

แบบฝึกหัดบทที่ ๑

การไทเทรตกรด-เบส

- 1) จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่จุดต่าง ๆ ของการไทเทรต 25.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 N ของกรด ด้วย 0.1000 N ของเบส เมื่อเติมเบสดังนี้
- (1) 5.00 ลบ.ซม. (2) 12.50 ลบ.ซม. (3) 17.50 ลบ.ซม. (4) 30.00 ลบ.ซม.
- a) กรดเกลือด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์
- b) กรดเบนโซอิกด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์
- c) โซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ (เพื่อให้เกิดเป็นไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต)

คำตอบ (เฉพาะข้อ a) และ b))

a) ไทเทรตกรดเกลือด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์

- (1) เมื่อเติมเบส NaOH = 5.00 ลบ.ซม.

$$C_{\text{HCl}} = \frac{25.00 \times 0.1000 - 5.00 \times 0.1000}{25.00 + 5.00}$$

$$= 0.067$$

$$\dots [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.067$$

$$\text{pH} = 1.17$$

- (2) เมื่อเติมเบส NaOH = 12.50 ลบ.ซม.

$$C_{\text{HCl}} = \frac{25.00 \times 0.1000 - 12.50 \times 0.1000}{25.00 + 12.50}$$

$$= 0.033$$

$$\dots [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.033$$

$$\text{pH} = 1.48$$

(3) เมื่อเติมเบส NaOH = 17.50 ลบ.ซม.

$$C_{\text{HCl}} = \frac{25.00 \times 0.1000 - 17.50 \times 0.1000}{25.00 + 17.50}$$

$$= 0.0176$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.0176$$

$$\text{pH} = 1.75$$

(4) เมื่อเติมเบส NaOH = 30.00 ลบ.ซม. ซึ่งเกินจุดสมมูล ให้หา NaOH ส่วนเกิน

$$C_{\text{NaOH}} \text{ ที่เกิน} = \frac{30.00 \times 0.1000 - 25.00 \times 0.1000}{25.00 + 30.00}$$

$$= 9.0 \times 10^{-3}$$

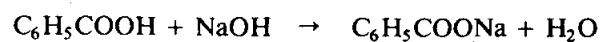
$$\therefore [\text{OH}^-] = 9.0 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2.05$$

$$\text{pH} = 14 - 2.05$$

$$= 11.95$$

b) ไทเทรตกรดเบนโซอิกด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์



(1) เมื่อเติมเบส NaOH = 5.00 ลบ.ซม.

$$C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = \frac{25.00 \times 0.1000 - 5.00 \times 0.1000}{25.00 + 5.00}$$

$$= 0.067$$

$$C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}} = \frac{5.00 \times 0.1000}{25.00 + 5.00} = 0.0167$$

เกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ระหว่าง $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ กับ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$



$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

$$6.14 \times 10^{-5} = \frac{0.0167[\text{H}_3\text{O}^+]}{0.067}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{6.14 \times 10^{-5} \times 0.067}{0.0167}$$

$$= 2.46 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3.61$$

(2) เมื่อเติมเบส NaOH = 12.50 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned} C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} &= \frac{25.00 \times 0.1000 - 12.50 \times 0.1000}{25.00 + 12.50} \\ &= 0.033 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}} &= \frac{12.50 \times 0.1000}{25.00 + 12.50} \\ &= 0.033 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]} \\ &= 6.14 \times 10^{-5} \frac{0.033}{0.033} \\ &= 6.14 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{pH} = 4.21$$

(3) เมื่อเติมเบส NaOH = 17.50 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned} C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} &= \frac{25.00 \times 0.1000 - 17.50 \times 0.1000}{25.00 + 17.50} \\ &= 0.0176 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}} &= \frac{17.50 \times 0.1000}{25.00 + 17.50} \\ &= 0.0412 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]} \\ &= 6.14 \times 10^{-5} \frac{0.0176}{0.0412} \\ &= 2.62 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 4.58$$

(4) เมื่อเติมเบส NaOH = 30.00 ลบ.ซม. ซึ่งเกินจุดสมมูล ให้หา NaOH ส่วนที่เกิน

$$\begin{aligned} C_{\text{NaOH}} &= \frac{30.00 \times 0.1000 - 25.00 \times 0.1000}{25.00 + 30.00} \\ &= 9.0 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = 9.0 \times 10^{-3}$$

$$pOH = 2.05$$

$$pH = 14 - 2.05$$

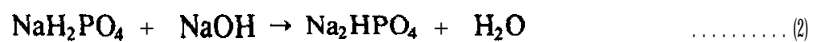
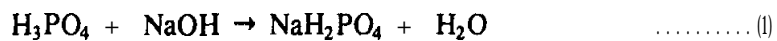
$$= 11.95$$

2) จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้

- a) 50 ลบ.ซม. ของ 0.12 M H_3PO_4 + 60 ลบ.ซม. ของ 0.20 M NaOH
- b) 50 ลบ.ซม. ของ 0.10 M Na_3PO_4 + 50 ลบ.ซม. ของ 0.20 M HCl
- c) 3.00 มิลลิโมลของ Na_2CO_3 + 40 ลบ.ซม. ของ H_2O + 60 ลบ.ซม. ของ 0.10 M HCl
- d) 40 ลบ.ซม. ของ 0.20 M H_2CO_3 + 20 ลบ.ซม. ของ 0.80 M NaOH
- e) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.10 M Na_3PO_4 + 50 ลบ.ซม. ของ 0.30 M HCl
- f) 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.10 M NaH_2PO_4 + 50 ลบ.ซม. ของ 0.080 M NaOH

คำตอบ (เฉพาะข้อ a) และ b)

a) 50 ลบ.ซม. ของ 0.12 M H_3PO_4 + 60 ลบ.ซม. ของ 0.20 M NaOH	1
---	---



จำนวนมิลลิโมล $H_3PO_4 = 50 \times 0.12$
 $= 6.0$ มิลลิโมล

จำนวนมิลลิโมล NaOH ที่เติม $= 60 \times 0.20$
 $= 12.0$ มิลลิโมล

แสดงว่าเติม NaOH ลงไปเป็น 2 เท่าของ H_3PO_4 ที่มีอยู่ ดังนั้นจะเกิดปฏิกิริยาที่ (1) และ (2) จนสมบูรณ์ ในสารละลายจะมีแต่เกลือ Na_2HPO_4 ซึ่งมีความเข้มข้นดังนี้

$$C_{Na_2HPO_4} = \frac{50 \times 0.12}{50 + 60} = 0.055 \text{ M}$$

ความเข้มข้นของ Na_2HPO_4 จะมีค่ามากกว่า $3K_{a_2}$ และ $\frac{2K_w}{K_{a_3}}$

$$\dots [H_3O^+] = \sqrt{K_{a_2} K_{a_3}}$$

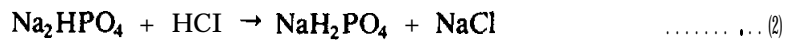
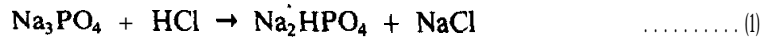
$$= \sqrt{6.34 \times 10^{-8} \times 4.2 \times 10^{-13}}$$

$$= \sqrt{2.66 \times 10^{-20}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.63 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9.79$$

b) 50 ลบ.ซม. ของ 0.10 M Na_3PO_4 + 50 ลบ.ซม. ของ 0.20 M HCl



จำนวนมิลลิโมลของ $\text{Na}_3\text{PO}_4 = 50 \times 0.10 = 5.0$ มิลลิโมล

จำนวนมิลลิโมลของ HCl = $50 \times 0.20 = 10.0$ มิลลิโมล

แสดงว่าเกิดปฏิกิริยา (1) และ (2) จนสมบูรณ์ ในสารละลายจะมีแต่เกลือ NaH_2PO_4 ซึ่งมีความเข้มข้นดังนี้

$$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = \frac{50 \times 0.10}{100}$$

$$= 5.0 \times 10^{-2}$$

ความเข้มข้นของ NaH_2PO_4 จะมีค่ามากกว่า $3K_{a1}$ และ $\frac{2K_w}{K_{a2}}$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$$

$$= \sqrt{7.11 \times 10^{-3} \times 6.34 \times 10^{-8}}$$

$$= \sqrt{4.51 \times 10^{-10}}$$

$$= 2.12 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.67$$

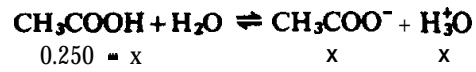
3) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.250 M กรดแอสติก ถูกนำมาไทเทรตกับ 0.250 M โซเดียมไฮดรอกไซด์ จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อเติม NaOH ลงไป

- a) 0.00 ลบ.ซม. b) 5.0 ลบ.ซม. c) 25.0 ลบ.ซม.
d) 49.0 ลบ.ซม. e) 50.0 ลบ.ซม. f) 50.1 ลบ.ซม.
g) 51.0 ลบ.ซม.

คำตอบ

a) 0.0 ลบ.ชม.

สารละลายจะมีกรดแอซีติกเข้มข้น 0.250 M.



$$K_a = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$= \frac{x^2}{(0.250 - x)}$$

$$x^2 = 4.38 \times 10^{-6}$$

$$x = 2.09 \times 10^{-3}$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.09 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.68$$

b) 5.0 ลบ.ชม.

$$F_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{(50.0 \times 0.250)}{55.0} = \frac{(5.0 \times 0.250)}{55.0}$$

$$= 0.204$$

$$F_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{(5.0 \times 0.250)}{55.0}$$

$$= 0.023$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a F_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{F_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

$$= 1.75 \times 10^{-5} \cdot \frac{0.204}{0.023}$$

$$= 1.55 \times 10^{-4} \quad \text{M}$$

$$\text{pH} = 3.81$$

c) 25.0 ลบ.ขม.

$$F_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{(50.0 \times 0.250) - (25.0 \times 0.250)}{75.0}$$

$$= \frac{6.25}{75.0}$$

$$F_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{(25.0 \times 0.250)}{75.0}$$

$$= \frac{6.25}{75.0}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{F_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{F_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

$$= 1.75 \times 10^{-5} \frac{6.25/75.0}{6.25/75.0}$$

$$= 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

$$= 4.76$$

d) 49.0 ลบ.ขม.

$$F_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{(50.0 \times 0.250) - (49.0 \times 0.25)}{99}$$

$$= \frac{0.25}{99}$$

$$F_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{(49.0 \times 0.25)}{99}$$

$$= \frac{12.25}{99}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{F_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{F_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

$$\text{pOH} = 3.60$$

$$\text{pH} = 14 - 3.60$$

$$= 10.60$$

g) 51.0 ลบ.ชม.

$$F_{\text{NaOH}} = \frac{(51.0 \times 0.250) - (50 \times 0.250)}{101.0}$$

$$= 2.48 \times 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = 2.48 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2.61$$

$$\text{pH} = 14 - 2.61$$

$$= 11.39$$

4) 40.0 ลบ.ชม. ของ 0.1500 N แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ถูกนำมาไทเทรตกับ 0.1200 N HCl จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อเติม HCl ลงไป

a) 0.0 ลบ.ชม.

b) 10.0 ลบ.ชม.

c) 24.0 ลบ.ชม.

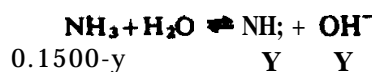
d) 49.0 ลบ.ชม.

e) 50.0 ลบ.ชม.

f) 52.0 ลบ.ชม.

คำตอบ

a) 0.0 ลบ.ชม.



$$K_b = 1.76 \times 10^{-5} = \frac{y^2}{(0.1500 - y)}$$

$$y^2 = 2.64 \times 10^{-6}$$

$$y = 1.28 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2.89$$

$$\text{pH} = 14 - 2.89$$

$$= 11.11$$

b) 10.0 ลบ.ชม.

$$F_{\text{NH}_3} = \frac{(40.0 \times 0.1500) - (10.0 \times 0.1200)}{50.0}$$

$$= 0.096$$

$$F_{NH_4Cl} = \frac{(10.0 \times 0.1200)}{50.0}$$

$$= 0.024$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{F_{NH_3}}{F_{NH_4Cl}}$$
$$= 1.76 \times 10^{-5} \cdot \frac{0.096}{0.024}$$

$$= 7.04 \times 10^{-5}$$

$$pOH = 4.15$$

$$pH = 14 - 4.15$$

$$= 9.85$$

c) 24.0 ល.ម.ល.

$$F_{NH_3} = \frac{(40.0 \times 0.1500) - (24.0 \times 0.1200)}{64.0}$$

$$= 0.049$$

$$F_{NH_4Cl} = \frac{(24.0 \times 0.1200)}{64.0}$$

$$= 0.045$$

$$[OH^-] = 1.76 \times 10^{-5} \times \frac{0.049}{0.045}$$

$$= 1.916 \times 10^{-5}$$

$$pOH = 4.72$$

$$pH = 14 - 4.72$$

$$= 9.28$$

d) 49.0 ល.ម.ល.

$$F_{NH_3} = \frac{(40.0 \times 0.1500) - (49.0 \times 0.1200)}{89}$$

$$= 1.35 \times 10^{-3}$$

$$F_{NH_4Cl} = \frac{(49.0 \times 0.1200)}{89}$$

$$= 6.61 \times 10^{-2}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.76 \times 10^{-5} \times \frac{1.35 \times 10^{-3}}{6.61 \times 10^{-2}}$$

$$= 3.59 \times 10^{-7}$$

$$\text{pOH} = 6.44$$

$$\text{pH} = 14 - 6.44$$

$$= 7.56$$

e) 50.0 ลบ.ชม.

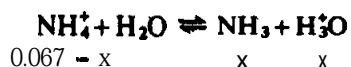
$$F_{\text{NH}_3} = \frac{(40.0 \times 0.1500) - (50.0 \times 0.1200)}{90.0}$$

$$= 0$$

แสดงว่าเมื่อเติม HCl = 50.0 ลบ.ชม. จะคือจุดสมมูลของการไทเทรต
(∴ ในสารละลายมีเพียงแต่เกลือ NH_4Cl เท่านั้น)

$$F_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{40.0 \times 0.1500}{90.0}$$

$$= 0.067$$



$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

$$= \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\frac{x^2}{(0.067 - x)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}}$$

$$x^2 = 0.38 \times 10^{-10}$$

$$x = 0.62 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.62 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 5.21$$

f) 52.0 ลบ.ชม.

$$F_{\text{HCl}} = \frac{(52.0 \times 0.1200) - (40.0 \times 0.1500)}{92.0}$$

$$= 2.61 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.61 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.58$$

- 5) จงคำนวณหาค่า K_a ของกรดอ่อน หรือ K_b ของเบสอ่อน จากข้อมูลที่ให้ดังต่อไปนี้
- สารละลายของกรดอ่อนที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับเบส 40.0 ลบ.ซม. ที่จุดสมมูล แต่ถ้าใช้เบส 30.00 ลบ.ซม. สารละลายจะมี $\text{pH} = 4.70$
 - pH ของสารละลายเป็น 5.15 เมื่อไทเทรตได้ 30%
 - สารละลายกรดเข้มข้น 0.100 N ถูกไทเทรตด้วย 0.100 N NaOH ที่จุดสมมูล มี pH เท่ากับ 9.55
 - สารละลายเบสอ่อนมี $\text{pH} 8.20$ เมื่อเติมกรดลงไป 22.0 ลบ.ซม. แต่ถ้าจะให้ถึงจุดสมมูลต้องเติมกรด 33.0 ลบ.ซม.
 - pH ของสารละลายเป็น 11.30 เมื่อไทเทรตได้ 20.0%
 - เบสอ่อน MOH ถูกไทเทรตด้วย HCl ที่จุดสมมูล $[M^+] = 0.500$ และสารละลายมี $\text{pH} = 4.00$

คำตอบ (เฉพาะข้อ a) และ b))

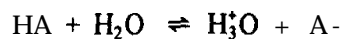
- a) เมื่อทำการไทเทรตโดยเติมเบสไป 40.0 ลบ.ซม. จะถึงจุดสมมูลพอดี แสดงว่า
เมื่อเติมไทเทรนต์ 40.0 ลบ.ซม. การไทเทรตมีค่า = 100 %
เมื่อเติมไทเทรนต์ 30.0 ลบ.ซม. การไทเทรตมีค่า = $\frac{30 \times 100}{40.0}$ %

$$\text{แสดงว่ามี } [A^-] \text{ เกิดขึ้น} = \frac{300}{40} \quad \%$$

- ณ จุดที่ทำการไทเทรตไป 30.0 ลบ.ซม. จะมีกรดเหลือ = $100 - \frac{30 \times 100}{40}$ %

$$\text{แสดงว่ามี } [HA] \text{ เหลือ} = \frac{100}{40} \quad \%$$

เมื่อกรดอ่อนอยู่ในสารละลายของน้ำ



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

เมื่อไทเทรตไปได้ 30.0 ลบ.ซม. สารละลายมี $\text{pH} = 4.70$

$$[H_3O^+] = 2.0 \times 10^{-5}$$

$$\therefore K_a = \frac{2.0 \times 10^{-5} \left(\frac{300}{40} \right)}{\left(\frac{100}{40} \right)}$$

$$= 2.0 \times 10^{-5} \times 3$$

$$= 6.0 \times 10^{-5}$$

b) $\text{pH} = 5.15$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.08 \times 10^{-6}$$

