

แบบฝึกหัดบทที่ 12

ทฤษฎีของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

1) อธิบายความของคำต่อไปนี้

- | | | |
|-------------------|--------------------|-----------|
| 1) complex | 2) chelate complex | 3) ligand |
| 4) labile complex | 5) masking agent | |

คำตอบ

1. Complex หมายถึง สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจากอะตอมของโลหะหรือแคตไอออน ที่เรียกว่าอะตอมกลาง (central atom) รับคู่ของอิเล็กตรอนจากแอนไอออนหรือโมเลกุลที่เป็นกลางโดยเกิดพันธะที่เรียกว่า พันธะโควาเลนต์ (covalent bond)

2. Chelate complex หมายถึง สารประกอบเชิงซ้อนที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นวง (claw like) คอมเพลกซ์ที่จะเกิดเป็นซีเลตคอมเพลกซ์ได้ต้องใช้ลิแกนด์ชนิดโพลีเดนเทตลิแกนด์ (polydentate ligand)

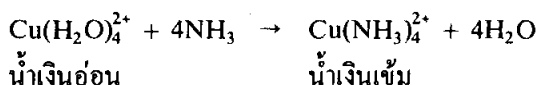
3. Ligand หมายถึง แอนไอออนหรือโมเลกุลที่เป็นกลางที่มีคู่ของอิเล็กตรอนอิสระที่สามารถเกิดพันธะกับอะตอมกลางหรืออะตอมของโลหะได้

ลิแกนด์ที่มีคู่ของอิเล็กตรอน 1 คู่ จะเรียกว่า ยูนิเดนเทต ลิแกนด์ (Unidentate ligand)

ลิแกนด์ที่มีคู่ของอิเล็กตรอน 2 คู่ จะเรียกว่า ไบเดนเทต ลิแกนด์ (Bidentate ligand)

ลิแกนด์ที่มีคู่ของอิเล็กตรอนมากกว่า 1 คู่ โดยทั่วไปเรียกว่า โพลีเดนเทต ลิแกนด์ (polydentate ligand)

4. Labile complex หมายถึง สารประกอบเชิงซ้อนที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ได้อย่างรวดเร็ว เช่น สารประกอบเชิงซ้อน $Cu(H_2O)_4^{2+}$ เมื่อเติมลิแกนด์แอมโมเนียลงในสารละลายของ $Cu(H_2O)_4^{2+}$ จะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่อย่างรวดเร็วได้ $Cu(NH_3)_4^{2+}$

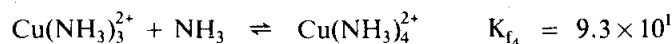
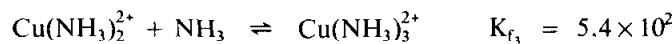
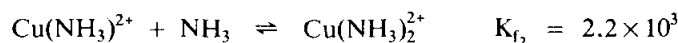
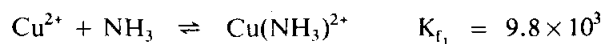


5. Masking agent หมายถึง ลิแกนด์ที่ใช้สำหรับป้องกันไม่ให้แคตไอออนที่ไม่ต้องการวิเคราะห์รบกวนการไทเทรตของแคตไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ โดยที่มาสกิงเอเจนต์จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับแคตไอออนที่ไม่ต้องการวิเคราะห์อย่างเสถียร ทำให้ไม่รบกวนการวิเคราะห์แคตไอออนตัวที่สนใจ ตัวอย่างเช่น ต้องการไทเทรต Mn^{2+} ด้วย EDTA ในสารละลายที่มี Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} และ Cu^{2+} ปนอยู่ สามารถทำได้โดยเติมมาสกิงเอเจนต์ไซยาไนด์ (CN^-) ลงในสารละลายก่อน ซึ่งจะทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรของ $Ni(CN)_4^{2-}$, $Zn(CN)_4^{2-}$, $Cd(CN)_4^{2-}$, $Co(CN)_6^{2-}$ และ $Cu(CN)_4^{2-}$ ดังนั้นจึงสามารถไทเทรต Mn^{2+} ด้วย EDTA โดยที่แคตไอออนเหล่านี้ไม่รบกวน

- 2) ทำไมจึงทำการไทเทรต Cu^{2+} ด้วยแอมโมเนียไม่ได้ แต่ทำการไทเทรต Cr^{3+} ด้วย Hg^{2+} ได้

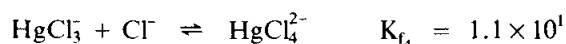
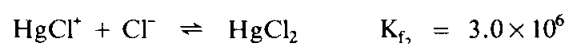
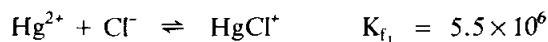
คำตอบ

เพราะการไทเทรต Cu^{2+} ด้วย NH_3 จะเกิดปฏิกิริยาในการไทเทรตเป็นขั้น (Step wise) ถึง 4 ขั้น และค่าคงที่ของแต่ละขั้นมีค่าต่างกันไม่มากพอ



ทำให้ไม่สามารถหาจุดยุติจากการไทเทรตได้

สำหรับการไทเทรต Cr^{3+} ด้วย Hg^{2+} สามารถทำได้ ทั้งที่ปฏิกิริยาในการไทเทรตก็เกิดเป็นขั้นถึง 4 ขั้นเช่นกัน เพราะสามารถหาจุดยุติได้จากการไทเทรตขั้นที่ 2 เนื่องจากค่า K_{f_2} และ K_{f_3} มีค่าต่างกันมาก ดังนั้นเมื่อทำการไทเทรตในขั้นที่ 2 ตรงจุดที่ปฏิกิริยาเกิด $HgCl_2$ เกือบจะสมบูรณ์ หรือบริเวณที่ใกล้จุดสมมูลจะมีการเปลี่ยนแปลง pHg อย่างรวดเร็ว จึงทำให้สามารถหาจุดยุติของการไทเทรตได้



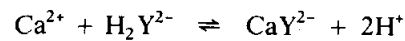
- 3) สารตัวอย่างที่บริสุทธิ์ของแคลเซียมคาร์บอเนตหนัก 0.4206 กรัม นำมาละลายด้วย HCl แล้วเจือจางให้มีปริมาตรเป็น 500 ลบ.ซม. ปรากฏว่าสารละลายนี้ 50.0 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลาย EDTA จำนวน 38.84 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย EDTA และคำนวณว่าต้องใช้ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M.W. = 372.2) จำนวนกี่กรัม เพื่อเตรียมเป็นสารละลาย EDTA นี้จำนวน 1 ลบ.ดม.

ตอบ 0.01082, 4.027

คำตอบ

$$C_{\text{CaCO}_3} = \frac{0.4206}{100} \times \frac{1,000}{500} \quad (\text{M.W. CaCO}_3 = 100)$$

$$= 0.00841 \text{ M}$$



$$\text{จำนวนโมล EDTA} = \text{จำนวนโมล Ca}^{2+}$$

$$\frac{M \times 38.84}{1,000} = \frac{0.00841 \times 50}{1,000}$$

$$M_{\text{EDTA}} = \frac{0.00841 \times 50}{38.84}$$

$$= 0.01082$$

ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.01082 จำนวน 1 ลบ.ดม.

$$\begin{aligned} \text{จะต้องใช้ EDTA} &= 0.01082 \times 372.2 \\ &= 4.027 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

- 4) สารตัวอย่างน้ำจำนวน 100 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตด้วย 12.24 ลบ.ซม. ของสารละลาย EDTA ในโจทย์ข้อ 3 จงคำนวณหาความกระด้างของน้ำในหน่วย ppm ของ CaCO_3

คำตอบ

$$\begin{aligned} \text{ความกระด้างของน้ำ} &= \frac{0.01082 \times 12.24}{100} \\ &= 1.324 \times 10^{-3} \text{ โมลของ CaCO}_3/\text{ลบ.ดม.} \\ &= 1.324 \times 10^{-3} \times 100 \times 10^3 \text{ มิลลิกรัม CaCO}_3/\text{ลบ.ดม.} \\ &= 132.4 \text{ ppm} \end{aligned}$$

5) MgCO_3 ไตเตอร์ของสารละลาย EDTA มีค่าเท่ากับ 1.240 mg/cm^3 จงคำนวณ

a) ความเข้มข้นเป็นฟอร์แมลของสารละลาย EDTA

b) CaCO_3 ไตเตอร์ของสารละลาย EDTA นี้

ตอบ a) 0.0147 , b) 1.47

คำตอบ

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad T_{\text{EDTA}} &= 1.240 \text{ mg ของ } \text{MgCO}_3/\text{cm}^3 \\ &= 1.240 \text{ g ของ } \text{MgCO}_3/\text{dm}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} : F_{\text{EDTA}} &= \frac{1.240}{M.W_{\text{MgCO}_3}} = \frac{1.240}{84.3} \\ &= 0.0147 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b)} \quad T_{\text{EDTA}} &= F_{\text{EDTA}} \times M.W_{\text{CaCO}_3} \\ &= 0.0147 \times 100 \\ &= 1.47 \text{ mg CaCO}_3/\text{cm}^3 \end{aligned}$$

6) น้ำในแม่น้ำจำนวน 50.00 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 25.33 ลบ.ซม. ของ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ซึ่งสารละลาย $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ มีคลอไรด์ไตเตอร์เท่ากับ 0.150 mg/cm^3 จงคำนวณหาความเข้มข้นของคลอไรด์ในแม่น้ำเป็น ppm

