = 2.58$
30.0	$[Tl^+] = \frac{5 \times 0.200}{80} = 1.25 \times 10^{-2}$ $pTl = 1.90$



18) และ 19) ฝึกหัดทำด้วยตนเอง

20) 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 M NaCl ถูกไทเทรตด้วย 0.100 M AgNO₃ โดยวิธีมอห์ร์ซึ่งใช้โครเมตไอออนเป็นอินดิเคเตอร์ ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมตไอออนคือ 3.00×10^{-3} M จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต และถ้าเจือจางสารละลาย NaCl และ AgNO₃ ลง 10 เท่า ความผิดพลาดของการไทเทรตจะมีค่าเท่าไร

$$K_{sp} \text{ AgCl} = 1.00 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 = 2.0 \times 10^{-12}$$

คำตอบ

จากการคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตในการไทเทรตเฮไลด์ไอออนด้วยเงินในเทรตในหนังสือเคมีวิเคราะห์ I หน้า 446 พบว่า

$$\% \text{ titration error} = \left(\frac{[\text{Ag}^+] - [\text{X}^-]}{C_{\text{X}^-}} \right) \times 100$$

ที่จุดยุติจะมีความเข้มข้นของ $[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-3}$

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{sp} = 2.0 \times 10^{-12}$$

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \left(\frac{2.0 \times 10^{-12}}{3.0 \times 10^{-3}} \right)^{\frac{1}{2}} = (6.67 \times 10^{-10})^{\frac{1}{2}} \\ &= 2.58 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

จาก $[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = K_{sp} = 1.00 \times 10^{-10}$

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= \frac{1.00 \times 10^{-10}}{2.58 \times 10^{-5}} \\ &= 3.88 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{Cl}^-} &= \frac{25.0 \times 0.200}{25 + 50} \\ &= 6.67 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

แทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการ titration error

$$\begin{aligned} \% \text{ titration error} &= \left(\frac{[\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-]}{C_{\text{Cl}^-}} \right) \times 100 \\ &= \left(\frac{2.58 \times 10^{-5} - 3.88 \times 10^{-6}}{6.67 \times 10^{-2}} \right) \times 100 \\ &= 0.033 \end{aligned}$$

ถ้าเจือจาง NaCl และ AgNO₃ ลงไป 10 เท่า แต่ไม่เจือจางอินดิเคเตอร์โครเมต-ไอออน จะได้

$$[\text{Ag}^+] = 2.58 \times 10^{-5} \text{ M เท่าเดิม}$$

$$[\text{Cl}^-] = 3.88 \times 10^{-6} \text{ M เท่าเดิม}$$

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{25 \times 0.02}{75} = 6.67 \times 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ titration error} &= \left(\frac{2.58 \times 10^{-5} - 3.88 \times 10^{-6}}{6.67 \times 10^{-3}} \right) \times 100 \\ &= 0.33 \end{aligned}$$

เปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดก็จะมีค่ามากขึ้น 10 เท่าด้วย เมื่อเจือจางสารละลายลง 10 เท่า

- 21) เกลือเงินที่ละลายน้ำยากชนิดหนึ่ง (AgX) ควรมีค่า K_{sp} เท่ากับเท่าไร จึงจะทำให้สารละลายของ X^- เข้มข้น 0.200 M เมื่อถูกไทเทรตกับ 0.100 M Ag^+ โดยวิธีมอห์รแล้ว มีความผิดพลาดของการไทเทรตไม่เกิน 2.0% เมื่อมีความเข้มข้นของ $[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.5 \times 10^{-3}$ ที่จุดยุติ $K_{sp} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 = 2.0 \times 10^{-12}$

คำตอบ

สมมติให้ K_{sp} ของ AgX = x

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+]^2 &= \frac{K_{sp, \text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} \\ \frac{2.0 \times 10^{-12}}{3.5 \times 10^{-3}} &= 5.71 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2.39 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Ag}^+][X^-] = K_{sp, \text{AgX}} = x$$

$$[X^-] = \frac{x}{2.39 \times 10^{-5}} \quad \text{M}$$

$$C_{X^-} = 0.200 \times \frac{1}{3}$$

(ปริมาตรที่จุดยุติจะเป็น 3 เท่าของปริมาตรเริ่มต้น)

$$= 6.67 \times 10^{-2} \quad \text{M}$$

แทนค่าต่าง ๆ ลงไปในสมการ % titration error

$$\% \text{ titration error} = \left(\frac{[\text{Ag}^+] - [\text{X}^-]}{C_X} \right) \times 100$$

$$-2.0 = \left(\frac{2.39 \times 10^{-5} - \left(-\frac{x}{2.39 \times 10^{-5}} \right)}{6.67 \times 10^{-2}} \right) \times 100$$

$$- \frac{2.0 \times 6.67 \times 10^{-2}}{10^2} = \frac{5.71 \times 10^{-10} - x}{2.39 \times 10^{-5}}$$

$$2.0 \times 6.67 \times 10^{-4} \times 2.39 \times 10^{-5} = 5.71 \times 10^{-10} - x$$

$$x = 5.71 \times 10^{-10} + 3.19 \times 10^{-8}$$

$$= 3.25 \times 10^{-8}$$

แบบฝึกหัดเพิ่มเติมบทที่ 11

- 1) A 50.0-ml sample of a 0.10-F solution of the salt NaX is titrated with 0.10-F AgNO_3 Forming the precipitate AgX . Calculate the value of pX after the addition of 49.9 ml of titrant two ways: First neglecting the solubility of AgX , and second, not neglecting the solubility. Use the following values for the K_{sp} of AgX : (a) 1×10^{-6} ; (b) 1×10^{-8} ; (c) 1×10^{-10} .
- 2) (a) Calculate the value of pAg and pCrO_4 at the equivalence point in the titration of Ag^+ with CrO_4^{2-} . (b) Show that the following relations are true at the equivalence point of this titration: $3\text{pAg} = \text{p}K_{sp} - \log 2$ and $3\text{pCrO}_4 = \text{p}K_{sp} + 2 \log 2$.
- 3) Calculate the equilibrium constants for the following reactions:

$$\text{AgSCN}(s) + \text{Cl}^-(aq) \rightleftharpoons \text{AgCl}(s) + \text{SCN}^-(aq)$$

$$\text{AgSCN}(s) + \text{Br}^-(aq) \rightleftharpoons \text{AgBr}(s) + \text{SCN}^-(aq)$$
 Why does this reaction cause trouble in the indirect Volhard method For chloride but not for bromide?
- 4) 5.00 mmol of NaCl are dissolved in 50.0 ml of a solution that is 0.0100-F in K_2CrO_4 . This solution is titrated with 0.100-F AgNO_3 to the Formation of a precipitate of Ag_2CrO_4 . Calculate (a) the value of pCl at which the precipitation of Ag_2CrO_4 begins; (b) the error in the titrations; (c) Repeat (a) and (b) except that the initial chromate ion concentration is 0.0001-F.
- 5) Urea is added to 100 ml of a 0.10-F solution of MgCl_2 and the pH is gradually raised by boiling the solution. Calculate the pH values when 10, 90, 99.9, and 99.99% of the magnesium is precipitated. Assume the temperature is 25°C .