เมื่อกรดอ่อนถูกไทเทรตไปได้ 30%

แสดงว่า มี NaA เกิดขึ้น = 30%

HA เหลือ = 70%

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$= 7.08 \times 10^{-6} \times \frac{30}{70}$$

$$= 3.03 \times 10^{-6}$$

- 6) การไทเทรตต่อไปนี้ จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อไทเทรตไปได้ 0, 10, 50, 90, 95, 99, 100, 101, 105 และ 110 เปอร์เซ็นต์ และสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตโดยการพลอตระหว่าง pH กับเปอร์เซ็นต์ของไทแทรนด์ที่เติม

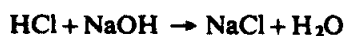
สารละลายที่ถูกไทเทรต

ไทแทรนด์

a) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0100 N HCl	0.0100 N NaOH
b) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.001000 N HCl	0.00100 N NaOH
c) 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N NaOH	0.0500 N H ₂ SO ₄
d) 100.0 ลบ.ซม. ของ 0.0100 N NaOH	0.100 N HCl
e) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 N HC ₂ H ₃ O ₂	0.200 N NaOH
f) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0200 N HC ₂ H ₃ O ₂	0.0200 N NaOH
g) 200 ลบ.ซม. ของ 0.0250 N NH ₄ OH(NH ₃)	0.250 N HCl
h) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.500 N NH ₂ OH	0.500 N HCl
i) 100 ลบ.ซม. ของ 0.100 N HBO,	0.200 N NaOH
j) 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 N KCN	0.100 N HCl
k) 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.0200 N C ₆ H ₅ NH ₃ Cl	0.0200 N NaOH
l) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 N NaBO ₂	0.400 N HCl

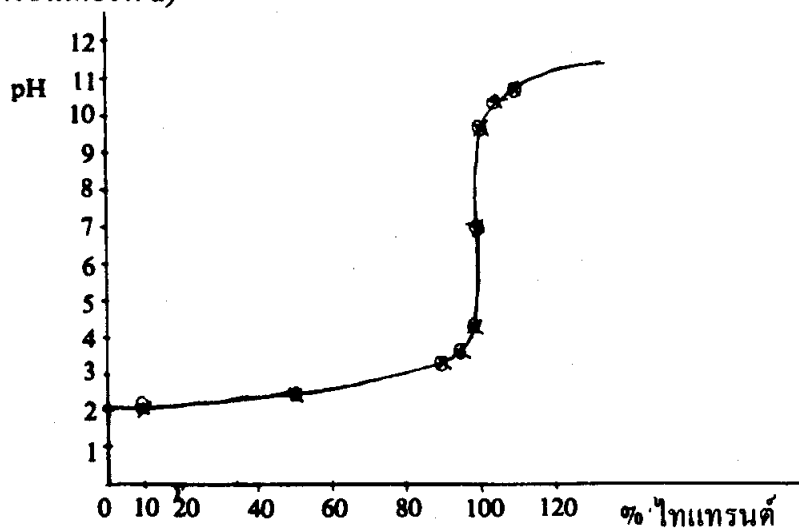
คำตอบ

a) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0100 N HCl ถูกไทเทรตด้วย 0.0100 N NaOH

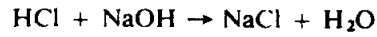


ปริมาณไทเทรนต์ 0.0100 N NaOH (cm ³)		pH
0% = 0	[H ₃ O ⁺] = 0.0100 N	pH = 2.0
10% = 5.0	[H ₃ O ⁺] = $\frac{50.0 \times 0.01 - 5.0 \times 0.01}{55}$ = 8.18×10^{-3}	pH = 2.09
50% = 25.0	[H ₃ O ⁺] = $\frac{50.0 \times 0.01 - 25.0 \times 0.01}{75}$ = 3.33×10^{-3}	pH = 2.48
90% = 45	[H ₃ O ⁺] = $\frac{50.0 \times 0.01 - 45.0 \times 0.01}{95}$ = 5.26×10^{-4}	pH = 3.28
95% = 47.5	[H ₃ O ⁺] = $\frac{50.0 \times 0.01 - 47.5 \times 0.01}{97.5}$ = 2.56×10^{-4}	pH = 3.59
99% = 49.5	[H ₃ O ⁺] = $\frac{50.0 \times 0.01 - 49.5 \times 0.01}{99.5}$ = 5.02×10^{-5}	pH = 4.30
100% = 50.0	ที่ eq.pt. [H ₃ O ⁺] = [OH ⁻] = 1×10^{-7}	pH = 7.00
101% = 50.5	[OH ⁻] = $\frac{50.5 \times 0.01 - 50.0 \times 0.01}{100.5}$ = 4.97×10^{-5}	pOH = 4.30, pH = 9.70
105% = 52.5	[OH ⁻] = $\frac{52.5 \times 0.01 - 50.0 \times 0.01}{102.5}$ = 2.44×10^{-4}	pOH = 3.61, pH = 10.39
110% = 55.0	[OH ⁻] = $\frac{55.0 \times 0.01 - 50.0 \times 0.01}{105.0}$ = 4.76×10^{-4}	pOH = 3.32, pH = 10.68

ไทเทรชันเคอร์ฟ a)

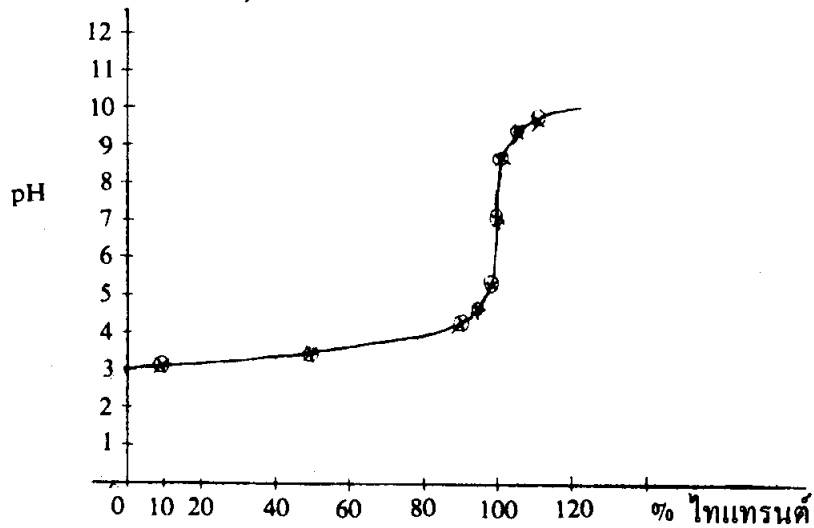


b) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.00100 N HCl ถูกไทเทรตด้วย 0.00100 N NaOH

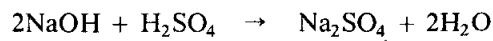


ปริมาณไทเทรนต์ 0.00100 N NaOH (cm ³)		pH
0% = 0	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.001 = 1 \times 10^{-3}$	pH = 3.0
10% = 5.0	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{50.0 \times 0.001 - 5.0 \times 0.001}{55} = 8.18 \times 10^{-4}$	pH = 3.09
50% = 25.0	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{50.0 \times 0.001 - 25.0 \times 0.001}{75} = 3.33 \times 10^{-4}$	pH = 3.48
90% = 45.0	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{50.0 \times 0.001 - 45.0 \times 0.001}{95} = 5.26 \times 10^{-5}$	pH = 4.28
95% = 47.5	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{50.0 \times 0.001 - 47.5 \times 0.001}{97.5} = 2.56 \times 10^{-5}$	pH = 4.59
99% = 49.5	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{50.0 \times 0.001 - 49.5 \times 0.001}{99.5} = 5.02 \times 10^{-6}$	pH = 5.30
100% = 50.0	ที่ eq.pt. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}$	pH = 7.00
101% = 50.5	$[\text{OH}^-] = \frac{50.5 \times 0.001 - 50.0 \times 0.001}{100.5} = 4.97 \times 10^{-6}$	pOH = 5.30, pH = 8.70
105% = 52.5	$[\text{OH}^-] = \frac{52.5 \times 0.001 - 50.0 \times 0.001}{102.5} = 2.44 \times 10^{-5}$	pOH = 4.61, pH = 9.39
110% = 55.0	$[\text{OH}^-] = \frac{55.0 \times 0.001 - 50.0 \times 0.001}{110} = 4.76 \times 10^{-5}$	pOH = 4.32, pH = 9.68

ไทเทรชันเคอร์ฟ b)



c) 40.00 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N NaOH ถูกไทเทรตด้วย 0.0500 N H₂SO₄



∴ ปริมาณไทเทรนต์ที่ใช้ไทเทรตพอดีจุดสมมูลเท่ากับ 40.00 ลบ.ซม.

ปริมาณไทเทรนต์ 0.0500 N H ₂ SO ₄ (cm ³)	pH
0% = 0	[OH ⁻] = 0.0500 M pOH = 1.30, pH = 12.70
10% = 4	[OH ⁻] = $\frac{40.0 \times 0.05 - 4 \times 0.05}{44}$ = 4.1×10^{-2} pOH = 1.39, pH = 12.61
50% = 20	[OH ⁻] = $\frac{40.0 \times 0.05 - 20 \times 0.05}{60}$ = 1.67×10^{-2} pOH = 1.78, pH = 12.22
90% = 36	[OH ⁻] = $\frac{40.0 \times 0.05 - 36 \times 0.05}{76}$ = 2.63×10^{-3} pOH = 2.58, pH = 11.42
95% = 38	[OH ⁻] = $\frac{40.0 \times 0.05 - 38 \times 0.05}{78}$ = 1.28×10^{-3} pOH = 2.89, pH = 11.11
99% = 39.6	[OH ⁻] = $\frac{40.0 \times 0.05 - 39.6 \times 0.05}{79.6}$ = 2.51×10^{-4} pOH = 3.60, pH = 10.40

100% = 40.0	<p>ที่จุดสมมูลจะมีแต่ Na₂SO₄ เกิดขึ้น = 0.025 N = 0.0125 M</p> $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{OH}^-$ $K_b = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-2}} = 8.3 \times 10^{-13}$ $\frac{[\text{HSO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 8.3 \times 10^{-13}$ $= \left(\frac{[\text{OH}^-]^2}{0.0125 - [\text{OH}^-]} \right)$ <p>∴ [OH⁻] = 1.02 × 10⁻⁷ pOH = 6.99 pH = 7.01</p>
-------------	--

101% = 40.4	$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{40.4 \times 0.05 - 40.0 \times 0.05}{80.4} = 2.49 \times 10^{-4} \text{ N}$ $= 1.24 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = \frac{40.0 \times 0.05}{80.4} \times \frac{1}{2} = 1.24 \times 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ที่มาจากแตกตัวครั้งแรก} = 1.24 \times 10^{-4}$ $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underset{x}{\text{H}_3\text{O}^+} + \underset{x}{\text{SO}_4^{2-}}$ $K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$ $[\text{HSO}_4^-] = 1.24 \times 10^{-4} - x$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.24 \times 10^{-4} + x$ $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.24 \times 10^{-2} + x$ $\therefore 1.2 \times 10^{-2} = \frac{(1.24 \times 10^{-4} + x)(1.24 \times 10^{-2} + x)}{(1.24 \times 10^{-4} - x)}$ $x = 2.0 \times 10^{-6}$ $\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ทั้งหมด} = 1.24 \times 10^{-4} + 2.0 \times 10^{-6}$ $= 1.26 \times 10^{-4}$ $\therefore \text{pH} = 3.90$
105% = 42	$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{42.0 \times 0.05 - 40.0 \times 0.05}{82} = 1.22 \times 10^{-3} \text{ N}$ $= 6.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = \frac{40.0 \times 0.05}{82} \times \frac{1}{2} = 1.22 \times 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ จากการแตกตัวครั้งแรก} = 6.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underset{x}{\text{H}_3\text{O}^+} + \underset{x}{\text{SO}_4^{2-}} \quad K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$ $[\text{HSO}_4^-] = 6.1 \times 10^{-4} - x \quad \therefore 1.2 \times 10^{-2} = \frac{(6.1 \times 10^{-4} + x)(1.22 \times 10^{-2} + x)}{(6.1 \times 10^{-4} - x)}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.1 \times 10^{-4} + x$ $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.22 \times 10^{-2} + x \quad x = 4.95 \times 10^{-6}$ $\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ทั้งหมด} = 6.1 \times 10^{-4} + 4.95 \times 10^{-6}$ $= 6.15 \times 10^{-4}$ $\text{pH} = 3.21$

110% = 44

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{44.0 \times 0.05 - 40.0 \times 0.05}{84} = 2.38 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$= 1.19 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = \frac{40.0 \times 0.05}{84} \times \frac{1}{2} = 1.19 \times 10^{-2} \text{ M}$$

[H₃O⁺] จากการแตกตัวครั้งแรก = 1.19 × 10⁻³ M

$$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-} \quad K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 1.19 \times 10^{-3} - x$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.19 \times 10^{-3} + x$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1.19 \times 10^{-2} + x$$

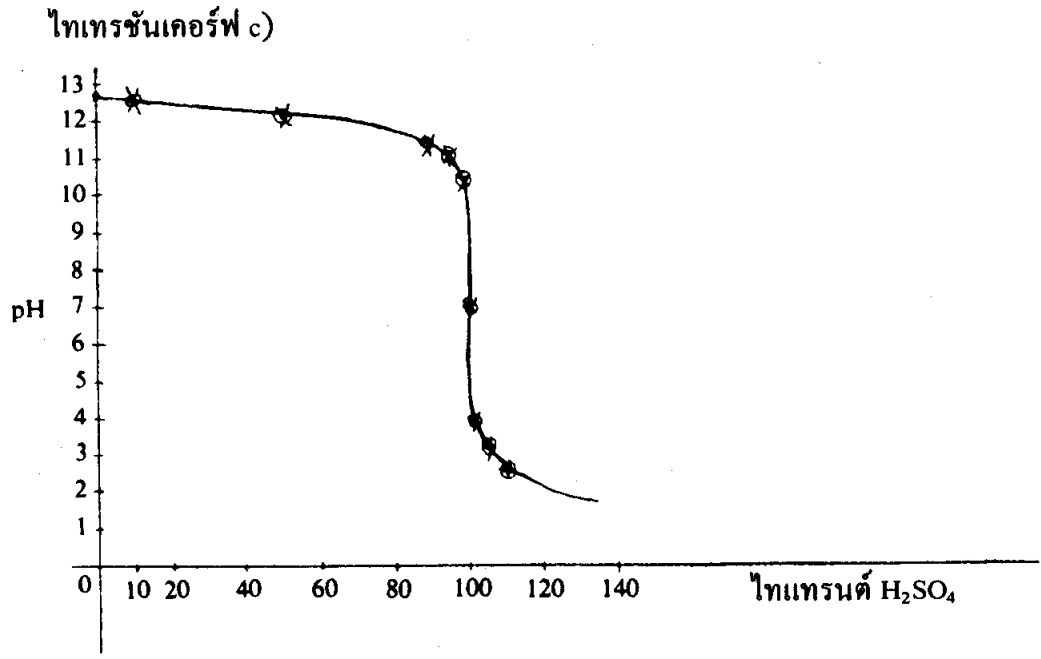
$$1.2 \times 10^{-2} = \frac{(1.19 \times 10^{-3} + x)(1.19 \times 10^{-2} + x)}{(1.19 \times 10^{-3} - x)}$$

$$x = 1.08 \times 10^{-3}$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ทั้งหมด} = 1.19 \times 10^{-3} + 1.08 \times 10^{-3}$$