ตอบ 76.00 ppm

คำตอบ

$$\begin{aligned} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \text{ 25.33 ลบ.ซม. จะมีคลอไรด์} &= 25.33 \times 0.150 \\ &= 3.80 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\text{แสดงว่า น้ำ 50.0 ลบ.ซม. มีคลอไรด์} = 3.80 \text{ มิลลิกรัม}$$

$$\text{ถ้า น้ำ 1,000 ลบ.ซม. มีคลอไรด์} = \frac{3.80 \times 1,000}{50}$$

$$= 76.00 \text{ มิลลิกรัม}$$

$$\text{ความเข้มข้นของคลอไรด์ในแม่น้ำ} = 76.00 \text{ มิลลิกรัมต่อ ลบ.คม. (ppm)}$$

7) สารตัวอย่างแร่เงินหนัก 7.25 กรัม เมื่อแยกมลทินออกไปแล้วทำสารละลายให้เจือจางเป็น 500 ลบ.ซม. เมื่อนำมาไทเทรตสารละลายผสมของ 0.0980 กรัม ของ NaCN,

0.050 กรัมของ KI และ 7.5 มิลลิโมลของ NH₃ ปรากฏว่าใช้สารละลายตัวอย่าง = 37.5 ลบ.ซม. จึงจะถึงจุดยุติของ AgI จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของเงินในแร่

ตอบ 19.8%

คำตอบ

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



$$2 \text{ จำนวนโมล Ag}^+ = \text{จำนวนโมลของ NaCN}$$

$$\text{จำนวนโมล Ag}^+ = \frac{0.0980}{49.01} \times \frac{1}{2} = 1.0 \times 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{จะมี Ag}^+ \text{ หนัก} &= 1.0 \times 10^{-3} \times 107.87 \\ &= 0.1079 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

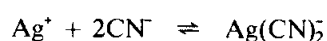
$$\begin{aligned} \% \text{ Ag} &= \frac{0.1079 \times 500}{37.5 \times 7.25} \times 100 \\ &= 19.8\% \end{aligned}$$

- 8) สารตัวอย่าง NaCN หนัก 0.6250 กรัม เมื่อนำมาละลายน้ำแล้วเติมแอมโมเนียเข้มข้นกับ KI เล็กน้อย แล้วนำมาไทเทรตกับ 0.1033 M AgNO₃ ปรากฏว่าใช้ AgNO₃ ไปเท่ากับ 24.32 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ NaCN ในสารตัวอย่าง

ตอบ 39.40

คำตอบ

เมื่อใช้ KI เป็นอินดิเคเตอร์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$\text{จำนวนโมล Ag}^+ = \frac{\text{จำนวนโมล CN}^-}{2}$$

$$\frac{0.1033 \times 24.32 \times 2}{1,000} = \text{จำนวนโมล CN}^-$$

$$\therefore \text{จำนวนโมล CN}^- = 0.005025$$

$$\begin{aligned} \text{แสดงว่าในสารตัวอย่างมี NaCN} &= 0.005025 \times 49 \\ &= 0.2462 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ NaCN} &= \frac{0.2462}{0.6250} \times 100 \\ &= 39.40 \end{aligned}$$

- 9) สารตัวอย่างหนัก 0.4340 กรัม ประกอบด้วย NaCN และ KCN เท่านั้นทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1022 M AgNO₃ จำนวน 38.42 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ CN ในสารตัวอย่าง

คำตอบ

โจทย์ไม่ได้ระบุว่าทำการทดลองอย่างไร ให้พิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ

$$\begin{aligned} \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- &\rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2 \\ \frac{\text{จำนวนโมล CN}^-}{2} &= \text{จำนวนโมล Ag}^+ \\ \text{จำนวนโมล CN}^- &= \frac{38.42 \times 0.1022 \times 2}{10^3} = 7.85 \times 10^{-3} \\ \text{จำนวนกรัม CN}^- &= 7.85 \times 10^{-3} \times 26 \\ &= 0.2041 \quad \text{กรัม} \\ \% \text{ CN}^- &= \frac{0.2041}{0.4340} \times 100 \\ &= 47.03 \end{aligned}$$

- 10) สารตัวอย่างของน้ำประปา 50.0 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ EDTA ที่มี CaCO₃ ไตเตอร์เท่ากับ 1.05 mg/cm³ จำนวน 20.4 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความกระด้างของน้ำทั้งหมดในเทอมของ CaCO₃ เป็น ppm

ตอบ 428 ppm

คำตอบ

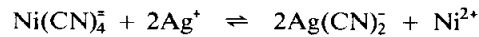
สารตัวอย่างทำปฏิกิริยาพอดีกับ EDTA 20.4 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned} \therefore \text{สารตัวอย่างจะมี CaCO}_3 &= 20.4 \times 1.05 \\ &= 21.42 \quad \text{มิลลิกรัมต่อ 50 ลบ.ซม.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น สารละลายตัวอย่าง 1,000 ลบ.ซม. จะมี CaCO}_3 &= \frac{21.42 \times 1,000}{50} \\ &= 428.4 \end{aligned}$$

แสดงว่าน้ำมีความกระด้าง = 428.4 ppm ของ CaCO₃

- 11) สารตัวอย่างเงินไอออนจำนวน 25.0 ลบ.ชม. ถูกเปลี่ยนให้เป็น dicyano argentate (I) ion โดยการเติม 0.0800 F $\text{Ni}(\text{CN})_4^-$ จำนวน 30.0 ลบ.ชม.



Ni^{2+} ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาข้างบนเมื่อนำมาไทเทรตกับ 0.0240 F EDTA ปรากฏว่าใช้ EDTA = 43.7 ลบ.ชม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของเงินในสารตัวอย่าง

ตอบ 0.0839 F

คำตอบ

$$\text{จำนวนโมล } \text{Ni}^{2+} = \frac{1}{2} \text{ จำนวนโมล } \text{Ag}^+$$

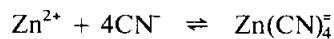
$$\frac{0.0240 \times 43.7}{1,000} = \frac{1}{2} \text{ จำนวนโมล } \text{Ag}^+$$

$$\text{จำนวนโมล } \text{Ag}^+ = 2.10 \times 10^{-3}$$

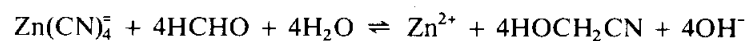
$$\therefore \text{ความเข้มข้น } [\text{Ag}^+] = \frac{2.10 \times 10^{-3} \times 10^3}{25}$$

$$= 0.084 \text{ F}$$

- 12) สารตัวอย่าง 0.408 กรัม ประกอบด้วยตะกั่ว, แมกนีเซียม และสังกะสี เมื่อนำมาละลายและทำปฏิกิริยากับไซยาไนด์ จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นดังนี้



นำสารละลายนี้มาทำการไทเทรตตะกั่วกับแมกนีเซียมจะใช้ 42.2 ลบ.ชม. ของ 0.0206 F EDTA เสร็จแล้วเติม BAL (2,3-dimercaptopropanol) ลงไป ตะกั่วจะถูกดึงมาเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ทำให้ EDTA ถูกปล่อยเป็นอิสระ ไทเทรต EDTA ที่ถูกปล่อยจากตะกั่วด้วยสารละลาย 0.00765 F แมกนีเซียม ปรากฏว่าใช้สารละลายแมกนีเซียมไปเท่ากับ 19.3 ลบ.ชม. ตอนสุดท้ายเติมฟอร์มัลดีไฮด์ลงไปเพื่อดึงสังกะสีออกจาก $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ดังนี้



Zn^{2+} ที่ถูกปล่อยออกมาจะทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.0206 F EDTA จำนวน 28.6 ลบ.ชม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของโลหะทั้งสามในสารตัวอย่าง

ตอบ Pb 7.51%, Zn 9.44%, Mg 4.29%

คำตอบ

1) จากตอนสุดท้าย Zn^{2+} ทำปฏิกิริยากับ EDTA

$$\begin{aligned}\text{จำนวนโมล } Zn^{2+} &= \frac{0.0206 \times 28.6}{1.000} \\ &= 5.89 \times 10^{-4} \quad \text{โมล} \\ \therefore \text{มี } Zn^{2+} \text{ หนัก} &= 5.89 \times 10^{-4} \times 65.37 \\ &= 0.0386 \quad \text{กรัม} \\ \% Zn &= \frac{0.0385}{0.408} \times 100\end{aligned}$$

2) เมื่อเติม BAL ลงไปถึง EDTA

$$\begin{aligned}\text{จำนวนโมล } Pb^{2+} &= \text{จำนวนโมล EDTA} \\ &= \frac{0.0076 \times 19.3}{1.000} \\ &= 1.48 \times 10^{-4} \\ \therefore \text{จะมี } Pb^{2+} \text{ หนัก} &= 1.48 \times 10^{-4} \times 207.19 \\ &= 0.0307 \quad \text{กรัม} \\ \% Pb^{2+} &= \frac{0.0307}{0.408} \times 100 \\ &= 7.52\end{aligned}$$