$$= 2.27 \times 10^{-3}$$

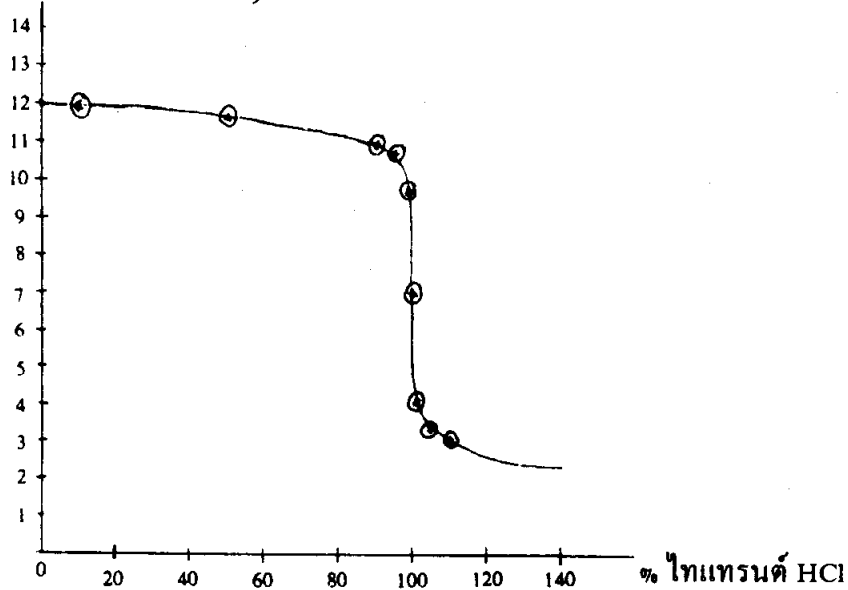
$$\text{pH} = 2.64$$



d) 100 ลบ.ซม. ของ 0.0100 N NaOH ถูกไทเทรตด้วย 0.100 N HCl

ปริมาณไทเทรนต์ 0.100 N HCl (cm ³)	pH	
0% = 0	[OH ⁻] = 0.01 N	= 1 × 10 ⁻² pOH = 2 , pH = 12
10% = 1.0	[OH ⁻] = $\frac{100 \times 0.0100 - 1 \times 0.100}{101}$	= 8.91 × 10 ⁻³ pOH = 2.05 , pH = 11.95
50% = 5.0	[OH ⁻] = $\frac{100 \times 0.0100 - 5 \times 0.100}{105}$	= 4.76 × 10 ⁻³ pOH = 2.32 , pH = 11.68
90% = 9.0	[OH ⁻] = $\frac{100 \times 0.0100 - 9 \times 0.100}{109}$	= 9.17 × 10 ⁻⁴ pOH = 3.04 , pH = 10.96
95% = 9.5	[OH ⁻] = $\frac{100 \times 0.0100 - 9.5 \times 0.100}{109.5}$	= 4.57 × 10 ⁻⁴ pOH = 3.34 , pH = 10.66
99% = 9.9	[OH ⁻] = $\frac{100 \times 0.0100 - 9.9 \times 0.100}{109.9}$	= 9.09 × 10 ⁻⁵ pOH = 4.04 , pH = 9.96
100% = 10.0	[H ₃ O ⁺] = [OH ⁻]	= 1 × 10 ⁻⁷ , pH = 7 (ที่จุดสมมูล)
101% = 10.1	[H ₃ O ⁺] = $\frac{10.1 \times 0.100 - 100 \times 0.0100}{110.1}$	= 9.08 × 10 ⁻⁵ pH = 4.04
105% = 10.5	[H ₃ O ⁺] = $\frac{10.5 \times 0.100 - 100 \times 0.0100}{110.5}$	= 4.52 × 10 ⁻⁴ pH = 3.34
110% = 11.0	[H ₃ O ⁺] = $\frac{11.0 \times 0.100 - 100 \times 0.0100}{111}$	= 9.01 × 10 ⁻⁴ pH = 3.05

ไทเทรชันเคอร์ฟ d)



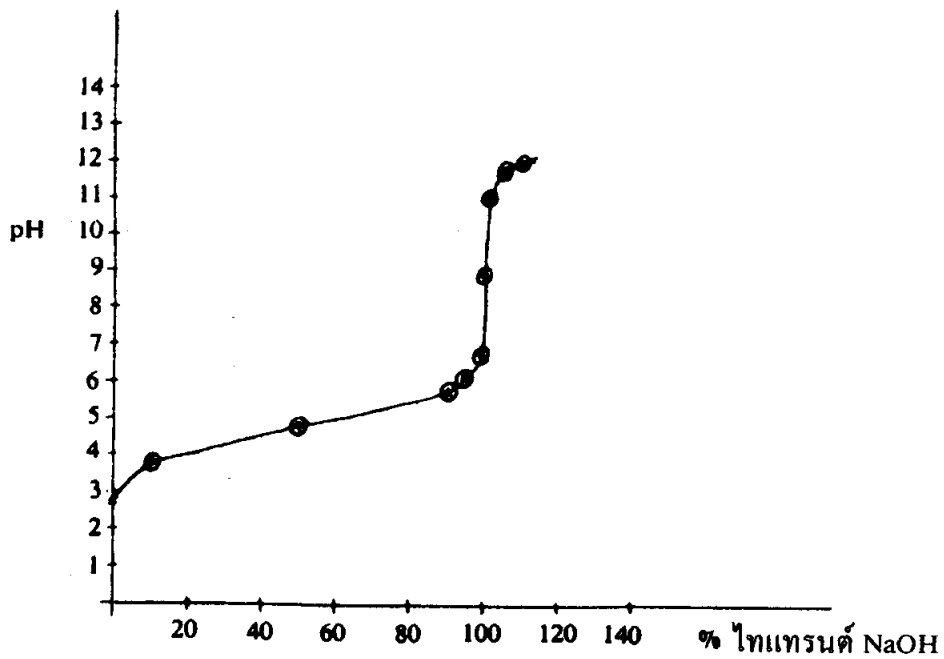
e) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 N HC₂H₃O₂ ถูกไทเทรตด้วย 0.200 N NaOH

ปริมาณไทเทรนต์ 0.200 N NaOH (cm ³)	pH
0% = 0	$[HC_2H_3O_2] = 0.200 \text{ N}$ $HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-; K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ $\frac{0.200 - x}{1.75 \times 10^{-5}} = \frac{x}{x}$ $1.75 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.200 - x)}$ $x = 1.87 \times 10^{-3}$ <ph 2.73="" <="" =="" p=""> </ph>
10% = 5	$[HC_2H_3O_2] = \frac{50.0 \times 0.200 - 5 \times 0.200}{55} = 0.1636 \text{ N}$ $[C_2H_3O_2Na] = \frac{5 \times 0.200}{55} = 0.01818 \text{ N}$ $K_a = [H_3O^+] \frac{F_{[C_2H_3O_2Na]}}{F_{[HC_2H_3O_2]}}$ $[H_3O^+] = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{0.1636}{0.01818}$ $= 1.57 \times 10^{-4}$ <ph 3.80="" <="" =="" p=""> </ph>
50% = 25	$[HC_2H_3O_2] = \frac{50.0 \times 0.200 - 25 \times 0.200}{75} = 6.67 \times 10^{-2}$ $[C_2H_3O_2Na] = \frac{25.0 \times 0.200}{75} = 6.67 \times 10^{-2}$ $[H_3O^+] = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{6.67 \times 10^{-2}}{6.67 \times 10^{-2}} = 1.75 \times 10^{-5}$ <ph =="" pk<sub="">a = 4.76 </ph>
90% = 45	$[HC_2H_3O_2] = \frac{50.0 \times 0.200 - 45 \times 0.200}{95} = 1.05 \times 10^{-2}$ $[C_2H_3O_2Na] = \frac{45.0 \times 0.200}{95} = 9.47 \times 10^{-2}$

	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{1.05 \times 10^{-2}}{9.47 \times 10^{-2}} = 1.94 \times 10^{-6}$ <p style="text-align: center;">pH = 5.71</p>			
95% = 47.5	$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = \frac{50.0 \times 0.200 - 47.5 \times 0.200}{97.5} = 5.13 \times 10^{-3}$ $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}] = \frac{47.5 \times 0.200}{97.5} = 9.74 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{5.13 \times 10^{-3}}{9.74 \times 10^{-2}} = 9.22 \times 10^{-7}$ <p style="text-align: center;">pH = 6.04</p>			
99% = 49.5	$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = \frac{50.0 \times 0.200 - 49.5 \times 0.200}{99.5} = 1.0 \times 10^{-3}$ $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}] = \frac{49.5 \times 0.200}{99.5} = 9.95 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{1.0 \times 10^{-3}}{9.95 \times 10^{-2}} = 1.76 \times 10^{-7}$ <p style="text-align: center;">pH = 6.75</p>			
100% = 50.0	$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}] = \frac{50.00 \times 0.200}{100}$ <p style="text-align: center;">= 0.100</p> $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{OH}^-$ <table style="margin-left: auto; margin-right: auto; border: none;"> <tr> <td style="padding: 0 10px;">0.1 - x</td> <td style="padding: 0 10px;">x</td> <td style="padding: 0 10px;">x</td> </tr> </table> $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}$ $\frac{1 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = \frac{x^2}{(0.100 - x)}$ <p style="text-align: center;">x = 7.56 × 10⁻⁶</p> <p style="text-align: center;">pOH = 5.12</p> <p style="text-align: center;">pH = 8.88</p>	0.1 - x	x	x
0.1 - x	x	x		
101% = 50.5	$[\text{OH}^-] = \frac{50.5 \times 0.200 - 50.0 \times 0.200}{100.5} = 9.95 \times 10^{-4}$			

	$pOH = 3.00$ $pH = 11.00$
105% = 52.5	$[OH^-] = \frac{52.5 \times 0.200 - 50.0 \times 0.200}{102.5} = 4.88 \times 10^{-3}$ $pOH = 2.31, pH = 11.69$
110% = 55	$[OH^-] = \frac{55.0 \times 0.200 - 50.0 \times 0.200}{105} = 9.52 \times 10^{-3}$ $pOH = 2.02, pH = 11.98$

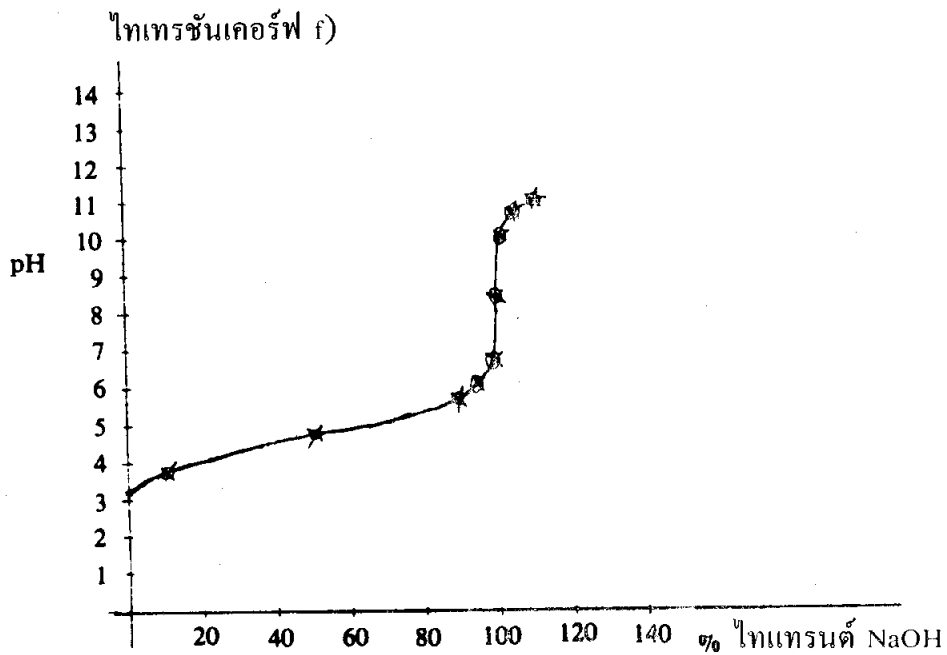
ไทเทรชันเคอร์ฟ e)



f) 50.0 ฅบ.ฅม. ของ 0.0200 N HC₂H₃O₂ ถูกไทเทรตด้วย 0.0200 N NaOH

ปริมาณไทเทรนต์ 0.0200 N NaOH (cm ³)	pH
0% = 0	$[HC_2H_3O_2] = 0.0200 \text{ N}$ $HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^- \quad K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ $\frac{0.0200 - x}{1.75 \times 10^{-5}} = \frac{x}{x}$ $1.75 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.0200 - x)}$ $x = 5.92 \times 10^{-4}$ <ph 3.23="" <="" =="" td=""> </ph>
10% = 5	$[HC_2H_3O_2] = \frac{50.0 \times 0.0200 - 5 \times 0.0200}{55} = 1.636 \times 10^{-2} \text{ N}$ $[C_2H_3O_2Na] = \frac{5 \times 0.02}{55} = 1.818 \times 10^{-3} \text{ N}$ $[H_3O^+] = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{1.636 \times 10^{-2}}{1.818 \times 10^{-3}} = 1.57 \times 10^{-4}$ <ph 3.80="" <="" =="" td=""> </ph>
50% = 25	<ph =="" pk<sub="">a = 4.76 </ph>
90% = 45	$[HC_2H_3O_2] = \frac{50.0 \times 0.0200 - 45.0 \times 0.0200}{95} = 1.05 \times 10^{-3}$ $[C_2H_3O_2Na] = \frac{45.0 \times 0.020}{95} = 9.47 \times 10^{-3}$ $[H_3O^+] = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{1.05 \times 10^{-3}}{9.47 \times 10^{-3}} = 1.94 \times 10^{-6}$ <ph 5.71="" <="" =="" td=""> </ph>

95% = 47.5	$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = \frac{50.0 \times 0.0200 - 47.5 \times 0.0200}{97.5} = 5.13 \times 10^{-4}$ $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}] = \frac{47.5 \times 0.0200}{97.5} = 9.74 \times 10^{-3}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{5.13 \times 10^{-4}}{9.74 \times 10^{-3}} = 9.22 \times 10^{-7}$ <p style="text-align: right;">pH = 6.04</p>
99% = 49.5	$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = \frac{50.0 \times 0.0200 - 49.5 \times 0.0200}{99.5} = 1.0 \times 10^{-4}$ $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}] = \frac{49.5 \times 0.200}{99.5} = 9.95 \times 10^{-3}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{1.0 \times 10^{-4}}{9.95 \times 10^{-3}} = 1.76 \times 10^{-7}$ <p style="text-align: right;">pH = 6.75</p>
100% = 50.0	$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}] = \frac{50.00 \times 0.0200}{100} = 0.0100$ $\frac{1 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = \frac{x^2}{0.0100 - x} ; x = [\text{OH}^-] = 2.39 \times 10^{-6}$ <p style="text-align: right;">pOH = 5.62 pH = 8.38</p>
101% = 50.5	$[\text{OH}^-] = \frac{50.5 \times 0.0200 - 50.0 \times 0.0200}{100.5} = 9.95 \times 10^{-5}$ <p style="text-align: right;">pOH = 4.00 pH = 10.00</p>
105% = 52.5	$[\text{OH}^-] = \frac{52.5 \times 0.0200 - 50.0 \times 0.0200}{102.5} = 4.88 \times 10^{-4}$ <p style="text-align: right;">pOH = 3.31 pH = 10.69</p>
110% = 55	$[\text{OH}^-] = \frac{55.0 \times 0.0200 - 50.0 \times 0.0200}{105} = 9.52 \times 10^{-4}$ <p style="text-align: right;">pOH = 3.02 pH = 10.98</p>



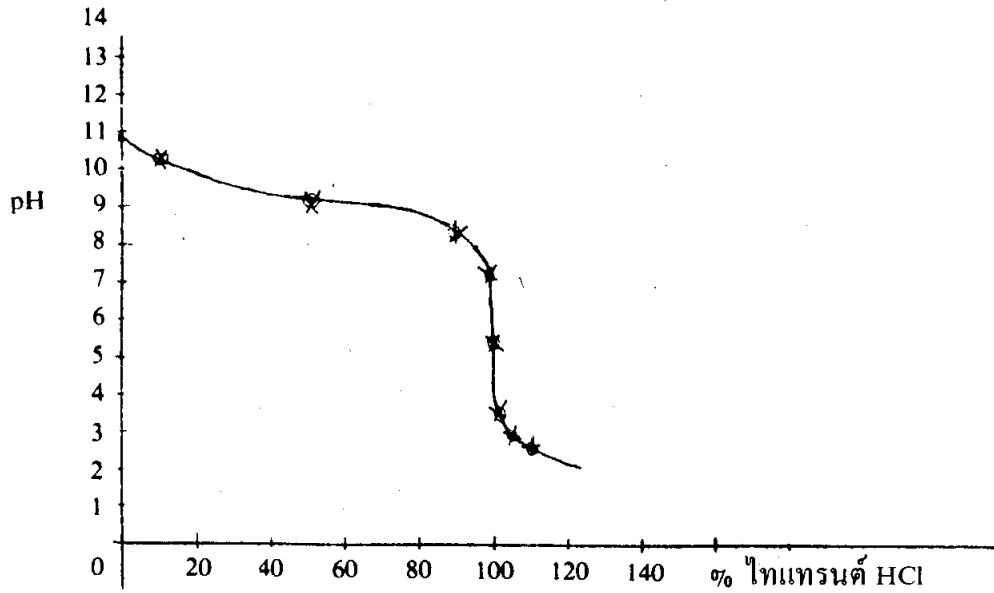
g) 200 ลบ.ซม. ของ 0.0250 N $\text{NH}_4\text{OH}(\text{NH}_3)$ ถูกไทเทรตด้วย 0.250 N HCl

ปริมาณไทเทรนต์			pH
0.250 N HCl			
(cm^3)			
0% = 0	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $\frac{0.025 - y}{y} = \frac{y}{y}$ $1.76 \times 10^{-5} = \frac{y^2}{(0.025 - y)}$	$K_b = 1.76 \times 10^{-5}$ $y = 6.63 \times 10^{-4}$ <poh 3.18<br="" ==""></poh> pH = 10.82	
10% = 2.0	$[\text{NH}_3] = \frac{200 \times 0.025 - 2.0 \times 0.250}{202}$ $= 2.22 \times 10^{-2}$ $[\text{NH}_4^+] = \frac{2.0 \times 0.250}{202}$		

	$= 2.47 \times 10^{-3}$ $1.76 \times 10^{-5} = [\text{OH}^-] \times \frac{2.47 \times 10^{-3}}{2.22 \times 10^{-2}} ; [\text{OH}^-] = 1.58 \times 10^{-4}$ $\text{pOH} = 3.80$ $\text{pH} = 10.20$
50% = 10.0	<p>ที่จุดกึ่งกลางของการไตเตรทจะได้ $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$</p> $\therefore [\text{OH}^-] = K_b \quad \text{pOH} = 4.75$ $= 1.76 \times 10^{-5} \quad \text{pH} = 9.25$
90% = 18.0	$[\text{NH}_3] = \frac{200 \times 0.025 - 18.0 \times 0.250}{218} = 2.29 \times 10^{-3}$ $[\text{NH}_4^+] = \frac{18.0 \times 0.250}{218} = 2.06 \times 10^{-2}$ $[\text{OH}^-] = 1.76 \times 10^{-5} \times \frac{2.29 \times 10^{-3}}{2.06 \times 10^{-2}} = 1.96 \times 10^{-6}$ $\text{pOH} = 5.71$ $\text{pH} = 8.29$
95% = 19.0	$[\text{NH}_3] = \frac{200 \times 0.025 - 19.0 \times 0.250}{219} = 1.14 \times 10^{-3}$ $[\text{NH}_4^+] = \frac{19.0 \times 0.250}{219} = 2.17 \times 10^{-2}$ $[\text{OH}^-] = 1.76 \times 10^{-5} \times \frac{1.14 \times 10^{-3}}{2.17 \times 10^{-2}} = 9.25 \times 10^{-7}$ $\text{pOH} = 6.03$ $\text{pH} = 7.97$
99% = 19.8	$[\text{NH}_3] = \frac{200 \times 0.0250 - 19.8 \times 0.250}{219.8} = 2.27 \times 10^{-4}$ $[\text{NH}_4^+] = \frac{19.8 \times 0.250}{219.8} = 2.25 \times 10^{-2}$ $[\text{OH}^-] = 1.76 \times 10^{-5} \times \frac{2.27 \times 10^{-4}}{2.25 \times 10^{-2}} = 1.78 \times 10^{-7}$

	$\text{pOH} = 6.75$ $\text{pH} = 7.25$
100% = 20.0	$[\text{NH}_4^+] = \frac{20.0 \times 0.250}{220}$ $= 2.27 \times 10^{-2}$ $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $2.27 \times 10^{-2} - x \quad x \quad x$ $K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}}$ $= 5.68 \times 10^{-10}$ $5.68 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{(2.27 \times 10^{-2} - x)}$ $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3.59 \times 10^{-6}$ $\text{pH} = 5.44$
101% = 20.2	$[\text{HCl}] = \frac{20.2 \times 0.250 - 200 \times 0.025}{220.2} = 2.27 \times 10^{-4}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.27 \times 10^{-4}$ $\text{pH} = 3.64$
105% = 21.0	$[\text{HCl}] = \frac{21.0 \times 0.250 - 200 \times 0.025}{221} = 1.13 \times 10^{-3}$ $\text{pH} = 2.95$
110% = 22.0	$[\text{HCl}] = \frac{22.0 \times 0.250 - 200 \times 0.025}{222} = 2.25 \times 10^{-3}$ $\text{pH} = 2.65$

ไทเทรชันเคอร์ฟ g)

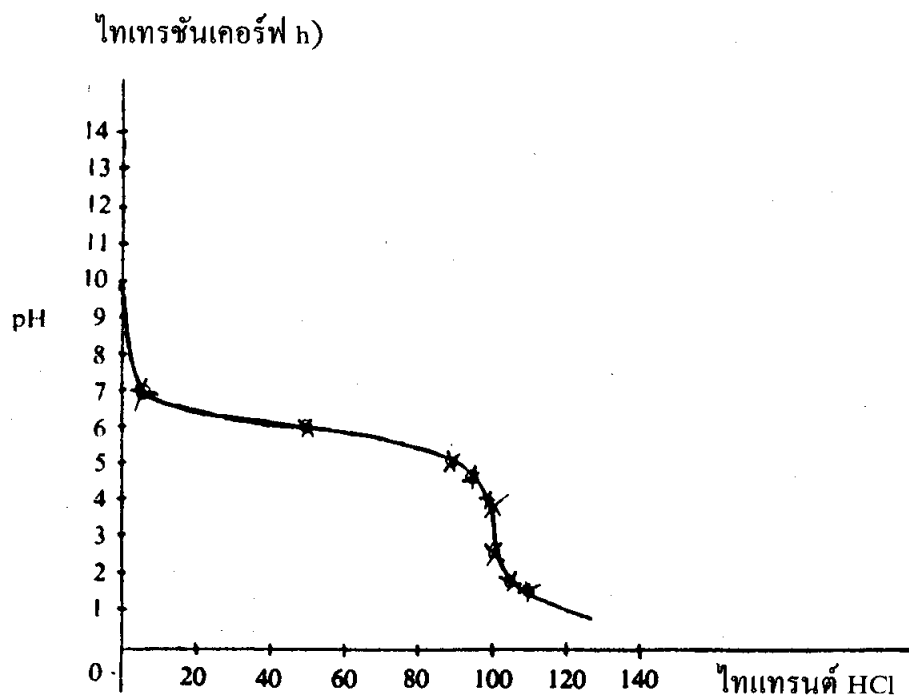


h) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.500 N NH_2OH ถูกไทเทรตด้วย 0.500 N HCl

ปริมาณไทเทรนต์ 0.500 N HCl (cm^3)	pH
0% = 0	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3^+\text{OH} + \text{OH}^- \quad K_b = 1.07 \times 10^{-8}$ $\frac{y^2}{(0.50 - y)} = 1.07 \times 10^{-8}$ $y = 7.31 \times 10^{-5}$ <p>pOH = 4.14 pH = 9.86</p>
10% = 5	$[\text{NH}_2\text{OH}] = \frac{0.500 \times 50 - 0.500 \times 5}{55} = 0.409 \text{ N}$ $[\text{NH}_3^+\text{OH}] = \frac{0.500 \times 5}{55} = 4.55 \times 10^{-2} \text{ N}$ $1.07 \times 10^{-8} = [\text{OH}^-] \frac{4.55 \times 10^{-2}}{0.409} \quad \text{pOH} = 7.02$ $[\text{OH}^-] = 9.62 \times 10^{-8} \quad \text{pH} = 6.98$

50% = 25	$[\text{NH}_2\text{OH}] = [\text{NH}_3^+\text{OH}]$ $[\text{OH}^-] = K_b = 1.07 \times 10^{-8}$ $\text{pOH} = 7.97$ $\text{pH} = 6.03$
90% = 45	$[\text{NH}_2\text{OH}] = \frac{0.500 \times 50 - 0.500 \times 45}{95} = 2.63 \times 10^{-2}$ N $[\text{NH}_3^+\text{OH}] = \frac{0.500 \times 45}{95} = 0.236$ N $1.07 \times 10^{-8} = [\text{OH}^-] \frac{0.236}{2.63 \times 10^{-2}}$ $[\text{OH}^-] = 1.19 \times 10^{-9}$ $\text{pOH} = 8.92$ $\text{pH} = 5.08$
95% = 47.5	$[\text{NH}_2\text{OH}] = \frac{0.500 \times 50 - 0.500 \times 47.5}{97.5} = 1.28 \times 10^{-2}$ N $[\text{NH}_3^+\text{OH}] = \frac{47.5 \times 0.500}{97.5} = 0.244$ N $1.07 \times 10^{-8} = \frac{[\text{OH}^-] [0.244]}{1.28 \times 10^{-2}}$ $[\text{OH}^-] = 5.61 \times 10^{-10}$ $\text{pOH} = 9.25$ $\text{pH} = 4.75$
99% = 49.5	$[\text{NH}_2\text{OH}] = \frac{0.500 \times 50 - 0.500 \times 49.5}{99.5} = 2.51 \times 10^{-3}$ N $[\text{NH}_3^+\text{OH}] = \frac{0.500 \times 49.5}{99.5} = 0.249$ N $1.07 \times 10^{-8} = \frac{[\text{OH}^-] 0.249}{2.51 \times 10^{-3}}$ $[\text{OH}^-] = 1.08 \times 10^{-10}$ $\text{pOH} = 9.97$ $\text{pH} = 4.03$
100% = 50.0	$[\text{NH}_3^+\text{OH}] = \frac{0.500 \times 50}{100} = 0.025$ N $\text{NH}_3^+\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$ $0.025 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$ $K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.07 \times 10^{-8}}$

	$9.35 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{(0.025 - x)}$ $x = 1.53 \times 10^{-4}$	$= 9.35 \times 10^{-7}$ $\text{pH} = 3.82$
101% = 50.5	$[\text{HCl}] = \frac{0.500 \times 0.5}{100.5}$	$= 2.49 \times 10^{-3}$ $\text{pH} = 2.60$
105% = 52.5	$[\text{HCl}] = \frac{0.500 \times 2.5}{102.5}$	$= 1.22 \times 10^{-2}$ $\text{pH} = 1.91$
110% = 55	$[\text{HCl}] = \frac{0.500 \times 5}{105}$	$= 2.38 \times 10^{-2}$ $\text{pH} = 1.62$



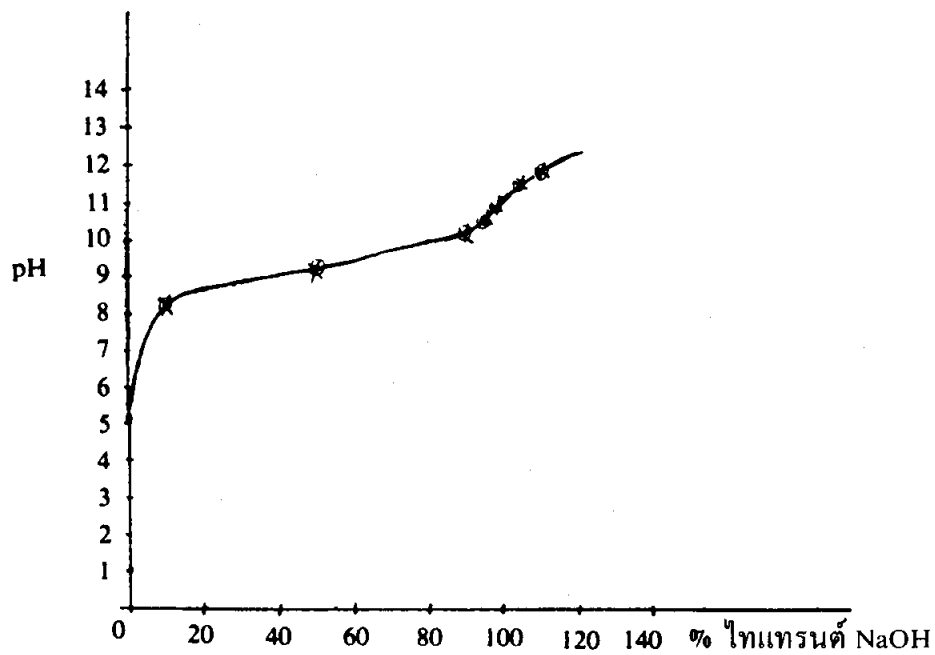
i) 100 ลบ.ซม. ของ 0.100 N HBO₃ ถูกไทเทรตด้วย 0.200 N NaOH

ปริมาณไทเทรนต์		
0.200 N NaOH (cm ³)		pH
0% = 0	$\text{HBO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{BO}_3^-$ $0.100 - x \qquad x \qquad x$ $5.83 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{(0.100 - x)}$	$K_a = 5.83 \times 10^{-10}$ $x = 7.64 \times 10^{-6}$ <p>pH = 5.12</p>
10% = 5	$[\text{HBO}_3] = \frac{0.100 \times 100 - 0.200 \times 5}{105} = 8.57 \times 10^{-2}$ $[\text{BO}_3^-] = \frac{0.200 \times 5}{105} = 9.52 \times 10^{-3}$ $5.83 \times 10^{-10} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \frac{9.52 \times 10^{-3}}{8.57 \times 10^{-2}}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.25 \times 10^{-9}$ <p>pH = 8.28</p>	
50% = 25	$[\text{HBO}_3] = [\text{BO}_3^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.83 \times 10^{-10}$ $= K_a$ <p>pH = 9.23</p>
90% = 45	$[\text{HBO}_3] = \frac{0.100 \times 100 - 0.200 \times 45}{145} = 6.9 \times 10^{-3}$ $[\text{BO}_3^-] = \frac{0.200 \times 45}{145} = 6.2 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.83 \times 10^{-10} \times \frac{6.9 \times 10^{-3}}{6.2 \times 10^{-2}} = 6.49 \times 10^{-11}$ <p>pH = 10.19</p>	
95% = 47.5	$[\text{HBO}_3] = \frac{0.100 \times 100 - 0.200 \times 47.5}{147.5} = 3.4 \times 10^{-3}$	

	$[\text{BO}_3^-] = \frac{0.200 \times 47.5}{147.5} = 6.4 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.83 \times 10^{-10} \times \frac{3.4 \times 10^{-3}}{6.4 \times 10^{-2}} = 3.10 \times 10^{-11}$ <p style="text-align: right;">pH = 10.51</p>
99% = 49.5	$[\text{HBO}_3] = \frac{0.100 \times 100 - 0.200 \times 49.5}{149.5} = 6.7 \times 10^{-4}$ $[\text{BO}_3^-] = \frac{0.200 \times 49.5}{149.5} = 6.6 \times 10^{-2}$ $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.83 \times 10^{-10}} = 1.72 \times 10^{-5}$ $= \frac{y(6.7 \times 10^{-4} + y)}{(6.6 \times 10^{-2} - y)}$ $y = [\text{OH}^-] = 7.75 \times 10^{-4};$ <p style="text-align: center;">pOH = 3.11 pH = 10.89</p>
100% = 50	$[\text{BO}_3^-] = \frac{0.100 \times 100}{150} = 6.67 \times 10^{-2}$ $\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBO}_3 + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.83 \times 10^{-10}} = 1.72 \times 10^{-5}$ $6.67 \times 10^{-2} - y \quad y \quad y$ $1.72 \times 10^{-5} = \frac{y^2}{(6.67 \times 10^{-2} - y)}$ $y = 1.06 \times 10^{-3}$ <p style="text-align: center;">pOH = 2.97 pH = 11.03</p>
101% = 50.5	$[\text{NaOH}] = \frac{0.200 \times 0.5}{150.5} = 6.64 \times 10^{-4}$ <p style="text-align: right;">[BO₃⁻] = 6.64 × 10⁻²</p>

	$1.72 \times 10^{-5} = \frac{(y + 6.64 \times 10^{-4}) y}{(6.64 \times 10^{-2} - y)}$ $\therefore [OH^-] = (6.64 + 7.81) 10^{-4}$	$y = 7.81 \times 10^{-4}$ $pOH = 2.84$ $pH = 11.16$
105% = 52.5	$[NaOH] = \frac{0.200 \times 2.5}{150.5}$	$= 3.3 \times 10^{-3}$ $pOH = 2.48$ $pH = 11.52$
110% = 55	$[NaOH] = \frac{0.200 \times 5}{155}$	$= 6.45 \times 10^{-3}$ $pOH = 2.18$ $pH = 11.82$