3) จำนวนโมล Pb^{2+} + จำนวนโมล Mg^{2+} = $\frac{42.2 \times 0.0206}{1000}$

$$= 8.69 \times 10^{-4}$$

$$\begin{aligned}\text{จำนวนโมล } Mg^{2+} &= 8.69 \times 10^{-4} - 1.48 \times 10^{-4} \\ &= 7.21 \times 10^{-4} \quad \text{โมล}\end{aligned}$$

$$\therefore \text{จะมี } Mg^{2+} \text{ หนัก} = 7.21 \times 10^{-4} \times 24.3$$

$$= 0.0175$$

$$\% Mg = \frac{0.0175}{0.408} \times 100$$

$$= 4.29$$

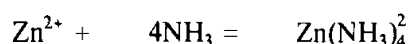
- 13) จงคำนวณหาความเข้มข้นของ $Zn(NH_3)_2^{2+}$ และ $Zn(NH_3)_3^{2+}$ ที่สมดุลของสารที่เกิดจากการผสม 10.0 ลบ.ซม. ของ 0.00200 F $Zn(NO_3)_2$ กับ 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 F NH_3
- ตอบ $Zn(NH_3)_2^{2+} = 7.85 \times 10^{-5}$ M
 $Zn(NH_3)_3^{2+} = 2.56 \times 10^{-5}$ M

คำตอบ

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมล } Zn(NO_3)_2 &= \frac{10 \times 0.00200}{1,000} \\ &= 0.0200 \times 10^{-3} \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมล } NH_3 &= \frac{40 \times 0.200}{1,000} \\ &= 8 \times 10^{-3} \text{ โมล} \end{aligned}$$

แสดงว่าเมื่อนำ $Zn(NO_3)_2$ ผสมกับ NH_3 ซึ่งมี NH_3 อยู่มากกว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



$$\begin{aligned} \text{ซึ่งในสารละลายจะมี } NH_3, \text{ เหลือ} &= 8 \times 10^{-3} - 4(0.02 \times 10^{-3}) \\ &= 7.92 \times 10^{-3} \text{ โมล} \\ &= \frac{7.92 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} = 0.1584 \text{ M} \end{aligned}$$

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน $Zn(NH_3)_4^{2+}$ จะเกิดเป็นขั้นดังนี้



$$\text{ให้ } C_M = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}] \quad \dots I \dots (5)$$

$$\alpha_{Zn(NH_3)_2^{2+}} = \frac{[Zn(NH_3)_2^{2+}]}{C_M} \quad \dots (6)$$

$$\alpha_{Zn(NH_3)_3^{2+}} = \frac{[Zn(NH_3)_3^{2+}]}{C_M} \quad \dots (7)$$

$$\text{จาก (4)} \quad [Zn(NH_3)_4^{2+}] = K_{f_4} [Zn(NH_3)_3^{2+}] [NH_3] \quad \dots (8)$$

$$\text{จาก (3)} \quad [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{K_{f_3}[\text{NH}_3]} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\text{จาก (2)} \quad [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{K_{f_2}[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{K_{f_2}K_{f_3}[\text{NH}_3]^2} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\text{จาก (1)} \quad [\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{K_{f_1}[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}[\text{NH}_3]^3} \quad \dots\dots\dots (11)$$

แทนค่า (8), (9), (10) และ (11) ลงใน (5) จากนั้นแทนค่าลงใน (7)

$$C_M = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}[\text{NH}_3]^3} + \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{K_{f_2}K_{f_3}[\text{NH}_3]^2} + \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{K_{f_3}[\text{NH}_3]} + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + K_{f_4}[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3][\text{NH}_3]$$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}} = \frac{K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}[\text{NH}_3]^3}{1 + K_{f_1}[\text{NH}_3] + K_{f_1}K_{f_2}[\text{NH}_3]^2 + K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}[\text{NH}_3]^3 + K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}K_{f_4}[\text{NH}_3]^4} \quad \dots\dots\dots (12)$$

ในทำนองเดียวกันจะได้

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = \frac{K_{f_1}K_{f_2}[\text{NH}_3]^2}{1 + K_{f_1}[\text{NH}_3] + K_{f_1}K_{f_2}[\text{NH}_3]^2 + K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}[\text{NH}_3]^3 + K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}K_{f_4}[\text{NH}_3]^4} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$K_{f_1} = 1.9 \times 10^2$$

$$K_{f_1}K_{f_2} = 4.2 \times 10^4$$

$$K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3} = 1.04 \times 10^7$$

$$K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}K_{f_4} = 1.14 \times 10^9$$

$$[\text{NH}_3] \approx 7.92 \times 10^{-3} \text{ M}$$

แทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการที่ (12) และ (13)

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}} = \frac{(1.04 \times 10^7)(0.1584)^3}{1 + 1.92 \times 10^2(0.1584) + 4.2 \times 10^4(0.1584)^2 + (1.04 \times 10^7)(0.1584)^3 + 1.14 \times 10^9(0.1584)^4}$$

$$= \frac{4.133 \times 10^4}{7.6 \times 10^5} = 0.0544$$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = \frac{(4.2 \times 10^4)(0.1584)^2}{7.6 \times 10^5}$$

$$= \frac{1.054 \times 10^3}{7.6 \times 16} = 0.00139$$

$$C_M = \frac{10.0 \times 0.00200}{10.0 + 40.0}$$

$$= 4.0 \times 10^{-4}$$

$$\alpha_{Zn(NH_3)_3^{2+}} = \frac{Zn(NH_3)_3^{2+}}{C_M}$$

$$Zn(NH_3)_3^{2+} = 0.0544 \times 4.0 \times 10^{-4}$$

$$= 2.17 \times 10^{-5}$$

$$Zn(NH_3)_2^{2+} = 0.00139 \times 4.0 \times 10^{-4}$$

$$= 5.56 \times 10^{-7}$$

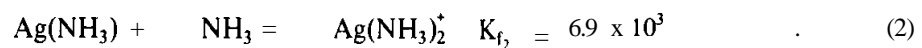
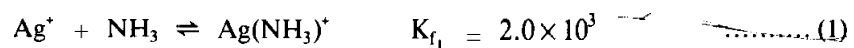
- 14) จงคำนวณหาความเข้มข้นของสปีชีส์ของเงิน $[Ag^+, Ag(NH_3)^+, \text{และ } Ag(NH_3)_2^+]$ ในสารละลายที่ประกอบด้วย **0.400 F** NH_3 และความเข้มข้นรวมของเงินทุกสปีชีส์เท่ากับ **0.00300 M**

$$\text{ตอบ } Ag^+ = 1.19 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$Ag(NH_3)^+ = 1.10 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$Ag(NH_3)_2^+ = \mathbf{0.00300} \text{ M}$$

คำตอบ



$$\text{ให้ } C_M = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] \quad \dots (3)$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{[Ag^+]}{C_M} \quad \dots (4)$$

$$\alpha_{Ag(NH_3)^+} = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{C_M} \quad \dots (5)$$

$$\alpha_{Ag(NH_3)_2^+} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{C_M} \quad \dots (6)$$

$$\text{จาก (1)} \quad K_{f1} = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = K_{f_1} [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3] \quad \dots\dots\dots(7)$$

จาก (2)
$$K_{f_2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}$$

$$\begin{aligned} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] &= K_{f_2} [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] [\text{NH}_3] \\ &= K_{f_1} K_{f_2} [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2 \quad \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

แทน (7) และ (8) ลงใน (3)

$$C_M = [\text{Ag}^+] + K_{f_1} [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3] + K_{f_1} K_{f_2} [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2 \quad \dots\dots\dots(9)$$

แทน (9) ลงใน (4)

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ag}^+} &= \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+](1 + K_{f_1} [\text{NH}_3] + K_{f_1} K_{f_2} [\text{NH}_3]^2)} \\ &= \frac{1}{1 + K_{f_1} [\text{NH}_3] + K_{f_1} K_{f_2} [\text{NH}_3]^2} \quad \dots\dots\dots(10) \end{aligned}$$

ในทำนองเดียวกันสามารถหาค่า

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} = \frac{K_{f_1} [\text{NH}_3]}{1 + K_{f_1} [\text{NH}_3] + K_{f_1} K_{f_2} [\text{NH}_3]^2} \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = \frac{K_{f_1} K_{f_2} [\text{NH}_3]^2}{1 + K_{f_1} [\text{NH}_3] + K_{f_1} K_{f_2} [\text{NH}_3]^2} \quad \dots\dots\dots(12)$$

แทนค่า $[\text{NH}_3] = 0.400$ ลงในสมการที่ 10

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ag}^+} &= \frac{1}{1 + 2.0 \times 10^3 (0.400) + 2.0 \times 10^3 \times 6.9 \times 10^3 (0.400)^2} \\ &= \frac{1}{2.21 \times 10^6} = 4.52 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \alpha_{\text{Ag}^+} \times C_M \\ &= 4.52 \times 10^{-7} \times 0.00300 \end{aligned}$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = 1.36 \times 10^{-9} \text{ M}$$

แทนค่า $[\text{NH}_3] = 0.400$ ลงในสมการที่ 11

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} &= \frac{2.0 \times 10^3 \times 0.400}{2.21 \times 10^6} \\ &= 3.62 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} \times C_M$$

$$= 3.62 \times 10^{-4} \times 0.0030$$

$$\therefore [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = 1.08 \times 10^{-6} \text{ M}$$

แทนค่า $[\text{NH}_3] = 0.400$ ลงในสมการที่ (12)

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = \frac{2.0 \times 10^3 \times 6.9 \times 10^3 \times (0.400)^2}{2.21 \times 10^6}$$

$$\approx 1$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \times C_M$$

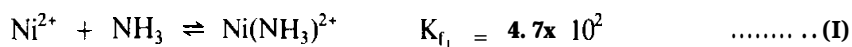
$$= 1 \times 0.00300$$

$$\therefore [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.00300 \text{ M}$$