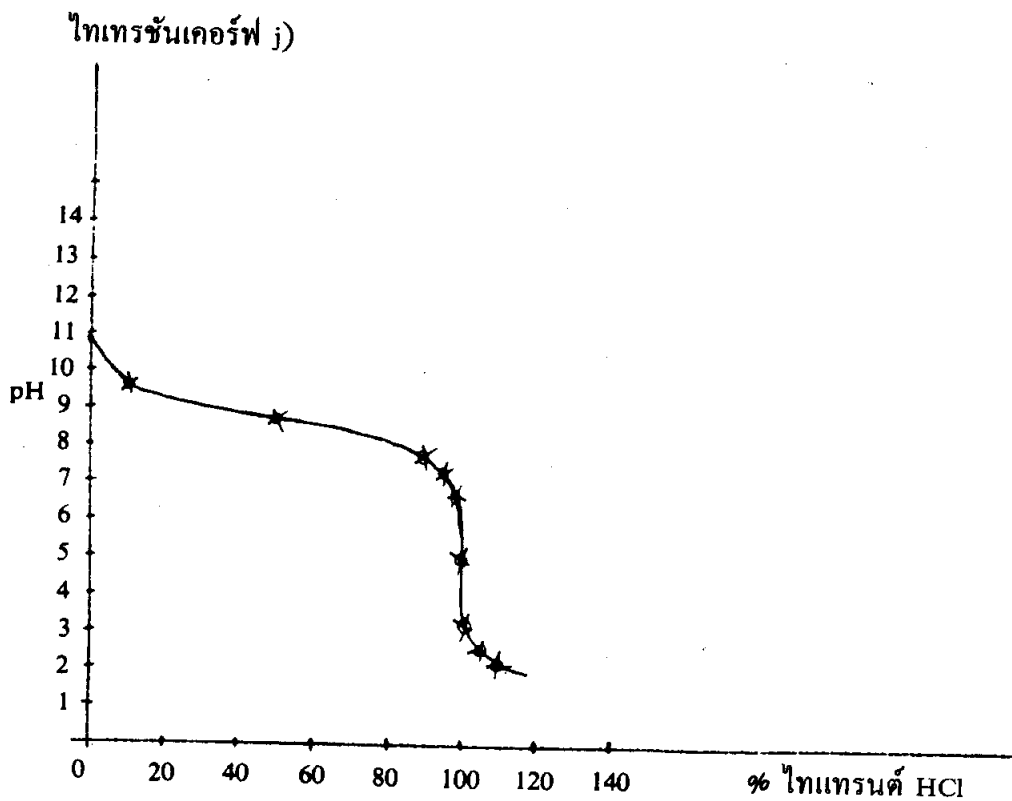
ไทเทรชันเคอร์ฟ i)



j) 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 N KCN ถูกไทเทรตด้วย 0.100 N HCl

ปริมาณไทเทรนต์			
0.100 N HCl (cm ³)			pH
0% = 0	$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$ $0.100 - y \quad y \quad y$ $4.76 \times 10^{-6} = \frac{y^2}{(0.100 - y)}$ $y = [\text{OH}^-]$ $= 6.90 \times 10^{-4}$	$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10^{-9}}$ $= 4.76 \times 10^{-6}$	<p>pOH = 3.16</p> <p>pH = 10.84</p>
10% = 4	$[\text{CN}^-] = \frac{40 \times 0.1 - 4 \times 0.1}{44} = 8.18 \times 10^{-2}$ $[\text{HCN}] = \frac{4 \times 0.1}{44} = 9.1 \times 10^{-3}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.1 \times 10^{-9} \times \frac{9.1 \times 10^{-3}}{8.18 \times 10^{-2}} = 2.34 \times 10^{-10}$		<p>pH = 9.63</p>
50% = 20	$[\text{HCN}] = [\text{CN}^-]$	$K_a = 2.1 \times 10^{-9}$ $= [\text{H}_3\text{O}^+]$	<p>pH = 8.68</p>
90% = 36	$[\text{CN}^-] = \frac{40 \times 0.1 - 36 \times 0.1}{76} = 5.26 \times 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{HCN}] = \frac{36 \times 0.1}{76} = 4.74 \times 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.1 \times 10^{-9} \times \frac{4.74 \times 10^{-2}}{5.26 \times 10^{-3}} = 1.89 \times 10^{-8}$		<p>pH = 7.72</p>
95% = 38	$[\text{CN}^-] = \frac{40 \times 0.1 - 38 \times 0.1}{78} = 2.56 \times 10^{-3} \text{ M}$		

	$[\text{HCN}] = \frac{38 \times 0.1}{78} = 4.87 \times 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.1 \times 10^{-9} \times \frac{4.87 \times 10^{-2}}{2.56 \times 10^{-3}} = 3.99 \times 10^{-8}$ <p style="text-align: right;">pH = 7.40</p>
99% = 39.6	$[\text{CN}^-] = \frac{40 \times 0.1 - 39.6 \times 0.1}{79.6} = 5.02 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{HCN}] = \frac{39.6 \times 0.1}{79.6} = 4.97 \times 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.1 \times 10^{-9} \times \frac{4.97 \times 10^{-2}}{5.02 \times 10^{-4}} = 2.08 \times 10^{-7}$ <p style="text-align: right;">pH = 6.68</p>
100% = 40.0	$[\text{HCN}] = \frac{0.1}{2} = 0.05$ $2.1 \times 10^{-9} = \frac{x^2}{(0.05 - x)} \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.02 \times 10^{-5}$ <p style="text-align: right;">pH = 4.99</p>
101% = 40.4	$[\text{HCl}] = \frac{0.4 \times 0.1}{80.4} = 4.98 \times 10^{-4}$ <p style="text-align: right;">pH = 3.30</p>
105% = 42	$[\text{HCl}] = \frac{2 \times 0.1}{82} = 2.43 \times 10^{-3}$ <p style="text-align: right;">pH = 2.61</p>
110% = 44	$[\text{HCl}] = \frac{4 \times 0.1}{84} = 4.76 \times 10^{-3}$ <p style="text-align: right;">pH = 2.32</p>



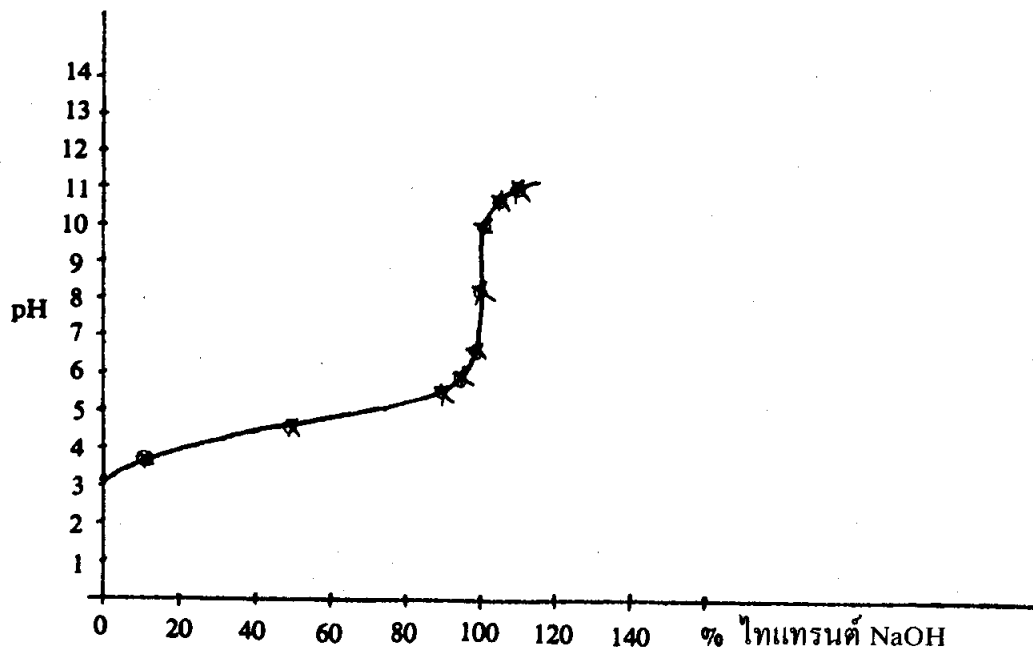
k) 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.0200 N $C_6H_5NH_3Cl$ ถูกไทเทรตด้วย 0.0200 N NaOH

ปริมาณไทเทรนต์ 0.0200 N NaOH (cm^3)	pH
0% = 0	$C_6H_5NH_3^+ \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H_3O^+$ $0.0200 - x \qquad x \qquad x$ $K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{3.94 \times 10^{-10}} = 2.54 \times 10^{-5}$ $2.54 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.0200 - x)}$ $x = 7.12 \times 10^{-4}$ <p style="text-align: right;">pH = 3.15</p>
10% = 4	$[C_6H_5NH_3^+] = \frac{40 \times 0.02 - 0.02 \times 4}{44} = 1.64 \times 10^{-2}$ $[C_6H_5NH_2] = \frac{0.02 \times 4}{44} = 1.82 \times 10^{-3}$

	$2.54 \times 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \frac{1.82 \times 10^{-3}}{1.64 \times 10^{-2}}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.29 \times 10^{-4}$ <p style="text-align: right;">pH = 3.64</p>				
50% = 20	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.54 \times 10^{-5}$ <p style="text-align: right;">pH = 4.60</p>				
90% = 36	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = \frac{40 \times 0.02 - 0.02 \times 36}{76} = 1.05 \times 10^{-3}$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = \frac{0.02 \times 36}{76} = 9.47 \times 10^{-3}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.54 \times 10^{-5} \times \frac{1.05 \times 10^{-3}}{9.47 \times 10^{-3}} = 2.82 \times 10^{-6}$ <p style="text-align: right;">pH = 5.55</p>				
95% = 38	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = \frac{40 \times 0.02 - 0.02 \times 38}{78} = 5.13 \times 10^{-4}$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = \frac{0.02 \times 38}{78} = 9.74 \times 10^{-3}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.54 \times 10^{-5} \times \frac{5.13 \times 10^{-4}}{9.74 \times 10^{-3}} = 1.34 \times 10^{-6}$ <p style="text-align: right;">pH = 5.87</p>				
99% = 39.6	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = \frac{40 \times 0.02 - 0.02 \times 39.6}{79.6} = 1.00 \times 10^{-4}$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = \frac{0.02 \times 39.6}{79.6} = 9.95 \times 10^{-3}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.54 \times 10^{-5} \times \frac{1.00 \times 10^{-4}}{9.95 \times 10^{-3}} = 2.55 \times 10^{-7}$ <p style="text-align: right;">pH = 6.59</p>				
100% = 40	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = \frac{0.02 \times 40}{80} = 0.01$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^- \quad K_b = 3.94 \times 10^{-10}$ <table style="margin-left: auto; margin-right: auto; border: none;"> <tr> <td style="padding: 0 10px;">0.01 - y</td> <td style="padding: 0 10px; text-align: center;">y</td> <td style="padding: 0 10px; text-align: center;">y</td> <td></td> </tr> </table> $3.94 \times 10^{-10} = \frac{y^2}{(0.01 - y)} \quad y = [\text{OH}^-] = 1.98 \times 10^{-6}$ <p style="text-align: right;">pOH = 5.70</p>	0.01 - y	y	y	
0.01 - y	y	y			

		pH = 8.30
101% = 40.4	$[\text{NaOH}] = \frac{0.02 \times 0.4}{80.4}$	$= 9.95 \times 10^{-5}$ pOH = 4.00 pH = 10.00
105% = 42	$[\text{NaOH}] = \frac{0.02 \times 2}{82}$	$= 4.88 \times 10^{-4}$ pOH = 3.31 pH = 10.69
110% = 44	$[\text{NaOH}] = \frac{0.02 \times 4}{84}$	$= 9.5 \times 10^{-4}$ pOH = 3.02 pH = 10.98

ไทเทรชันเคอร์ฟ k)

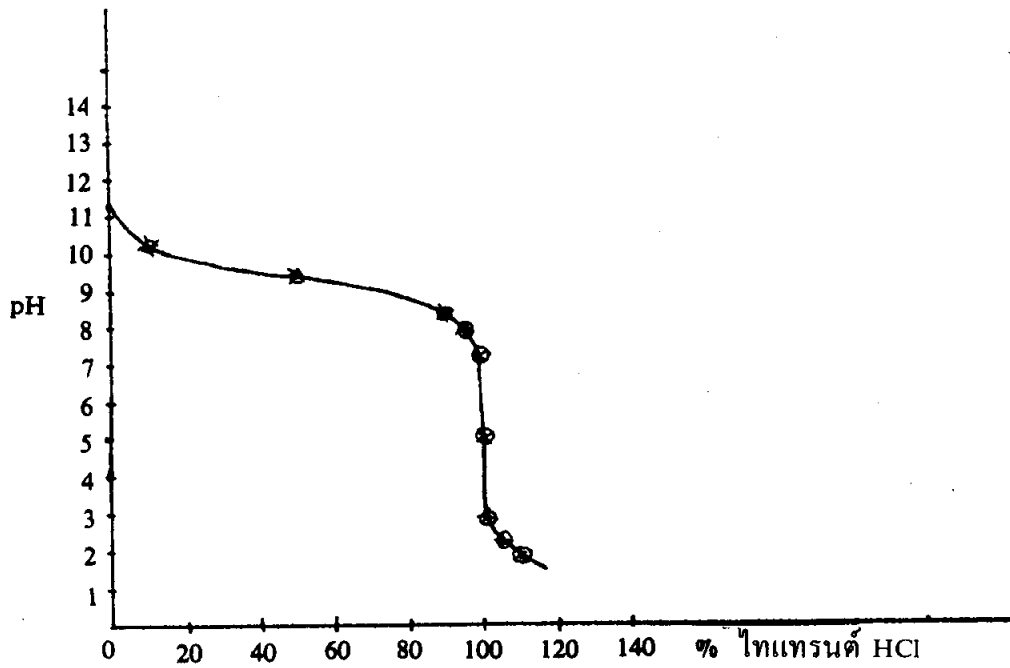


1) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 N NaBO₃ ถูกไทเทรตด้วย 0.400 N HCl

ปริมาณไทเทรนต์ 0.400 N HCl (cm ³)	pH
0% = 0	$\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBO}_3 + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.83 \times 10^{-10}} = 1.72 \times 10^{-5}$ $1.72 \times 10^{-5} = \frac{y^2}{(0.200 - y)}$ $y = [\text{OH}^-] = 1.85 \times 10^{-3}$ <p>pOH = 2.72 pH = 11.28</p>
10% = 2.5	$[\text{BO}_3^-] = \frac{50 \times 0.2 - 2.5 \times 0.4}{52.5} = 0.171 \text{ M}$ $[\text{HBO}_3] = \frac{2.5 \times 0.4}{52.5} = 1.9 \times 10^{-2} \text{ M}$ $K_b = [\text{OH}^-] \times \frac{1.9 \times 10^{-2}}{0.171} = 1.72 \times 10^{-5}$ $[\text{OH}^-] = 1.55 \times 10^{-4}$ <p>pOH = 3.81 pH = 10.19</p>
50% = 12.5	$[\text{BO}_3^-] = [\text{HBO}_3]$ $[\text{OH}^-] = K_b = 1.72 \times 10^{-5}$ <p>∴ pOH = 4.76 pH = 9.24</p>
90% = 22.5	$[\text{BO}_3^-] = \frac{50 \times 0.200 - 0.4 \times 22.5}{72.5} = 1.38 \times 10^{-2}$ $[\text{HBO}_3] = \frac{0.4 \times 22.5}{72.5} = 0.124$ $[\text{OH}^-] = 1.72 \times 10^{-5} \times \frac{1.38 \times 10^{-2}}{0.124} = 1.91 \times 10^{-6}$ <p>pOH = 5.72 pH = 8.28</p>

95% = 23.75	$[\text{BO}_3^-] = \frac{50 \times 0.200 - 0.400 \times 23.75}{73.75} = 6.78 \times 10^{-3}$ $[\text{HBO}_3] = \frac{0.400 \times 23.75}{73.75} = 0.129$ $[\text{OH}^-] = 1.72 \times 10^{-5} \times \frac{6.78 \times 10^{-3}}{0.129} = 9.04 \times 10^{-7}$	<p>pOH = 6.04</p> <p>pH = 7.96</p>
99% = 24.75	$[\text{BO}_3^-] = \frac{50 \times 0.200 - 0.400 \times 24.75}{74.75} = 1.34 \times 10^{-3}$ $[\text{HBO}_3] = \frac{0.400 \times 24.75}{74.75} = 0.132$ $[\text{OH}^-] = 1.72 \times 10^{-5} \times \frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.132} = 1.75 \times 10^{-7}$	<p>pOH = 6.76</p> <p>pH = 7.24</p>
100% = 25.0	$[\text{HBO}_3] = \frac{50 \times 0.200}{73} = 0.133$ $K_a = 5.83 \times 10^{-10}$ $= \frac{x^2}{(0.133 - x)}$ $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ $= 8.80 \times 10^{-6}$	<p>pH = 5.06</p>
101% = 25.25	$[\text{HCl}] = \frac{0.25 \times 0.400}{75.25} = 1.33 \times 10^{-3}$	<p>pH = 2.88</p>
105% = 26.25	$[\text{HCl}] = \frac{0.400 \times 1.25}{76.25} = 6.56 \times 10^{-3}$	<p>pH = 2.18</p>
110% = 27.5	$[\text{HCl}] = \frac{0.400 \times 2.5}{77.5} = 1.29 \times 10^{-2}$	<p>pH = 1.89</p>