15) ฝึกหัดทำด้วยตนเอง

16) จงคำนวณหาความเข้มข้นของ NH_3 อิสระในสารละลายที่มี $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ มากกว่า $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ 10 เท่า

คำตอบ



จากสมการที่ (4)

$$K_{f_4} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]}$$

$$\text{เมื่อ} \quad [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}] > [\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}] \text{ 10 เท่า}$$

แสดงว่า

$$K_{f_4} = 1.2 \times 10^1 = \frac{10}{[\text{NH}_3]}$$

$$\therefore [\text{NH}_3] = \frac{10}{1.2 \times 10^1}$$

$$= 0.833 \text{ F}$$

- 17) จงคำนวณหาความเข้มข้นของแมกนีเซียมที่ไม่ได้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ในสารละลายที่เกิดจากการผสมของ 0.200 F EDTA กับ 0.100 F $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ที่มีปริมาตรเท่ากัน สมมติให้สารละลายมี $\text{pH} = 9.00$

ตอบ $3.92 \times 10^{-8} \text{ M}$

คำตอบ

สารละลายที่เกิดจากการผสมของ 0.200 F EDTA กับ 0.100 F $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ที่มีปริมาตรเท่ากัน แสดงว่าในสารละลายจะมี EDTA มากเกินพอ

$$[\text{EDTA}] = \frac{0.200 - 0.100}{2} = 0.0500 \text{ F} \quad (\text{สารละลายจะเจือจางลงเท่าตัว})$$

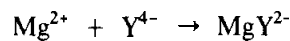
และ

$$[\text{MgY}^{2-}]_{\text{เกิดขึ้น}} = \frac{0.100}{2} = 0.0500 \text{ F}$$

ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ EDTA = 0.0500 F ที่ $\text{pH} 9.00$ จะมี $[\text{Y}^{4-}]$ จำนวนเท่าไร

จากตารางที่ 12.7 ในหนังสือเคมีวิเคราะห์ I หน้า 481 จะได้ว่า
ที่ $\text{pH} 9.00$ $\alpha_4 = 5.2 \times 10^{-2}$

$$\begin{aligned} [\text{Y}^{4-}] &= \alpha_4 \times C_{\text{EDTA}} \\ &= 5.2 \times 10^{-2} \times 0.0500 \\ &= 2.6 \times 10^{-3} \end{aligned}$$



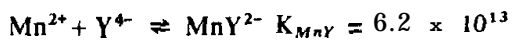
$$\begin{aligned} K_f &= 4.9 \times 10^8 = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \\ &= \frac{0.0500}{[\text{Mg}^{2+}][2.6 \times 10^{-3}]} \\ [\text{Mg}^{2+}] &= \frac{0.0500}{4.9 \times 10^8 \times 2.6 \times 10^{-3}} \\ &= 3.92 \times 10^{-8} \quad \text{M} \end{aligned}$$

- 18) ฝึกหัดทำด้วยตนเอง

19) จงคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไข (conditional constants) ของการเกิดคอมเพลกซ์ของ EDTA กับ Mn^{2+} ที่

- | | |
|------------|--------------------------|
| a) pH 6.0 | ตอบ 1.4×10^9 |
| b) pH 8.0 | ตอบ 3.3×10^{11} |
| c) pH 10.0 | ตอบ 2.2×10^{13} |

คำตอบ



a) pH = 6.0 ; $\alpha_4 = 2.2 \times 10^{-5}$ (จากตารางหน้า 481 ในหนังสือเคมีวิเคราะห์ I CH 233)

$$K'_{MnY} = 6.2 \times 10^{13} \times 2.2 \times 10^{-5}$$

$$= 1.36 \times 10^{-9}$$

b) pH = 8.0 ; $\alpha_4 = 5.4 \times 10^{-3}$

$$K'_{MnY} = 6.2 \times 10^{13} \times 5.4 \times 10^{-3}$$

$$= 3.35 \times 10^{11}$$

c) pH = 10.0 ; $\alpha_4 = 3.5 \times 10^{-1}$

$$K'_{MnY} = 6.2 \times 10^{13} \times 3.5 \times 10^{-1}$$

$$= 2.17 \times 10^{13}$$

20) จงคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขของการเกิดคอมเพลกซ์ของ EDTA กับ Sr^{2+} ที่

- pH 7.0
- pH 9.0
- pH 11.0

คำตอบ



a) pH = 7.0 ; $\alpha_4 = 4.8 \times 10^{-4}$

$$K'_{SrY} = 4.3 \times 10^8 \times 4.8 \times 10^{-4}$$

$$= 2.06 \times 10^5$$

b) pH = 9.0 ; $\alpha_4 = 5.2 \times 10^{-2}$

$$K'_{SrY} = 4.3 \times 10^8 \times 5.2 \times 10^{-2} = 2.24 \times 10^7$$

c) $\text{pH} = 11.0$; $\alpha_4 = 8.5 \times 10^{-1}$

$$K'_{sry} = 4.3 \times 10^8 \times 8.5 \times 10^{-1}$$

$$= 3.66 \times 10^8$$

21) ค่า K_f ของอะมีนคอมเพลกซ์ของแคดเมียมคือ 320, 91, 20 และ 6.2 ตามลำดับ จงคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขของปฏิกิริยาระหว่าง Cd^{2+} กับ Y^{4-} เมื่อ

- | | |
|--|--------------------------|
| a) NH_3 เข้มข้น 0.050 F และมี pH 9.0 | ตอบ 8.1×10^{12} |
| b) NH_3 เข้มข้น 0.050 F และมี pH 11.0 | ตอบ 1.3×10^{14} |
| c) NH_3 เข้มข้น 0.50 F และมี pH 9.0 | ตอบ 5.0×10^9 |
| d) NH_3 เข้มข้น 0.50 F และมี pH 11.0 | ตอบ 8.1×10^{10} |

คำตอบ

a) NH_3 เข้มข้น 0.050 F และมี pH 9.0 ; $K_{cdy} = 2.9 \times 10^{16}$

$$\text{pH} = 9.0$$
 ; $\alpha_4 = 5.2 \times 10^{-2}$

$$\alpha_{cd} = \frac{1}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + K_1 \frac{1}{K_2 K_3} [\text{NH}_3]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4}$$

$$= \frac{1}{1 + 16 + 72.8 + 72.8 + 22.57}$$

$$= \frac{1}{185.17} = 5.4 \times 10^{-3}$$

$$K'_{cdy} = 2.9 \times 10^{16} \times 5.2 \times 10^{-2} \times 5.4 \times 10^{-3}$$

$$= 8.1 \times 10^{12}$$

b) NH_3 เข้มข้น 0.050 F และ pH = 11.0

$$\alpha_{cd} = 5.4 \times 10^{-3}$$

$$\alpha_4 = 8.5 \times 10^{-1}$$

$$K'_{cdy} = 5.4 \times 10^{-3} \times 8.5 \times 10^{-1} \times 2.9 \times 10^{16}$$

$$= 1.3 \times 10^{14}$$

c) NH_3 เข้มข้น 0.50 F และ pH 9.0

$$\alpha_{cd} = \frac{1}{1 + 160 + 7280 + 72800 + 225680}$$

$$= 3.27 \times 10^{-6}$$

$$\alpha_4 = 5.2 \times 10^{-2}$$

$$K'_{CdY} = 2.9 \times 10^{16} \times 5.2 \times 10^{-2} \times 3.27 \times 10^{-6}$$

$$= 4.93 \times 10^9$$

d) NH_3 เข้มข้น 0.50 F และมี pH = 11.0

$$\alpha_{Cd} = 3.27 \times 10^{-6}$$

$$\alpha_4 = 8.5 \times 10^{-1}$$

$$K'_{CdY} = 2.9 \times 10^{16} \times 3.27 \times 10^{-6} \times 8.5 \times 10^{-1}$$

$$= 8.1 \times 10^{10}$$

- 22) จงคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขของ Ni(II)-EDTA ในสารละลายที่ประกอบด้วย 0.500 M แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ กับ 0.500 M NH_3 อีสระ

ตอบ 1.67×10^{11}

คำตอบ

จากตารางที่ 12.4 ในหนังสือเคมีวิเคราะห์ I หน้า 472

$$K_{\text{NiY}^{2-}} = 4.2 \times 10^{18}$$

ในสารละลายที่มี 0.500 M NH_4^+ กับ 0.500 M NH_3 จะมีค่า pH เท่าไร

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$1.75 \times 10^{-5} = [\text{OH}^-] \left(\frac{0.500}{0.500} \right)$$

$$[\text{OH}^-] = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.71 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9.24$$

หาค่า α_4 ที่ pH 9.24

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [\text{H}_3\text{O}^+] + K_1 K_2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_1 [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + [\text{H}_3\text{O}^+]^4}$$

($K_{1,2,3,4}$ หมายถึง K_a ของ EDTA)

ที่ pH สูง ๆ ในช่วงของเบส เทอม $K_1K_2[H_3O]^2$, $K_1[H_3O]^3$ และ $[H_3O]^4$ จะมีค่าน้อยมากจนตัดทิ้งได้

$$\begin{aligned}\alpha_4 &\cong \frac{K_1K_2K_3K_4}{K_1K_2K_3K_4 + K_1K_2K_3[H_3O]} \\ &= \frac{K^4}{K_4 + [H_3O]} \\ &= \frac{5.5 \times 10^{-11}}{5.5 \times 10^{-11} + 5.71 \times 10^{-10}} = 8.79 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

หาค่า $\alpha_{Ni^{2+}}$ เมื่อมีความเข้มข้นของ $[NH_3] = 0.500 \text{ M}$

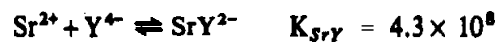
$$\begin{aligned}\alpha_{Ni^{2+}} &= \frac{1}{1 + K_1[NH_3] + K_1K_2[NH_3]^2 + K_1K_2K_3[NH_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[NH_3]^4} \\ &\quad (K_{1,2,3,4} \text{ หมายถึง } K_f \text{ ของ } Ni^{2+} \text{ กับ } NH_3) \\ &= \frac{1}{1 + 4.7 \times 10^2 \times 0.500 + 4.7 \times 10^2 \times 1.3 \times 10^2 \times (0.500)^2 + 4.7 \times 10^2 \times 1.3 \times 10^2 \\ &\quad \times 4.1 \times 10^1 (0.500)^3 + 4.7 \times 10^2 \times 1.3 \times 10^2 \times 4.1 \times 10^1 \times 1.2 \times 10^1 (0.500)^4} \\ &= \frac{1}{2.21 \times 10^6} \\ &= 4.52 \times 10^{-7}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}K''_{NiY^{2-}} &= K_{NiY^{2-}} \times \alpha_4 \times \alpha_{Ni^{2+}} \\ &= 4.2 \times 10^{18} \times 8.79 \times 10^{-2} \times 4.52 \times 10^{-7} \\ &= 1.67 \times 10^{11}\end{aligned}$$

23) และ 24) ฝึกหัดทำด้วยตนเอง

25) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.01000 F Sr^{2+} กับ 0.02000 F EDTA ในสารละลายที่บัฟเฟอร์ให้มี pH = 11.0 คำนวณหลังจากที่เติม 0.00, 10.00, 24.00, 24.90, 25.00, 25.10, 26.00 และ 30.00 ลบ.ซม. ของไทแทรนด์

คำตอบ

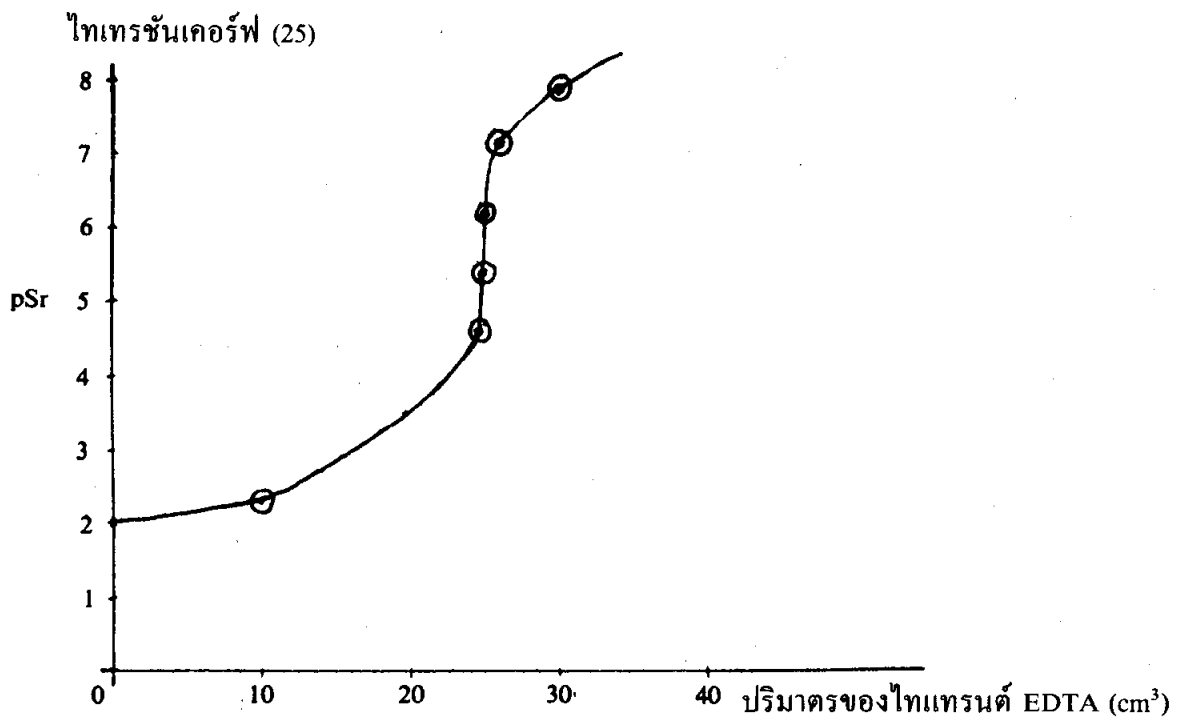


$$\text{ที่ pH} = 11 ; \alpha_4 = 8.5 \times 10^{-1}$$

$$K'_{SrY} = 4.3 \times 10^8 \times 8.5 \times 10^{-1}$$

ปริมาณไทเทรนต์ 0.0200 F EDTA (cm ³)	pSr
0.00	[Sr ²⁺] = 0.0100 pSr = 2
10.00	[Sr ²⁺] = $\frac{50 \times 0.01 - 10 \times 0.02}{60} + C_T$ น้อยมากตัดทิ้งได้ = 5.0×10^{-3} pSr ²⁺ = 2.30
24.00	[Sr ²⁺] = $\frac{50 \times 0.01 - 24 \times 0.02}{74} = 2.7 \times 10^{-4}$ pSr = 3.57
24.90	[Sr ²⁺] = $\frac{50 \times 0.01 - 24.9 \times 0.02}{74.9} = 2.66 \times 10^{-5}$ pSr = 4.58
25.00	[SrY ²⁻] = $\frac{50 \times 0.01}{75} = 6.67 \times 10^{-3}$ $SrY^{2-} \rightleftharpoons Sr^{2+} + Y^{4-}$ [Sr ²⁺] = * [C _T] $K'_{SrY} = \frac{[SrY^{2-}]}{[Sr^{2+}] C_T}$ [Sr ²⁺] ² = $\frac{6.67 \times 10^{-3}}{3.66 \times 10^8} = 1.82 \times 10^{-11}$ [Sr ²⁺] = 4.27×10^{-6} pSr = 5.37
25.10	[SrY ²⁻] = $\frac{50 \times 0.01}{75.1} = 6.67 \times 10^{-3}$ EDTA = C _T = $\frac{0.1 \times 0.02}{75.1} = 2.66 \times 10^{-5}$ $3.66 \times 10^8 = \frac{6.67 \times 10^{-3}}{[Sr^{2+}] \times 2.66 \times 10^{-5}}$ [Sr ²⁺] = 6.85×10^{-7} pSr = 6.16

26.00	$[\text{SrY}^{2-}] = \frac{50 \times 0.01}{76} = 6.58 \times 10^{-3}$ $C_T = \frac{1 \times 0.02}{76} = 2.63 \times 10^{-4}$ $[\text{Sr}^{2+}] = \frac{6.58 \times 10^{-3}}{3.66 \times 10^8 \times 2.63 \times 10^{-4}} = 6.84 \times 10^{-8}$ $\text{pSr} = 7.16$
30.00	$[\text{SrY}^{2-}] = \frac{50 \times 0.01}{80} = 6.25 \times 10^{-3}$ $C_T = \frac{5 \times 0.02}{80} = 1.25 \times 10^{-3}$ $[\text{Sr}^{2+}] = \frac{6.25 \times 10^{-3}}{3.66 \times 10^8 \times 1.25 \times 10^{-3}} = 1.37 \times 10^{-8}$ $\text{pSr} = 7.86$



- 26) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0150 F Fe^{2+} กับ 0.0300 F EDTA ในสารละลายที่บัฟเฟอร์ให้มี pH 7.0 จำนวน pFe หลังจากเติม 0.00, 10.00, 24.00, 24.90, 25.00, 25.10, 26.00 และ 30.00 ลบ.ซม. ของไทแทรนต์

คำตอบ



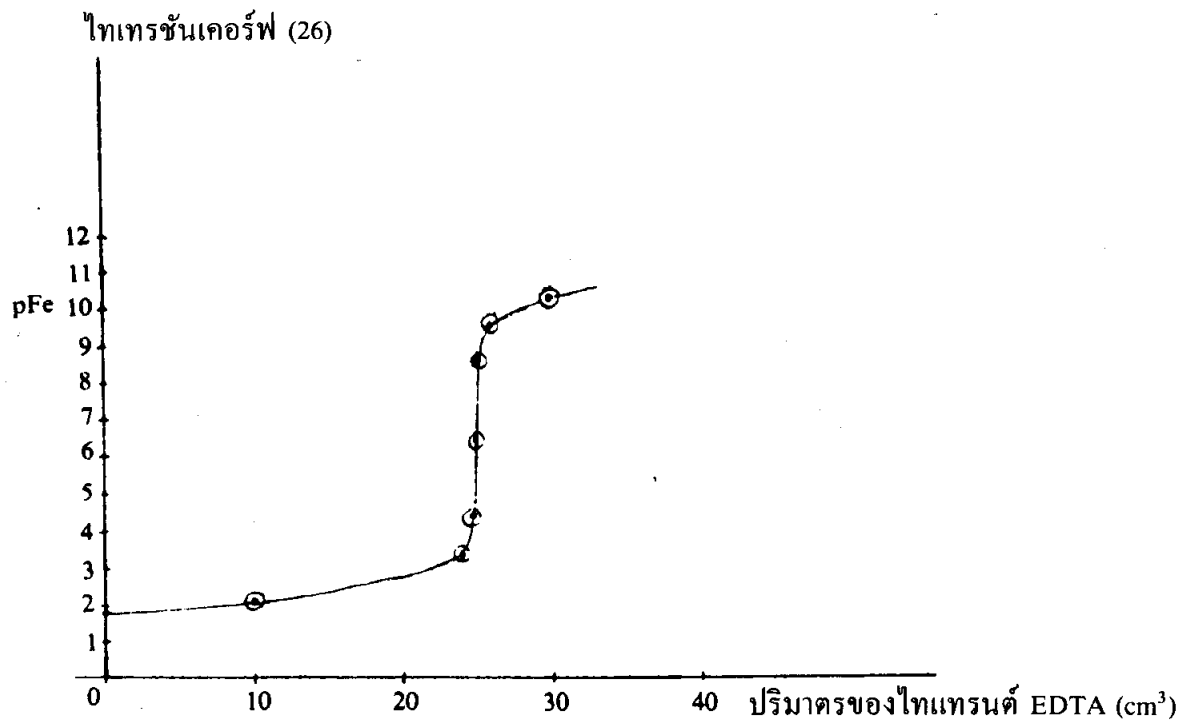
$$\text{ที่ pH} = 7.0 ; \alpha_4 = 4.8 \times 10^{-4}$$