ไทเทรชันเคอร์ฟ 1)



7) สารละลายผสมของ HCl กับ CH_3COOH จำนวน 25 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตกับ 0.100 N NaOH ได้ดังนี้

ลบ.ซม.ของ NaOH ที่เติม :	11.35	20.00	32.00	40.00
pH ของสารละลาย :	2.0	4.27	5.50	11.88

จงคำนวณหาความเข้มข้นของ HCl และ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ในสารละลายผสมนี้

คำตอบ

pH 2.0 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-2}$

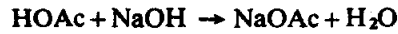
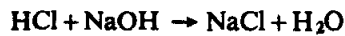
pH 4.27 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.37 \times 10^{-5}$

pH 5.50 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.16 \times 10^{-6}$

pH 11.88 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.32 \times 10^{-12}$

สมมติให้ปริมาณ $[\text{HCl}]$ ที่มีอยู่ = x มิลลิโมล

$[\text{HOAc}]$ ที่มีอยู่ = y มิลลิโมล



จากการไทเทรตทั้ง 4 จุด เมื่อพิจารณาค่า pH จะเห็นว่า จุดแรกเป็นจุดที่ทำการไทเทรต โดยที่ยังไม่ถึงจุดสมมูลของกรด HCl เพราะ pH ยังต่ำอยู่ และจุดที่ 4 เป็นจุดที่การไทเทรตเกินจุดสมมูลของทั้ง HCl และ HOAc การคำนวณจากจุด 2 จุดนี้จะไม่สะดวก เพราะจะทำให้มีตัวไม่ทราบค่ามากขึ้น แต่ถ้ามาพิจารณาจากการไทเทรตจุดที่ 2 และ 3 จะเห็นว่าเป็นช่วงที่การไทเทรตเกินจุดสมมูลของ HCl แต่ยังไม่ถึงจุดสมมูลของ HOAc สารละลายจะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ สามารถคำนวณหาค่า x และ y ได้ดังนี้

$$\text{เมื่อเติม NaOH} = 20.00 \text{ ลบ.ซม.} \quad \text{pH} = 4.27$$

$$\text{แสดงว่าเติม NaOH} = 20.00 \times 0.1$$

$$= 2.0 \quad \text{มิลลิโมล}$$

$$\text{จะเกิด NaOAc} = 2.0 - x \quad \text{มิลลิโมล}$$

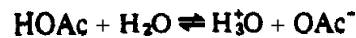
$$\text{มี HOAc เหลืออยู่} = y - (2.00 - x) \quad \text{มิลลิโมล}$$

$$\text{ปริมาตรรวมของสารละลาย} = 25.00 + 20.00$$

$$= 45.00$$

$$F_{\text{NaOAc}} = \frac{(2.00 - x)}{45.00}$$

$$F_{\text{HOAc}} = \frac{y - (2.00 - x)}{45.00}$$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{(5.37 \times 10^{-5})(2.00 - x)/45.00}{[y - (2.00 - x)]/45.00}$$

$$1.75 \times 10^{-5} y - 3.5 \times 10^{-5} + 1.75 \times 10^{-5} x = 10.74 \times 10^{-5} - 5.37 \times 10^{-5} x$$

$$1.75 \times 10^{-5} y + 7.12 \times 10^{-5} x = 14.24 \times 10^{-5}$$

$$1.75 y + 7.12 x = 14.24$$

..... (1)

$$\text{เมื่อเติม NaOH} = 32.00 \text{ ลบ.ซม.}; \quad \text{pH} = 5.50$$

$$\text{แสดงว่าเติม NaOH} = 32.00 \times 0.100$$

$$= 3.200 \quad \text{มิลลิโมล}$$

$$\begin{array}{rcl}
 \text{จะเกิด NaOAc} & = & 3.200 - x & \text{มิลลิโมล} \\
 \text{มี HOAc เหลืออยู่} & = & y - (3.200 - x) & \text{มิลลิโมล} \\
 \text{ปริมาตรรวมของสารละลาย} & = & 25 + 32 & \text{ลบ.ซม.} \\
 & = & 57.0 & \text{มิลลิโมล}
 \end{array}$$

$$F_{\text{NaOAc}} = \frac{(3.200 - x)}{57.0}$$

$$F_{\text{HOAc}} = \frac{[y - (3.200 - x)]}{57.0}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{3.16 \times 10^{-6} (3.200 - x) / 57.0}{[y - (3.200 - x)] / 57.0}$$

$$1.75 \times 10^{-5} y - 5.6 \times 10^{-5} + 1.75 \times 10^{-5} x = 10.112 \times 10^{-6} - 3.16 \times 10^{-6} x$$

$$1.75 \times 10^{-5} y + 2.066 \times 10^{-5} x = 6.661 \times 10^{-5}$$

$$1.75 y + 2.066 x = 6.661 \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$(1) - (2) \quad 5.054 x = 7.579$$

$$x = 1.4996$$

$$\therefore [\text{HCl}] = \frac{1.4996}{25}$$

$$= 0.060 \quad \text{F}$$

แทนค่า x ลงใน (2)

$$1.75 y + 3.098 = 6.661$$

$$Y = \frac{6.661 - 3.098}{1.75}$$

$$= 2.036$$

$$[\text{HOAc}] = \frac{2.036}{25}$$

$$= 0.081 \quad \text{F}$$

นั่นคือ ความเข้มข้นของ HCl = 0.060 โมล/ลบ.คม.

ความเข้มข้นของกรดแอสซิติค = 0.081 โมล/ลบ.คม.

เพื่อเป็นการตรวจสอบดูว่าคำตอบที่ได้นี้ถูกต้องหรือไม่

$$\text{ค่า } x \text{ ที่ได้} = 1.4996 \quad \text{มิลลิโมล}$$

ที่จุดแรกเมื่อเติม NaOH 11.35 ลบ.ซม. มี pH = 2.0 นั่นคือ NaOH ที่เติมเท่ากับ

$$11.35 \times 0.10 = 1.135 \quad \text{มิลลิโมล}$$

แสดงว่า ณ จุดแรกนี้เติม NaOH ลงไปยังไม่ถึงจุดสมมูลของ HCl ยังมี HCl เหลืออยู่

$$= 1.4996 - 1.135$$

$$= 0.3646 \quad \text{มิลลิโมล}$$

$$[\text{HCl}] = \frac{0.3646}{(25 + 11.35)}$$

$$\cong 0.01 \quad \text{โมล/ลบ.คม.}$$

เนื่องจาก HOAc เป็นกรดอ่อนแตกตัวให้ H₃O⁺ ได้น้อยกว่าที่ได้จาก HCl การคิดความเข้มข้นของ H₃O⁺ สามารถคิดได้จาก HCl เพียงอย่างเดียว

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.01$$

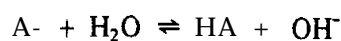
$$\text{pH} = 2$$

จะเห็นได้ว่าคำตอบเท่ากับที่โจทย์บอกมา แสดงว่าการคำนวณนี้ถูกต้อง

- 8) ไทเทรตสารละลายกรดอ่อน HA ($K_a = 1.0 \times 10^{-6}$) จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ปรากฏว่าต้องใช้เบส NaOH จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย เพื่อให้ถึงจุดยุติที่ใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งมี pH ที่จุดยุติเท่ากับ 9.00 จงคำนวณหาความเข้มข้นของกรดอ่อน HA

คำตอบ

ที่จุดยุติจะเกิดเกลือ NaA ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำได้



$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad \dots\dots\dots (1)$$

จากโจทย์

$$\text{pH} = 9.00$$

$$\text{pOH} = 14.00 - 9.00$$

$$= 5.00$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-5}$$

$$[\text{HA}] \cong [\text{OH}^-]$$

แทนค่าลงในสมการที่ (1)

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6}} = \frac{(1 \times 10^{-5})^2}{[A^-]}$$

$$[A^-] = 1 \times 10^{-10} \times \frac{1.0 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-14}}$$

$$= 1 \times 10^{-2}$$

$$= 0.01 \quad \text{M}$$

ความเข้มข้นของ $[A^-]$ ที่จุดยุติ = $\frac{1}{2}[HA]$ ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น

$$\therefore [HA] = 2 \times 0.01$$

$$= \mathbf{0.02} \quad \text{M}$$

- ๑) สารตัวอย่างประกอบด้วย Na_2CO_3 และ NaHCO_3 หนัก 0.500 กรัม เมื่อละลายในน้ำ 50.0 ลบ.ซม. จะทำให้สารละลายมี $\text{pH} = 9.70$ จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ Na_2CO_3 ในสารตัวอย่าง

คำตอบ

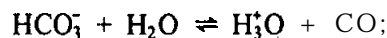
สมมุติให้ มี Na_2CO_3 ในสารตัวอย่าง = x กรัม

∴ มี NaHCO_3 ในสารตัวอย่าง = 0.500-x กรัม

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = \frac{x}{106} \times \frac{1,000}{50} \text{ M}$$

$$[\text{NaHCO}_3] = \frac{(0.500-x)}{84} \times \frac{1,000}{50} \text{ M}$$

สารละลายผสมระหว่าง Na_2CO_3 กับ NaHCO_3 คือสารละลายบัฟเฟอร์



$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{pH} = 9.70$$

$$\therefore [\text{H}_2\text{CO}_3] = 2.0 \times 10^{-10}$$

แทนค่าลงใน (1)

$$4.7 \times 10^{-11} = \frac{2.0 \times 10^{-10} \left(\frac{x}{106} \times \frac{1,000}{50} \right)}{\left(\frac{0.500-x}{84} \right) \times \frac{1,000}{50}}$$

$$\frac{(0.500-x)}{84} = \frac{2.0 \times 10^{-10}}{4.7 \times 10^{-11}} \times \frac{x}{106}$$

$$0.500-x = 3.37x$$

$$4.37x = 0.500$$

$$x = 0.114 \quad \text{กรัม}$$

$$\therefore [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.114 \quad \text{กรัม}$$

$$[\text{NaHCO}_3] = 0.386 \quad \text{กรัม}$$

$$\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 = \frac{0.114}{0.500} \times 100 = 22.8$$

$$\% \text{ NaHCO}_3 = \frac{0.386}{0.500} \times 100 = 77.2$$

10) สารละลายที่ให้ต่อไปนี้ ถูกนำมาไทเทรตกับ NaOH หรือ HCl ตามความเหมาะสม โดยที่ NaOH และ HCl ที่ใช้มีความเข้มข้นเท่ากับสารละลายที่ให้มา จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อทำการไทเทรตที่จุดต่าง ๆ คือ

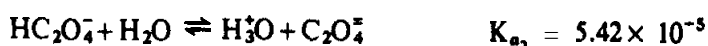
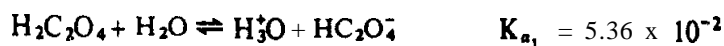
- (1) จุดเริ่มต้น
- (2) จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งแรก (first equivalence point)
- (3) จุดสมมูลครั้งแรก
- (4) จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 2 (second equivalence point)
- (5) จุดสมมูลครั้งที่ 2
 - a) 0.0300 M oxalic acid
 - b) 0.200 M tartaric acid
 - c) 0.0600 M sulfurous acid
 - d) 0.333 M phthalic acid
 - e) 0.0500 M hydrosulfuric acid (H_2S)
 - f) 1.50 M phosphoric acid (คำนวณหา pH ที่จุดกึ่งกลางและจุดสมมูลครั้งที่ 3 ด้วย)

- g) 0.210 M sodium carbonate
 h) 0.180 M sodium sulfide
 i) 0.240 M sodium sulfite
 j) 1.00 M Na_3PO_4 (คำนวณ pH ที่จุดกึ่งกลางและจุดสมมูลครั้งที่ 3 ด้วย)

คำตอบ

a) 0.0300 M oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

ที่จุดเริ่มต้น



$K_{a_2} \ll K_{a_1}$ ไม่น่ามาคิด

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$$

$$5.36 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{(0.0300 - x)}$$

$$1.608 \times 10^{-3} - 5.36 \times 10^{-2} x = x^2$$

$$x^2 + 5.3 \times 10^{-2} x - 1.608 \times 10^{-3} = 0$$

$$x = 2.14 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1.68$$

ที่จุดกึ่งกลางของจุดสมมูลครั้งแรก



จำนวนโมลของ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ และ HC_2O_4^- จะเป็นครึ่งหนึ่งของที่มีอยู่เดิมและปริมาตรเมื่อไทเทรต

ถึงจุดนี้จะเพิ่มขึ้นอีก $\frac{V}{2} \therefore$ ปริมาตรทั้งหมด = $\frac{3V}{2}$

$$\therefore [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{0.0300}{2 \times 3V/2}$$

$$= \frac{0.0300}{3V}$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{0.0300}{2 \times 3V/2}$$

$$= \frac{0.0300}{3V}$$

สารละลายจะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์

$$K_{a_1} = 5.36 \times 10^{-2}$$

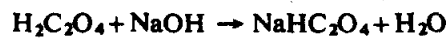
$$= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] 0.0300/3V}{0.0300/3V}$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = 5.36 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_1}$$

$$= 1.27$$

ที่จุดสมมูลครั้งแรก



ในสารละลายจะมีแต่เกลือ NaHC_2O_4 ซึ่งเป็นสารแอมฟิโพรติก

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + K_{a_1} K_w}{K_{a_1} + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}}$$

ที่จุดนี้ปริมาตรของสารละลายจะเพิ่มขึ้นอีกเท่าตัว

$$\therefore [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{0.0300}{2}$$

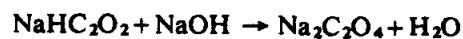
$$= 0.0150 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{5.36 \times 10^{-2} \times 5.42 \times 10^{-5} \times 0.0150 + 5.36 \times 10^{-2} \times 1 \times 10^{-14}}{5.36 \times 10^{-2} + 0.0150}$$

$$= 1.97 \times 10^{-4}$$

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

ที่จุดกึ่งกลางของจุดสมมูลครั้งที่สอง



ที่จุดนี้จะมี $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ เกิดขึ้นเท่ากับ NaHC_2O_4 ที่เหลืออยู่ สารละลายจะเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ระหว่าง HC_2O_4^- และ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

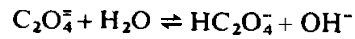
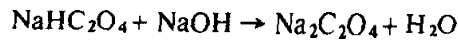
$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a_2}$$

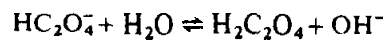
$$= 5.42 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{a2} \\ &= 4.21 \end{aligned}$$

ที่จุดสมมูลครั้งที่ 2



$$\begin{aligned} K_{b1}' &= \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.42 \times 10^{-5}} \\ &= 1.85 \times 10^{-10} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} K_{b2}' &= \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.36 \times 10^{-2}} \\ &= 1.87 \times 10^{-13} \end{aligned}$$

$$K_{b1}' \gg K_{b2}'$$

คิดการเกิดไฮโดรไลซิสจากสมการแรก

ที่จุดสมมูลครั้งที่ 2 จะมีปริมาณเป็น 3 เท่าของที่มีอยู่ตอนเริ่มต้น

$$\begin{aligned} \therefore [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= \frac{0.0300}{3} \\ &= 0.0100 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{b1}' &= \frac{[\text{OH}^-][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \\ 1.85 \times 10^{-10} &= \frac{x^2}{(0.0100 - x)} \end{aligned}$$

$$x^2 = 1.85 \times 10^{-12}$$

$$x = 1.36 \times 10^{-6}$$

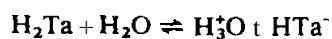
$$\text{pOH} = 5.87$$

$$\text{pH} = 14 - 5.87$$

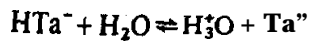
$$= 8.13$$

b) 0.200 M tartaric acid $\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$ [H_2Ta]

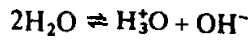
จุดเริ่มต้น



$$K_{a_1} = \frac{[HTa^-][H_3O^+]}{[H_2TaI]} = 9.2 \times 10^{-4} \quad \dots(1)$$



$$K_{a_2} = \frac{[Ta^{2-}][H_3O^+]}{[HTa^-]} = 4.31 \times 10^{-5} \quad \dots(2)$$