$$K'_{\text{FeY}} = 2.1 \times 10^{14} \times 4.8 \times 10^{-4}$$

$$= 1.01 \times 10^{11}$$

ปริมาณไทแทรนต์ 0.0300 F EDTA (cm^3)	pFe
0.00	$[\text{Fe}^{2+}] = 0.015 = 1.5 \times 10^{-2}$ pFe = 1.82
10.00	$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{50 \times 0.015 - 10 \times 0.03}{60} = 7.5 \times 10^{-3}$ pFe = 2.12
24.00	$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{50 \times 0.015 - 24 \times 0.03}{74} = 4.05 \times 10^{-4}$ pFe = 3.39
24.90	$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{50 \times 0.015 - 24.9 \times 0.03}{74.9} = 4.0 \times 10^{-5}$ pFe = 4.40
25.00	$[\text{Fe}^{2+}] = C_T$ $[\text{FeY}^{2-}] = \frac{50 \times 0.015}{75} = 0.01$ $1.01 \times 10^{11} = \frac{0.01}{[\text{Fe}]^2} , \quad [\text{Fe}] = 3.16 \times 10^{-7}$ pFe = 6.50

25.10	$[\text{FeY}^{2-}] = \frac{50 \times 0.015}{75.1} = 0.01$ $[\text{EDTA}] = C_T = \frac{0.1 \times 0.03}{75.1} = 3.99 \times 10^{-5}$ $1.01 \times 10^{11} = \frac{0.01}{[\text{Fe}^{2+}] 3.99 \times 10^{-5}}$ $[\text{Fe}^{2+}] = 2.50 \times 10^{-9}$ $\text{pFe} = 8.60$
26.00	$[\text{FeY}^{2-}] = \frac{50 \times 0.015}{76} = 9.87 \times 10^{-3}$ $C_T = \frac{1 \times 0.03}{76} = 3.95 \times 10^{-4}$ $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{9.87 \times 10^{-3}}{1.01 \times 10^{11} \times 3.95 \times 10^{-4}} = 2.47 \times 10^{-10}$ $\text{pFe} = 9.61$
30.00	$[\text{FeY}^{2-}] = \frac{50 \times 0.015}{80} = 9.38 \times 10^{-3}$ $C_T = \frac{5 \times 0.03}{80} = 1.88 \times 10^{-3}$ $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{9.38 \times 10^{-3}}{1.01 \times 10^{11} \times 1.88 \times 10^{-3}} = 4.94 \times 10^{-11}$ $\text{pFe} = 10.31$



27) ฝึกหัดทำด้วยตนเอง

28) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F Co^{2+} กับ 0.0500 F $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ในสารละลายที่มี pH 9.00 โดยใช้ $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ เป็นบัฟเฟอร์ สมมติว่าความเข้มข้นของ NH_3 มีค่าคงที่ตลอดการไทเทรต คือเท่ากับ 0.0400 F จงคำนวณหาค่า pCo หลังจากเติมไทแทรนด์ลงไป 0.00, 5.00, 10.00, 18.00, 20.00, 22.00 และ 30.00 ลบ.ซม. ตามลำดับ

คำตอบ

$$K_1 [\text{Co}(\text{NH}_3)^{2+}] = 98$$

$$K_2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{+}] = 32$$

$$K_3 [\text{Co}(\text{NH}_3)_3] = 8.5$$

$$K_4 [\text{Co}(\text{NH}_3)_4] = 4.4$$

$$K_{CoY} = 2.0 \times 10^{16}$$

$$\alpha_4 = 5.2 \times 10^{-2} \quad \text{ที่ pH} = 9.00$$

$$\alpha_{Co} = \frac{1}{1 + K_1 [NH_3] + K_1 K_2 [NH_3]^2 + K_1 K_2 K_3 [NH_3]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [NH_3]^4}$$

$$= \frac{1}{1 + 3.94 + 5.02 + 1.71 + 0.30}$$

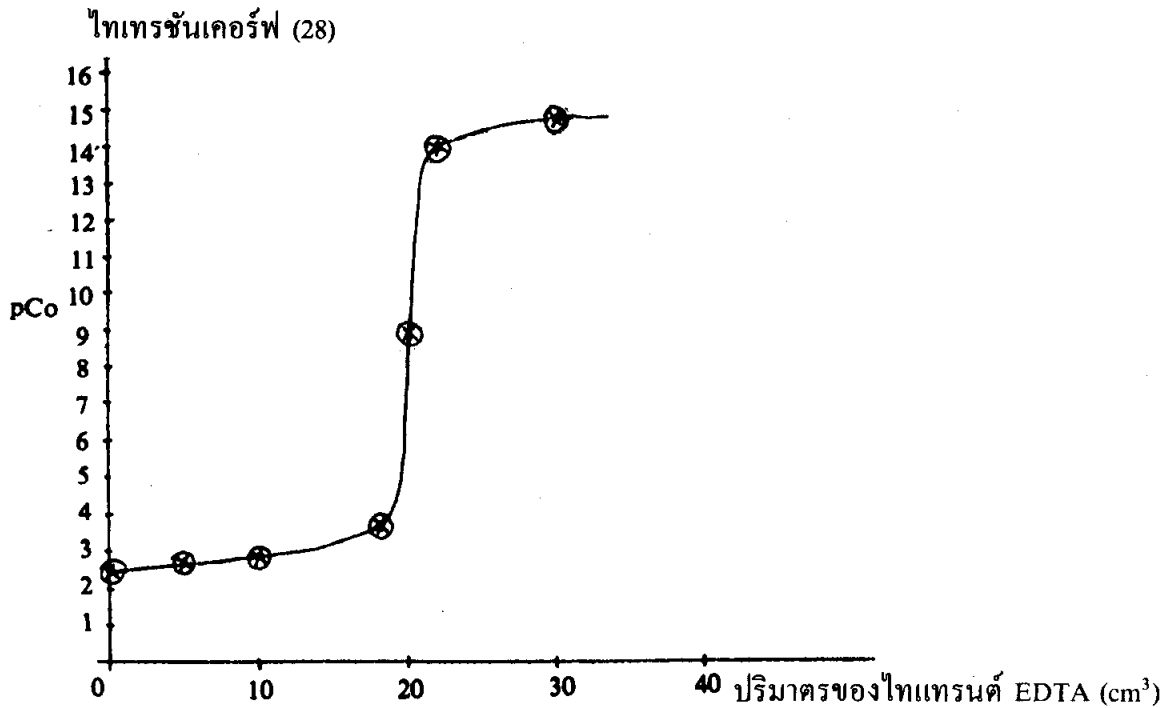
$$= 8.37 \times 10^{-2}$$

$$K'_{CoY} = 2.0 \times 10^{16} \times 5.2 \times 10^{-2} \times 8.37 \times 10^{-2}$$

$$= 8.7 \times 10^{13}$$

ปริมาณไทแทรนต์ 0.0500 F EDTA (cm ³)	pCo
0.00	$[Co^{2+}] = \alpha_{Co} [C_M]$ $= 8.37 \times 10^{-2} \times 0.04 = 3.48 \times 10^{-3}$ pCo = 2.46
5.00	$C_M = \frac{25 \times 0.04 - 5 \times 0.05}{30} = 2.5 \times 10^{-2}$ $[Co^{2+}] = 8.37 \times 10^{-2} \times 2.5 \times 10^{-2} = 2.09 \times 10^{-3}$ pCo = 2.68
10.00	$C_M = \frac{25 \times 0.04 - 10 \times 0.05}{35} = 1.43 \times 10^{-2}$ $[Co^{2+}] = 8.37 \times 10^{-2} \times 1.43 \times 10^{-2} = 1.20 \times 10^{-3}$ pCo = 2.92