$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14} \quad \dots(3)$$

สมการประจุสมดุล

$$[H_3O^+] = [HTa^-] + 2[Ta^{2-}] + [OH^-] \quad \text{น้อยมากตัดทิ้งได้} \quad \dots(4)$$

สมการมวลสมดุล

$$F_{Tar} = [H_2Ta] + [HTa^-] + [Ta^{2-}] \quad \dots(5)$$

จาก (1)

$$[H_2Ta] = \frac{[HTa^-][H_3O^+]}{K_{a_1}} \quad \dots(6)$$

จาก (2)

$$[HTa^-] = \frac{[Ta^{2-}][H_3O^+]}{K_{a_2}} \quad \dots(7)$$

แทน (7) ลงใน (6)

$$[H_2Ta] = \frac{[Ta^{2-}][H_3O^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}} \quad \dots(8)$$

แทน (7) และ (8) ลงใน (5)

$$0.200 = \frac{[Ta^{2-}][H_3O^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}} + \frac{[Ta^{2-}][H_3O^+]}{K_{a_2}} + [Ta^{2-}]$$

$$\therefore [Ta^{2-}] = \frac{0.200 K_{a_1}K_{a_2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a_1} + K_{a_1}K_{a_2}} \quad \dots(9)$$

แทน (9) ลงใน (7)

$$[HTa^-] = \frac{0.200 K_{a_1} [H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a_1} + K_{a_1}K_{a_2}}$$

แทน (9) และ (10) ลงใน (4)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.0200 K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}} + \frac{2 \times 0.200 K_{a_1} K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.200 K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + 0.400 K_{a_1} K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.200 K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + 0.400 K_{a_1} K_{a_2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + 9.2 \times 10^{-4} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 3.97 \times 10^{-10} [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.84 \times 10^{-4} [\text{H}_3\text{O}^+] + 1.59 \times 10^{-8}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + 9.2 \times 10^{-4} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 1.84 \times 10^{-4} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1.59 \times 10^{-8} = 0$$

ใช้วิธีพยายามแก้ข้อผิดพลาด (Trial and error)

แทนค่า $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.100$

$$1 \times 10^{-4} + 9.2 \times 10^{-6} - 1.84 \times 10^{-5} - 1.59 \times 10^{-8} = 9.08 \times 10^{-5}$$

แทนค่า $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-2}$

$$1 \times 10^{-6} + 9.2 \times 10^{-8} - 1.84 \times 10^{-6} - 1.59 \times 10^{-8} = -0.76 \times 10^{-6}$$

แทนค่า $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.5 \times 10^{-2}$

$$5.1 \times 10^{-6} + 20.7 \times 10^{-8} - 2.76 \times 10^{-6} - 1.59 \times 10^{-8} = 2.53 \times 10^{-6}$$

แทนค่า $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.21 \times 10^{-2}$

$$2.144 \times 10^{-6} + 13.469 \times 10^{-8} - 2.226 \times 10^{-6} - 1.59 \times 10^{-8} \cong 0$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.21 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1.92$$

จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งแรก



ที่จุดกึ่งกลางจะมี $[\text{H}_2\text{Ta}] = [\text{NaHTa}]$ และสารละลายจะเป็นสารละลายบัฟเฟอร์

$$K_{a_1} = 9.20 \times 10^{-4}$$

$$= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HTa}^-]}{[\text{H}_2\text{Ta}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.20 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3.04$$

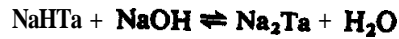
ที่จุดสมมูลครั้งแรก

สารละลายจะมีแต่ NaHTa ซึ่งเป็นสารละลายของสารแอมฟิโพรติก

$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \\ &= \sqrt{(9.20 \times 10^{-4})(4.31 \times 10^{-5})} \\ &= 1.99 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

$$\therefore \text{pH} = 3.70$$

ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 2



สารละลายจะเป็นสารละลายบัฟเฟอร์มี $[\text{HTa}^-] = [\text{Ta}^{2-}]$

$$\begin{aligned}K_{a2} &= 4.31 \times 10^{-5} \\ &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ta}^{2-}]}{[\text{HTa}^-]}\end{aligned}$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = 4.31 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.37$$

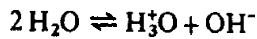
ที่จุดสมมูลครั้งที่ 2

สารละลายจะประกอบด้วย Na_2Ta

$$\begin{aligned}K_{b1}' &= \frac{K_w}{K_{a2}} & \text{Ta}^- + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{HTa}^- + \text{OH}^- \\ &= \frac{1 \times 10^{-14}}{4.3 \times 10^{-5}} \\ &= 2.32 \times 10^{-10}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}K_{b2}' &= \frac{K_w}{K_{a1}} \\ &= \frac{1 \times 10^{-14}}{9.2 \times 10^{-4}} \\ &= 1.09 \times 10^{-11}\end{aligned}$$



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \\ = 1 \times 10^{-14}$$

สมการประจุสมดุล

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HTa}^-] + 2[\text{Ta}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots(3)$$

$$\frac{[\text{Na}_2\text{Ta}]}{[\text{Na}^+]^2} = \frac{0.200}{3} \text{ M (เพราะจุดสมมูลจะมีปริมาตรเป็น 3 เท่าของที่มีอยู่เดิม)}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{2 \times 0.200}{3} \\ = 0.1333 \text{ M}$$

แทนค่า $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$ ลงใน (3)

$$\frac{K_w}{[\text{OH}^-]} + 0.1333 = [\text{HTa}^-] + 2[\text{Ta}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots(4)$$

สมการมวลสมดุล

$$F_{\text{Na}_2\text{Ta}} = 6.67 \times 10^{-2} \\ = [\text{H}_2\text{Ta}^-] + [\text{HTa}^-] + [\text{Ta}^{2-}] \quad \dots\dots(5)$$

(4) - (5)

$$\frac{K_w}{[\text{OH}^-]} + 6.67 \times 10^{-2} = [\text{Ta}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{Ta}^-] \quad \dots\dots(6)$$

จาก (1) $\frac{[\text{HTa}^-][\text{OH}^-]}{[\text{Ta}^{2-}]} = 2.32 \times 10^{-10}$

$$[\text{HTa}^-] = \frac{2.32 \times 10^{-10} [\text{Ta}^{2-}]}{[\text{OH}^-]}$$

จาก (2) $[\text{H}_2\text{Ta}^-] = \frac{2.23 \times 10^{-10} \times 1.09 \times 10^{-11} [\text{Ta}^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2}$

แทนค่า (7) ลงใน (6)

$$\frac{K_w}{[\text{OH}^-]} + 6.67 \times 10^{-2} = [\text{Ta}^{2-}] + [\text{OH}^-] - \frac{2.43 \times 10^{-21} [\text{Ta}^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2}$$

$$1 \times 10^{-14} [\text{OH}^-] + 6.67 \times 10^{-2} [\text{OH}^-]^2 = [\text{Ta}^{2-}] [\text{OH}^-]^2 + [\text{OH}^-]^3 - 2.43 \times 10^{-21} [\text{Ta}^{2-}] \quad \dots\dots(8)$$

เนื่องจากเกิดไฮโดรไลซิส มีค่า K น้อยมาก ดังนั้นจะให้ $[H_2Ta]$ และ $[HTa^-]$ เกิดขึ้นน้อยมากเมื่อเทียบกับ $[Ta^-]$

$$\therefore [Ta^-] \cong F_{Na_2Ta} \cong 6.67 \times 10^{-2}$$

แทนค่าลงใน (8)

$$1 \times 10^{-14} [OH^-] + 6.67 \times 10^{-2} [OH^-]^2 = 6.67 \times 10^{-2} [OH^-]^2 + [OH^-]^3 - 2.43 \times 10^{-21} \times 6.67 \times 10^{-2}$$

$$[OH^-]^3 - 1 \times 10^{-14} [OH^-] - 1.62 \times 10^{-22} = 0$$

โดยวิธีพยายามแก้ข้อผิดพลาด (trial and error) จะหาค่า $[OH^-]$ ได้เท่ากับ 2.2×10^{-7}

$$[OH^-] = 2.2 \times 10^{-7}$$

$$pOH = 6.66$$

$$pH = 7.34$$

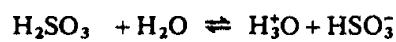
c) 0.0600 M sulfurous acid

$$K_{a_1} = 1.72 \times 10^{-2}$$

$$K_{a_2} = 6.43 \times 10^{-8}$$

ที่จุดเริ่มต้น

$K_{a_2} \ll K_{a_1}$ ดังนั้นไม่ต้องคำนึงถึงการแตกตัวครั้งที่ 2



$$0.0600 - x \qquad \qquad x \qquad x$$

$$1.72 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0.0600 - x}$$

$$x^2 + 1.72 \times 10^{-2}x - 1.03 \times 10^{-3} = 0$$

$$x = 2.46 \times 10^{-2}$$

$$pH = 1.61$$

ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งแรก

ณ จุดนี้ $[H_2SO_3] = [HSO_3^-] = 0.020$

$$K_{a_1} = 1.72 \times 10^{-2}$$

$$= \frac{x(0.02 + x)}{(0.02 - x)}$$

$$x = 1.53 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1.82$$

ที่จุดสมมูลจุดแรก เกิดสารประกอบ Na_2HSO_3 (สารแอมฟิโพรติก)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[\text{HSO}_3^-] + K_wK_{a1}}{K_{a1} + [\text{HSO}_3^-]}}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{0.0600}{2}$$

$$= 0.0300$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1.72 \times 10^{-2} \times 6.43 \times 10^{-8} \times 0.0300 + 1 \times 10^{-14} \times 1.72 \times 10^{-2}}{1.72 \times 10^{-2} + 0.0300}}$$

$$= 2.65 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.58$$

ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 2

ณ จุดนี้ $[\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_3^{2-}]$

$$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = 6.43 \times 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 7.19$$

จุดสมมูลครั้งที่ 2



$$K_{b1}' = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-14}}{6.43 \times 10^{-8}}$$

$$= 1.56 \times 10^{-7}$$



$$K_{b2}' = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-14}}{1.72 \times 10^{-2}}$$

$$= 5.81 \times 10^{-13}$$

$K_{a1} \gg K_{a2}$ ดังนั้นไม่ต้องคิดการเกิด ไฮโดรไลซิสครั้งที่ 2

$$1.56 \times 10^{-7} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{0.0600}{3} \text{ (ปริมาณที่จุดสมมูลครั้งที่ 2 จะเพิ่มเป็น 3 เท่าของตอนเริ่มต้น)}$$

$$\frac{x^2}{(0.0200 - x)} = 1.56 \times 10^{-7}$$

$$x = 5.58 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4.25$$

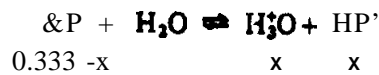
$$\text{pH} = 9.75$$

d) 0.333 M phthalic acid

$$K_{a1} = 1.12 \times 10^{-3}$$

$$K_{a2} = 3.91 \times 10^{-4}$$

ที่จุดเริ่มต้น คิดแต่การแตกตัวครั้งแรก 1° -



$$1.12 \times 10^{-3} = \frac{x^2}{(0.333 - x)}$$

$$x^2 + 1.12 \times 10^{-3}x - 3.73 \times 10^{-4} = 0$$

$$x = 1.78 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 1.75$$

ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งแรก

$$[\text{H}_2\text{P}] = [\text{HP}^-]$$

$$\therefore K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.12 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.95$$

ที่จุดสมมูลครั้งแรก

$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} \\ &= \sqrt{1.12 \times 10^{-3} \times 3.91 \times 10^{-6}} \\ &= 6.62 \times 10^{-5} \\ \text{pH} &= 4.18\end{aligned}$$

ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 2

$$\begin{aligned}[\text{HP}^-] &= [\text{P}^{2-}] \\ K_{a_2} &= [\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 3.91 \times 10^{-6} \\ \text{pH} &= 5.41\end{aligned}$$

ที่จุดสมมูลครั้งที่ 2



$$\begin{aligned}K_{b_1}' &= \frac{K_w}{K_{a_2}} \\ &= \frac{1 \times 10^{-14}}{3.91 \times 10^{-6}} \\ &= 2.56 \times 10^{-9}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}K_{b_2}' &= \frac{K_w}{K_{a_1}} \\ &= \frac{1 \times 10^{-14}}{1.12 \times 10^{-3}} \\ &= 8.93 \times 10^{-12}\end{aligned}$$

$K_{b_1}' \gg K_{b_2}'$ ดังนั้นคิดเฉพาะการเกิดไฮโดรไลซิสครั้งที่ 1

$$\begin{aligned}[\text{P}^{2-}] &= \frac{0.333}{3} \\ &= 0.111 \\ 2.56 \times 10^{-9} &= \frac{x^2}{(0.111 - x)}\end{aligned}$$

$$x = 1.69 \times 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.69 \times 10^{-5}$$

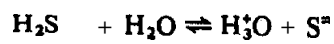
$$\text{pOH} = 4.77$$

$$\text{pH} = 9.23$$

e) 0.0500 M hydrosulfuric acid (H_2S) $K_{a_1} = 5.7 \times 10^{-8}$

$$K_{a_2} = 1.2 \times 10^{-15}$$

ที่จุดเริ่มต้น $K_{a_1} \gg K_{a_2}$ ไม่เกิดการแตกตัวครั้งที่ 2



$$0.0500 - x \qquad \qquad x \qquad x$$

$$5.7 \times 10^{-8} = \frac{x^2}{(0.0500 - x)}$$

$$x = 5.34 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.27$$

ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งแรก

$$[\text{H}_2\text{S}] = [\text{HS}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a_1} = 5.7 \times 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 7.24$$

จุดสมมูลจุดแรก

$$[\text{HS}^-] = \frac{0.0500}{2}$$

$$= 0.02500$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}[\text{HS}^-] + K_wK_{a_1}}{K_{a_1} + [\text{HS}^-]}}$$

$$= \sqrt{\frac{1.71 \times 10^{-24} + 5.7 \times 10^{-22}}{5.7 \times 10^{-8} + 0.025}}$$

$$= 1.51 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9.88$$

จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 2

$$[\text{HS}^-] = [\text{S}^{2-}] = 0.01$$



$$K_{b1}' = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-13}}$$

$$= 8.33$$

$$8.33 = \frac{(0.01 + x) x}{(0.01 - x)}$$

$$x = 1.98 \times 10^{-2}$$

$$= [OH^-]$$

$$pOH = 1.70$$

$$pH = 12.30$$

จุดสมมูลครั้งที่ 2 จะเกิดสารประกอบ $Na_2S = \frac{0.0500}{3}$

$$= 1.67 \times 10^{-2}$$



$$K_{b1}' = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-13}}$$

$$= 8.33$$



$$K_{b2}' = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-14}}{5.7 \times 10^{-8}}$$

$$= 1.75 \times 10^{-7}$$

ใช้วิธีการคำนวณคล้ายกับข้อ b ที่จุดเริ่มต้นจะได้

$$[OH^-]^3 + 8.33 [OH^-]^2 - 0.139 [OH^-] - 4.87 \times 10^{-6} = 0$$

ใช้วิธีพยายามแก้ข้อผิดพลาด

$$[OH^-] = 1.63 \times 10^{-2}$$

$$\text{pOH} = 1.79$$

$$\text{pH} = 12.21$$

หรือคำนวณโดยคิดว่า $K_{a1} \ll K_{a2}$ คำนวณ $[\text{OH}^-]$ จาก K_{a1} อย่างเดียว

$$8.33 \frac{y^2}{(1.67 \times 10^{-2} - y)}$$

$$y^2 + 8.33y - 0.1391 = 0$$

$$y = [\text{OH}^-]$$

$$= 0.166$$

$$\text{pOH} = 1.78$$

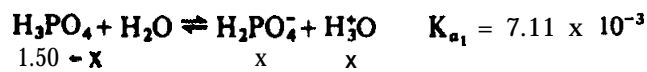
$$\text{pH} = 12.22$$

f) 1.50 M phosphoric acid	$K_{a1} = 7.11 \times 10^{-3}$
---------------------------	--------------------------------

$$K_{a2} = 6.34 \times 10^{-8}$$

$$K_{a3} = 4.2 \times 10^{-13}$$

จุดเริ่มต้น คัดจากการแตกตัวครั้งแรกเพียงอย่างเดียว



$$\frac{x^2}{(1.50 - x)} = 7.11 \times 10^{-3}$$

$$x^2 + 7.11 \times 10^{-3}x - 1.07 \times 10^{-2} = 0$$

$$x = 0.100$$

$$\text{pH} = 1$$

จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งแรก



สารละลายเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์

$$7.11 \times 10^{-3} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.11 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.15$$