18.00	$C_M = \frac{25 \times 0.04 - 18 \times 0.05}{43} = 2.32 \times 10^{-3}$ $[Co^{2+}] = 8.37 \times 10^{-2} \times 2.32 \times 10^{-3} = 1.94 \times 10^{-4}$ $pCo = 3.71$
20.00	<p>ที่จุดสมมูล = C_T</p> $[CoY^{2-}] = \frac{25 \times 0.04}{45} = 2.22 \times 10^{-2}$ $8.7 \times 10^{13} = \frac{2.22 \times 10^{-2}}{(C_M)^2}$ $C_M = 1.60 \times 10^{-8}$ $[Co^{2+}] = 8.37 \times 10^{-2} \times 1.60 \times 10^{-8}$ $= 1.34 \times 10^{-9}$ $pCo = 8.87$
22.0	$[CoY^{2-}] = \frac{25 \times 0.04}{47} = 2.13 \times 10^{-2}$ $C_T = \frac{2 \times 0.05}{47} = 2.13 \times 10^{-3}$ $8.7 \times 10^{13} = \frac{2.13 \times 10^{-2}}{[C_M] 2.13 \times 10^{-3}}$ $C_M = 1.15 \times 10^{-13}$ $[Co^{2+}] = 8.37 \times 10^{-2} \times 1.15 \times 10^{-13}$ $= 9.63 \times 10^{-15}$ $pCo = 14.02$
30.0	$[CoY^{2-}] = \frac{25 \times 0.04}{55} = 1.82 \times 10^{-2}$ $C_T = \frac{10 \times 0.05}{55} = 9.09 \times 10^{-3}$ $[C_M] = \frac{1.82 \times 10^{-2}}{8.7 \times 10^{13} \times 9.09 \times 10^{-3}} = 2.30 \times 10^{-14}$ $[Co^{2+}] = 8.37 \times 10^{-2} \times 2.30 \times 10^{-14} = 1.93 \times 10^{-15}$ $pCo = 14.71$



- 29) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.0200 F Ni²⁺ กับ 0.0100 F Na₂H₂Y ในสารละลายที่มี pH = 10.0 โดยใช้ NH₃/NH₄⁺ เป็นบัฟเฟอร์ สมมติว่ามีความเข้มข้นของ NH₃ = 0.100 M ตลอดการไทเทรต จงคำนวณหาค่า pNi หลังจากเติมไทเทรนต์ 0.0, 10.0, 25.0, 40.0, 50.0, 55.0 และ 60.0 ลบ.ซม. ตามลำดับ

คำตอบ

[Ni(NH₃)₄] มีค่า K ดังนี้ K₁ = 4.7 × 10⁻² , K₂ = 1.3 × 10⁻²

K₃ = 41 , K₄ = 12

$$K_{NiY} = 4.2 \times 10^{18}$$

$$\alpha_4 = 3.5 \times 10^{-1}$$

$$\alpha_{Ni} = \frac{1}{1 + 47 + 611 + 2505.1 + 3006.1}$$

$$= 1.62 \times 10^{-4}$$

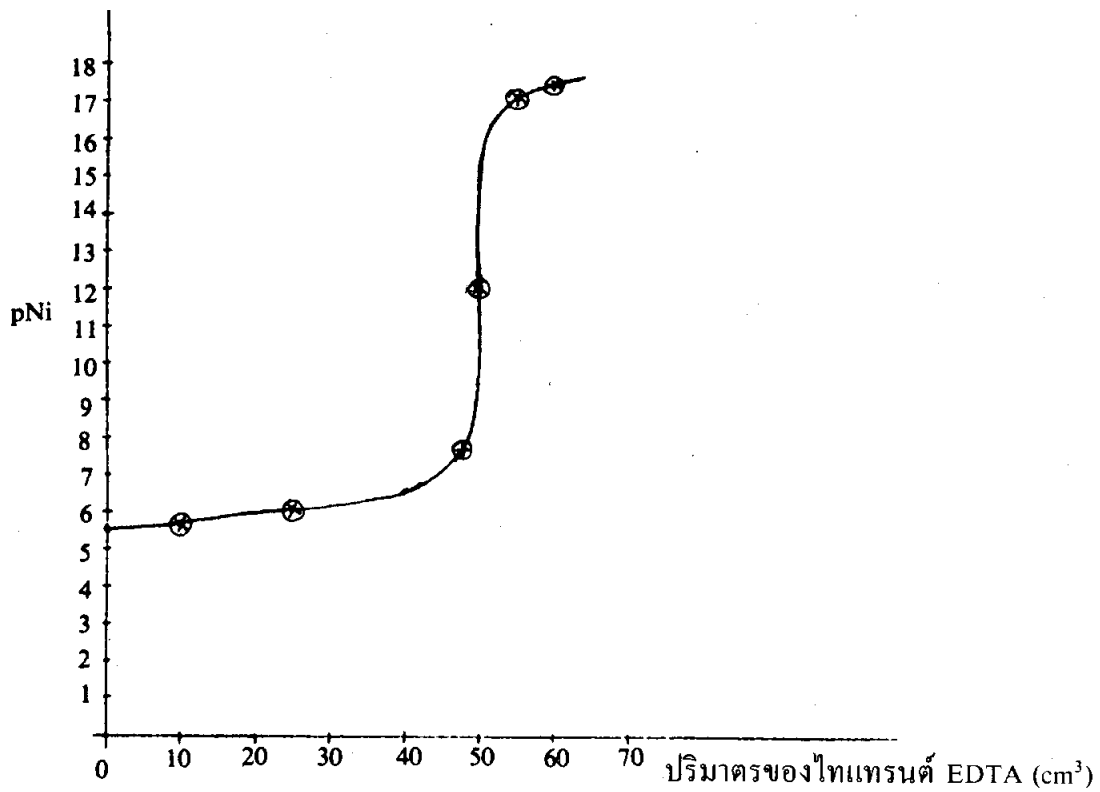
$$K'_{NiY} = 4.2 \times 10^{18} \times 3.5 \times 10^{-1} \times 1.62 \times 10^{-4}$$

$$= 2.38 \times 10^{14}$$

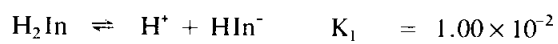
ปริมาณไทเทรนต์ 0.0100 F EDTA (cm ³)	pNi
0.00	$C_M = 0.02$ $[Ni^{2+}] = \alpha_{Ni} \cdot C_M$ $= 1.62 \times 10^{-4} \times 0.02$ $= 3.24 \times 10^{-6}$ pNi = 5.49
10.0	$C_M = \frac{25 \times 0.02 - 10 \times 0.01}{35} = 1.14 \times 10^{-2}$ $[Ni^{2+}] = 1.62 \times 10^{-4} \times 1.14 \times 10^{-2} = 1.85 \times 10^{-6}$ pNi = 5.73
25.0	$C_M = \frac{25 \times 0.02 - 25 \times 0.01}{50} = 5.0 \times 10^{-3}$ $[Ni^{2+}] = 1.62 \times 10^{-4} \times 5.0 \times 10^{-3} = 8.1 \times 10^{-7}$ pNi = 6.09
40.0	$C_M = \frac{25 \times 0.02 - 40 \times 0.01}{65} = 1.54 \times 10^{-3}$ $[Ni^{2+}] = 1.62 \times 10^{-4} \times 1.54 \times 10^{-3} = 2.49 \times 10^{-7}$ pNi = 6.60
50.0	<p>ที่จุดสมมูล $C_M = C_T$</p> $[NiY^{2-}] = \frac{25 \times 0.02}{75} = 6.67 \times 10^{-3}$ $2.38 \times 10^{14} = \frac{6.67 \times 10^{-3}}{(C_M)^2}$ $C_M = 5.29 \times 10^{-9}$ $[Ni^{2+}] = 1.62 \times 10^{-4} \times 5.29 \times 10^{-9} = 8.57 \times 10^{-13}$ pNi = 12.07

55.0	$C_T = \frac{5 \times 0.0100}{80} = 6.25 \times 10^{-4}$ $[\text{NiY}^{2-}] = \frac{25.0 \times 0.0200}{80} = 6.25 \times 10^{-3}$ $C_M = \frac{6.25 \times 10^{-3}}{2.38 \times 10^{14} \times 6.25 \times 10^{-4}}$ $= 4.20 \times 10^{-14}$ $[\text{Ni}^{2+}] = 1.62 \times 10^{-4} \times 4.20 \times 10^{-14}$ $= 6.80 \times 10^{-18}$ $\text{pNi} = 17.17$
60.0	$C_T = \frac{10 \times 0.01}{85} = 1.18 \times 10^{-3}$ $[\text{NiY}^{2-}] = \frac{25 \times 0.0200}{85} = 5.88 \times 10^{-3}$
	$C_M = \frac{5.88 \times 10^{-3}}{2.38 \times 10^{14} \times 1.18 \times 10^{-3}}$ $= 2.09 \times 10^{-14}$ $[\text{Ni}^{2+}] = 1.62 \times 10^{-4} \times 2.09 \times 10^{-14}$ $= 3.39 \times 10^{-18}$ $\text{pNi} = 17.47$

ไทเทรชันเคอร์ฟ (29)



- 30) สมมุติว่าทำการไทเทรตโดยตรงระหว่าง EDTA กับสารละลาย M^{2+} ที่เข้มข้น 0.0100 M ซึ่งใช้กรดแอสติก-โซเดียมแอสเทต บัฟเฟอร์ให้สารละลายมี pH = 5.00 และใช้อินดิเคเตอร์ H_2In สมมุติว่าทราบค่าต่าง ๆ ดังนี้



และสมมุติว่า M^{2+} ไม่เกิดเป็นโลหะไฮดรอกไซด์ และไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อน กับแอสเทตไอออนที่ pH 5.00 ถ้าจุดยุติสามารถสังเกตได้เมื่อความเข้มข้นของ MIn กับอินดิเคเตอร์อิสระทุกรูป (In^{2-} , HIn^- , H_2In) มีค่าเท่ากัน จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตที่เกิดขึ้นตามทฤษฎี ให้ปริมาตรเริ่มต้นมีค่าเท่ากับ 50.0 ลบ.ซม. และไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรขณะไทเทรต

ตอบ +0.45%

คำตอบ

จากตารางที่ 12.7 ในหนังสือเคมีวิเคราะห์ I H&A81

ที่ pH 5.00 มีค่า $\alpha_4 = 3.5 \times 10^{-7}$

$$K'_{MY} = K_{MY} \cdot \alpha_4 = 1.00 \times 10^{18} \times 3.5 \times 10^{-7} = 3.5 \times 10^{11}$$

$$K'_{MY} = \frac{MY^{2-}}{[M^{2+}] \cdot C_T}$$

ที่จุดสมมูลทางทฤษฎี ค่า $[M^{2+}] = C_T$

ที่จุดสมมูลมี $[MY^{2-}] = 0.0100 \text{ M}$

$$3.5 \times 10^{11} = \frac{(0.0100)}{[M^{2+}]^2}$$

$$[M^{2+}]^2 = \frac{0.0100}{3.5 \times 10^{11}} = 2.86 \times 10^{-14} \text{ M}$$

$$C_T = [M^{2+}]_{\text{ที่จุดสมมูล}} = 1.691 \times 10^{-7} \text{ M}$$

ให้ $C_{In} = [H_2In] + [HIn^-] + [In^{2-}] \dots\dots\dots (1)$

ที่จุดยุติโจทย์กำหนดให้

$$C_{In} = MIn \dots\dots\dots (2)$$

จากโจทย์

$$K_1 = 1.00 \times 10^{-2} = \frac{[H^+][HIn^-]}{[H_2In]} \dots\dots\dots (3)$$

$$K_2 = 1.00 \times 10^{-7} = \frac{[H^+][In^{2-}]}{[HIn^-]} \dots\dots\dots (4)$$

$$[HIn^-] = \frac{[H^+][In^{2-}]}{K_2} \dots\dots\dots (5)$$

จาก (3)

$$[H_2In] = \frac{[H^+][HIn^-]}{K_1} \dots\dots\dots (6)$$

แทน (5) ลงใน (6)

$$[H_2In] = \frac{[H^+]^2[In^{2-}]}{K_1K_2} \dots\dots\dots (7)$$

แทนค่า (5), (7) ลงใน (1)

$$C_{In} = \frac{[H^+]^2[In^{2-}]}{K_1K_2} + \frac{[H^+][In^{2-}]}{K_2} + [In^{2-}] \quad \dots\dots\dots (8)$$

จากสมการค่าคงที่ของ MIn จะได้

$$K_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M^{2+}][In^{2-}]} \quad \dots\dots\dots (9)$$

เพราะว่า $C_{In} = [MIn]$ ดังนั้นให้แทนค่าสมการ (8) ลงใน (9)

$$\begin{aligned} K_{MIn} = 1.60 \times 10^{11} &= \frac{\left(\frac{[H^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1\right)[In^{2-}]}{[M^{2+}][In^{2-}]} \\ &= \frac{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}{K_1K_2[M^{2+}]} \\ \therefore [M^{2+}] &= \frac{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}{1.60 \times 10^{11} \times K_1K_2} \\ &= \frac{(10^{-5})^2 + (10^{-5})(1.00 \times 10^{-2}) + (1.00 \times 10^{-2})(1.00 \times 10^{-7})}{1.60 \times 10^{11} \times 1.00 \times 10^{-2} \times 1.00 \times 10^{-7}} \\ &= \frac{10^{-10} + 1.00 \times 10^{-7} + 1.00 \times 10^{-9}}{1.60 \times 10^2} \\ &= 6.31 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

$$[M^{2+}]_{\text{ที่จุดยุติ}} = 6.31 \times 10^{-10}$$

หาปริมาณของ C_T ที่จุดยุติ โดยแทนค่า $[M^{2+}]_{\text{ที่จุดยุติ}}$ ลงในสมการ

$$\begin{aligned} K_{MY} &= \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}] \cdot C_T} \\ 3.5 \times 10^{11} &= \frac{(0.0100)}{6.31 \times 10^{-10} \times C_T} \\ C_T &= \frac{0.0100}{3.5 \times 10^{11} \times 6.31 \times 10^{-10}} \\ &= 4.527 \times 10^{-5} \quad M \end{aligned}$$

ที่จุดสมมูลคำนวณได้แล้วว่า $C_T = 1.691 \times 10^{-7}$

∴ แสดงว่าการไทเทรตใช้ปริมาณไทเทรนต์ EDTA เกินไป เท่ากับ

$$\begin{aligned} C_{T\text{จุดยุติ}} - C_{T\text{จุดสมมูล}} &= 4.527 \times 10^{-5} - 1.691 \times 10^{-7} \\ &= +4.51 \times 10^{-5} \quad M \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ titration error} &= \frac{\text{ปริมาณไทเทรนต์ที่เติมเกินทฤษฎี}}{\text{ปริมาณไทเทรนต์ที่ใช้จริงตามทฤษฎี}} \times 100 \\ &= \frac{4.51 \times 10^{-5} \times 50}{0.0100 \times 50} \times 100 \\ &= + 0.45 \% \end{aligned}$$

แบบฝึกหัดเพิ่มเติมบทที่ 12

- 1) A sample of pure CaCO_3 weighing 0.4296 g is dissolved in hydrochloric acid and the solution diluted to 500.0 ml in a volumetric flask. A 50.0 ml aliquot requires 38.84 ml of an EDTA solution for titration. Calculate the formality of the EDTA solution and the number of grams of $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M.W. = 372.2) required to prepare one liter of the solution.
- 2) A 100-ml sample of water is titrated with 12.24 ml of the EDTA solution in Problem 1. Calculate the degree of hardness of the water in parts per million of CaCO_3 . Recall that 1 ppm is 1 mg/liter.
- 3) A 0.6250-g sample containing NaCN is dissolved in water and then concentrated ammonia and some KI solution are added. The solution required 24.32 ml of 0.1033-M AgNO_3 for titration. Calculate the percentage of NaCN in the sample.
- 4) A sample weighing 0.4340 g and containing only NaCN and KCN required 38.42 ml of 0.1022-M AgNO_3 for titration. Calculate the percentage of KCN in the sample.
- 5) The MgCO_3 titer of an EDTA solution is 1.240 mg/ml. Calculate (a) the formality of the EDTA and (b) the CaCO_3 titer of the EDTA.
- 6) Verify the values of α_4 for EDTA at pH 2, 6 and 10.
- 7) Calculate the following: (a) pMg of a 0.02-F solution of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution; (b) pCu of a 0.005-F CuCl_2 solution; (c) pCa of a 1.0-F CaCl_2 solution; (d) pZn of a 0.00025-F ZnSO_4 solution; (e) pNa of a 0.001-F Na_2SO_4 solution.
- 8) Calculate the value of pM at the equivalence point for the titration of 1.00 mmol of each of the following metals with EDTA at pH 5.0. The final volume in each case is 100 ml. (a) Ni^{2+} ; (b) Mn^{2+} ; (c) Sr^{2+} .
- 9) (a) Calculate the value of $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ for the reaction of Cu^{2+} with ammonia in a solution in which the concentration of free NH_3 is 0.10-M. (b) Calculate the value of K_{eff} for the reaction of copper with EDTA in a buffer of pH = 9.0 where the concentration of free NH_3 is 0.10 M.
- 10) 50.00 ml of a solution which is 0.0100-F in a metal ion, M^{2+} , and buffered at pH 10.0 is titrated with 0.0100-F EDTA. The value of K_f for MY^{2-} is 2.0×10^{12} . Calculate the values of pM when the following volumes of titrant are added: (a) 0.00, (b) 25.0, (c) 49.9, (d) 50.00, (e) 50.1, and (f) 55.0 ml.
- 11) Repeat Problem 10 at pH 8 and 12. Comment on the sharpness of the end point to be expected at the different pH values.
- 12) (a) 50.0 ml of a 0.010-F solution of a cation N^{2+} is titrated with 0.010-F EDTA. Calculate the value of K_{eff} for the formation of NY^{2-} so that when 49.95 ml of titrant is added the reaction is complete and that pN changes by 1.00 unit on the addition of 0.10 ml of additional titrant (b) Repeat the calculation for 0.10-F solutions.

- 13) A metal ion buffer is prepared which contains 3.00 mmol of ZnY^{2-} and 6.00 mmol of Y^{4-} per 100 ml of solution. The pH is 8.00. Calculate (a) the pM of the buffer and (b) the pM of the solution after 2.00 mmol of Zn^{2+} is added to 100 ml of the buffer,

- 14) Given the following data:

Metal		Chelon, L	
Complex	$\log K_f$	pH	$-\log \alpha$
ML	18.00	3.00	20.00
NL	13.30	5.00	10.00
QL	9.70	7.00	5.00
RL	7.00	9.00	2.00
SL	3.00	10.00	1.00

- (a) Calculate the value of K_{eff} for QL at pH 9.00
- (b) 2.0 mmol of metal N is titrated with chelon L at pH 9.00. Calculate the value of pN at the equivalence point where the volume is 100 ml.
- (c) 50 ml of 0.20 F solution of M is titrated with 0.10-F L at pH 7.00. Calculate the value of pM after the addition of 50 ml of L.
- (d) Metal M is titrated with chelon L in a solution buffered at pH 5.00 with an acetic acid-acetate buffer. If $\log K_{eff}$ is 5.00, what is the value of $-\log \alpha_M$?