จุดสมมูลครั้งที่แรก

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{1.50}{2}$$
$$= 0.75 \text{ M}$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{K_w}{K_{a1}}$$
$$= \frac{1 \times 10^{-14}}{7.11 \times 10^{-3}}$$
$$= 1.41 \times 10^{-12}$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{a2} = 6.34 \times 10^{-8}$$

$$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{a3} = 4.2 \times 10^{-13}$$

K., และ $K_b \ll \ll K_{a2}$

$$K_{a2} = 6.34 \times 10^{-8} = \frac{x^2}{(0.75 - x)}$$
$$x = 2.18 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3.66$$

จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 2

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$
$$= 6.34 \times 10^{-8}$$

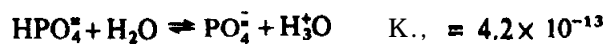
$$\text{pH} = 7.20$$

จุดสมมูลครั้งที่ 2

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{1.50}{3}$$
$$= 0.50$$

$$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{K_w}{K_{a2}}$$
$$= \frac{1 \times 10^{-14}}{6.34 \times 10^{-8}}$$
$$= 1.58 \times 10^{-7}$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \quad K_{b_1} = \frac{K_w}{K_{a_1}} \\ &= \frac{1 \times 10^{-14}}{7.11 \times 10^{-3}} \\ &= 1.41 \times 10^{-12} \end{aligned}$$



$K_{b_1} \gg K_{b_2}$ และ K_{a_3}

\therefore กัดเฉพาะ K_{b_1}

$$1.58 \times 10^{-7} = \frac{y^2}{(0.50 - y)}$$

$$\begin{aligned} y &= [\text{OH}^-] \\ &= 2.81 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$\text{pOH} = 3.55$$

$$\text{pH} = 10.45$$

จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 3

$$\begin{aligned} [\text{HPO}_4^{2-}] &= [\text{PO}_4^{3-}] \\ &= 0.214 \quad \text{M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- \quad K_{b_2} = \frac{K_w}{K_{a_3}} \\ &= \frac{1 \times 10^{-14}}{4.2 \times 10^{-13}} \\ &= 2.38 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$$2.38 \times 10^{-2} = \frac{y(0.214 + y)}{(0.214 - y)}$$

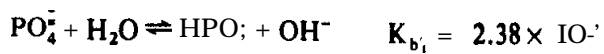
$$y^2 + 0.238y - 5.09 \times 10^{-3} = 0$$

$$\begin{aligned} y &= [\text{OH}^-] \\ &= 1.97 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$$\text{pOH} = 1.71$$

$$\text{pH} = 12.29$$

จุดสมมูลครั้งที่ ๑ [PO₄³⁻] = 0.375 M
 คิดแต่การเกิดไฮโดรไลซิสครั้งแรก



$$2.38 \times 10^{-1} = \frac{y^2}{(0.375 - y)}$$

$$y^2 + 2.38 \times 10^{-1}y - 8.92 \times 10^{-2} = 0$$

$$y = [\text{OH}^-]$$

$$= 8.31 \times 10^{-2}$$

$$\text{pOH} = 1.08$$

$$\text{pH} = 12.92$$

g) 0.210 M sodium carbonate

$$K_{a,1} \text{ H}_2\text{CO}_3 = 4.45 \times 10^{-7}$$

$$K_{a,2} \text{ H}_2\text{CO}_3 = 4.7 \times 10^{-11}$$

จุดเริ่มต้น

$$\begin{aligned} \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \quad K_{b,1} = \frac{K_w}{K_{a,2}} \\ &= \frac{1 \times 10^{-14}}{4.7 \times 10^{-11}} \\ &= 2.1 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \quad K_{b,2} = \frac{K_w}{K_{a,1}} \\ &= \frac{1 \times 10^{-14}}{4.45 \times 10^{-7}} \\ &= 2.2 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

$K_{b,1} \gg K_{b,2}$ คิดเฉพาะ $K_{b,1}$

$$\begin{aligned} 2.1 \times 10^{-4} &= \frac{x^2}{(0.210 - x)} \\ x^2 + 2.1 \times 10^{-4}x - 4.41 \times 10^{-5} &= 0 \end{aligned}$$

$$x = 2.1 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2.68$$

$$\text{pH} = 11.32$$

จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งแรก

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$= 4.7 \times 10^{-11}$$

$$\text{pH} = 10.33$$

จุดสมมูลครั้งแรก

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{0.210}{2}$$

$$= 0.105 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

$$= 4.57 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8.34$$

จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 2

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a1}$$

$$= 4.45 \times 10^{-7}$$

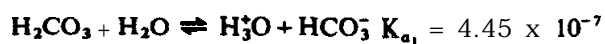
$$\text{pH} = 6.35$$

จุดสมมูลครั้งที่ 2

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{0.210}{3}$$

$$= 0.07 \text{ M}$$

กิตเฉพาะ K_{a1}



$$K_{a1} = 4.45 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{(0.07 - x)}$$

$$x = 1.76 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3.75$$

h) 0.180 M sodium sulfide Na_2S

$$K_{a_1} = 5.7 \times 10^{-8}$$

$$K_{a_2} = 1.2 \times 10^{-15}$$

จุดเริ่มต้น คัดเฉพาะการเกิดไฮโดรไทลซีสครั้งแรก

$$\begin{aligned} \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^- & K_b &= \frac{K_w}{K_{a_2}} \\ & & &= \frac{1 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-15}} \\ & & &= \mathbf{8.33} \end{aligned}$$

$$8.33 = \frac{y}{(0.180 - y)}$$

$$y^2 + 8.33y - 1.50 = 0$$

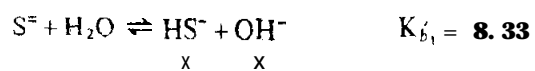
$$y = \mathbf{0.176}$$

$$\text{pOH} = 0.75$$

$$\text{pH} = 13.25$$

จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งแรก

$$\begin{aligned} [\text{HS}^-] &= [\text{S}^{2-}] \\ &= 0.06 \end{aligned}$$



$$8.33 = \frac{(0.06 + x)x}{(0.06 - x)}$$

$$x = \mathbf{5.9 \times 10^{-2}}$$

$$\text{pOH} = 1.23$$

$$\text{pH} = \mathbf{12.71}$$

จุดสมมูลครั้งที่ 2

$$\begin{aligned} [\text{HS}^-] &= \frac{0.18}{2} \\ &= 0.09 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} [\text{HS}^-] + K_w K_{a_1}}{K_{a_1} + [\text{HS}^-]}} \\
 &= \sqrt{\frac{6.16 \times 10^{-24} + 5.7 \times 10^{-22}}{5.7 \times 10^{-8} + 0.09}} \\
 &= 8.00 \times 10^{-12} \\
 &= 11.10
 \end{aligned}$$

จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 2

$$\begin{aligned}
 [\text{HS}^-] &= [\text{H}_2\text{S}] \\
 K_{a_1} &= [\text{H}_3\text{O}^+] = 5.7 \times 10^{-8} \\
 \text{pH} &= 7.24
 \end{aligned}$$

จุดสมมูลครั้งที่ 2

คิดแต่การแตกตัวครั้งแรก

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_2\text{S}] &= \frac{0.18}{3} = 0.06 \text{ M} \\
 K_{a_1} &= 5.7 \times 10^{-8} \\
 &= \frac{x^2}{(0.06 - x)} \\
 x &= 5.84 \times 10^{-5} \\
 \text{pH} &= 4.23
 \end{aligned}$$

i) 0.240 M sodium sulfite]

$$\begin{aligned}
 K_{a_1} \text{ H}_2\text{SO}_3 &= 1.72 \times 10^{-2} \\
 K_{a_2} \text{ H}_2\text{SO}_3 &= 6.43 \times 10^{-8}
 \end{aligned}$$

จุดเริ่มต้น

$$\begin{aligned}
 \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{K_w}{K_{a_2}} \\
 &= \frac{1 \times 10^{-14}}{6.43 \times 10^{-8}} \\
 &= 1.56 \times 10^{-7}
 \end{aligned}$$

$$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{K_w}{K_{a_1}}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-14}}{1.72 \times 10^{-2}}$$

$$= 5.81 \times 10^{-13}$$

คิดเฉพาะ K_{a2}

$$1.56 \times 10^{-7} = \frac{y^2}{(0.240 - y)}$$

$$y = 1.93 \times 10^{-4}$$

$$= [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = 3.71$$

$$\text{pH} = 10.29$$

จุดกึ่งกลางของการไทเทรตครั้งแรก

$$[\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_3^{2-}]$$

$$K_{a2} = 6.43 \times 10^{-8}$$

$$= [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = 7.19$$

จุดสมมูลครั้งแรก

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{0.240}{2}$$

$$= 0.120$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} [\text{HSO}_3^-] + K_{a1} K_w}{K_{a1} + [\text{HSO}_3^-]}}$$

$$= 3.08 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.5$$

จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 2

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{HSO}_3^-] = 0.048$$

$$K_{a1} = 1.72 \times 10^{-2}$$

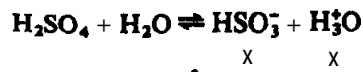
$$= \frac{x(0.048 + x)}{(0.048 - x)}$$

$$x = 1.09 \times 10^{-2} \quad \text{pH} = 1.96$$

จุดสมมูลครั้งที่ 2

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{0.240}{3} = 0.080 \text{ M}$$

คิดเฉพาะการแตกตัวครั้งแรก



$$1.72 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{(0.080 - x)}$$

$$x^2 + 1.72 \times 10^{-2}x - 1.38 \times 10^{-3} = 0$$

$$x = 2.95 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1.53$$

j) 1.00 M Na_3PO_4 (คำนวณ pH ที่จุดกึ่งกลางและจุดสมมูลครั้งที่ 3 ด้วย)

$$K_1, \text{H}_3\text{PO}_4 = 7.11 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = 6.34 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = 4.2 \times 10^{-13}$$

จุดเริ่มต้น คิดเฉพาะการเกิดไฮโดรไลซิสครั้งแรก

$$\begin{aligned} \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{K_w}{K_3} \\ &= \frac{1 \times 10^{-14}}{4.2 \times 10^{-13}} \\ &= 2.38 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$$2.38 \times 10^{-2} = \frac{y^2}{(1.00 - y)}$$

$$y^2 + 2.38 \times 10^{-2}y - 2.38 \times 10^{-2} = 0$$

$$Y = [\text{OH}^-]$$

$$= 0.143$$

$$\text{pOH} = 0.84$$

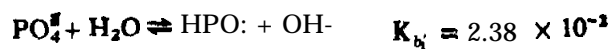
$$\text{pH} = 13.16$$

จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลจุดแรก

$$[\text{PO}_4^{3-}] = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$= \frac{1}{3}$$

$$= 0.33$$



$$2.38 \times 10^{-3} = \frac{y(0.33 + y)}{(0.33 - y)}$$

$$y = 2.09 \times 10^{-2}$$

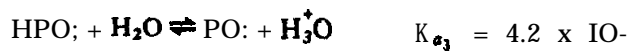
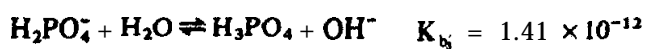
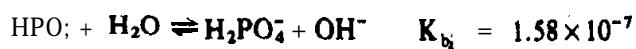
$$\text{pOH} = 1.68$$

$$\text{pH} = 12.32$$

จุดสมมูลจุดแรก

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{1.00}{2}$$

$$= 0.500 \text{ M}$$



&, >> K_b และ K_a ,

∴ คิดเฉพาะ K_b

$$1.58 \times 10^{-7} = \frac{y^2}{(0.50 - y)}$$

$$y = [\text{OH}^-]$$

$$= 2.81 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = 3.55$$

$$\text{pH} = 10.45$$

จุดกึ่งกลางของการไทเทรตครั้งที่ 2

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

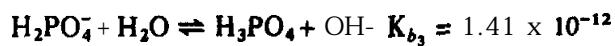
$$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$= 6.34 \times 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 7.20$$

จุดสมมูลครั้งที่ 2

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{1}{3}$$
$$= 0.33$$



$$K_{a_2} \gg K_{b_3} \text{ และ } K_{a_3}$$

คิดเฉพาะ K_{a_2}

$$6.34 \times 10^{-8} = \frac{x^2}{(0.33 - x)}$$

$$x = 1.45 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3.84$$

จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 3

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

$$K_{a_1} = 7.11 \times 10^{-3}$$

$$= [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = 2.15$$

จุดสมมูลครั้งที่ 3

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.25$$

คิดเฉพาะ K_{a_1}

$$7.11 \times 10^{-3} = \frac{x^2}{(0.25 - x)}$$

$$x^2 + 7.11 \times 10^{-3}x - 1.78 \times 10^{-3} = 0$$

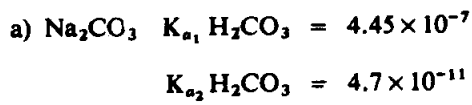
$$x = 3.88 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1.41$$

- 11) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 F ของสาร A ด้วย 0.2000 F ของสาร B โดยคำนวณที่จุดเมื่อเติมสาร B เท่ากับ 0.00, 12.50, 20.00, 24.00, 25.00, 26.00, 37.50, 45.00, 49.00, 50.00, 51.00 และ 60.00

	A	B
a)	Na ₂ CO ₃	HCl
b)	ethylenediamine	HCl
c)	H ₂ SO ₄	NaOH
d)	H ₂ C ₂ O ₄	NaOH

คำตอบ

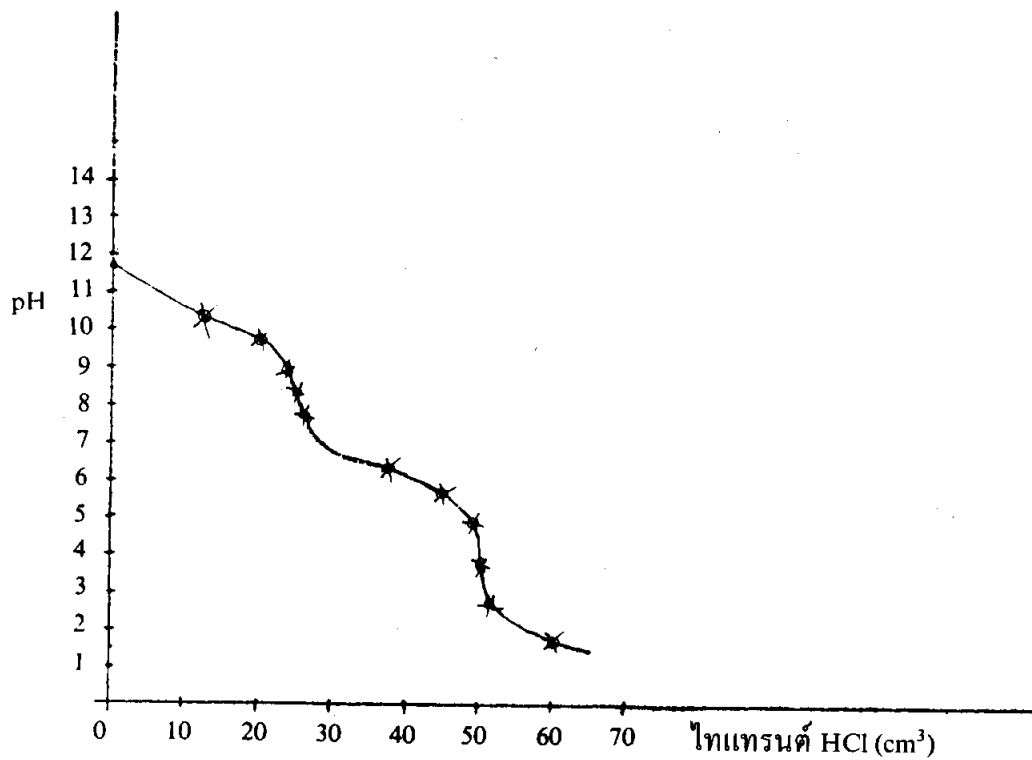


ปริมาณไทเทรนต์ 0.2000 F HCl (cm ³)	pH
0.00	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{4.7 \times 10^{-11}}$ $2.13 \times 10^{-4} = \frac{y^2}{(0.100 - y)}$ $y = 4.62 \times 10^{-3} = [\text{OH}^-]$ <p>pOH = 2.34 pH = 11.66</p>
12.50	<p>จุดนี้คือจุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งแรก</p> <p>[HCO₃⁻] = [CO₃²⁻] pOH = 3.67 [OH⁻] = 2.13 × 10⁻⁴ pH = 10.33</p>
20.00	<p>[HCO₃⁻] = $\frac{20 \times 0.200}{70} = 5.71 \times 10^{-2} \text{ M}$</p> <p>[CO₃²⁻] = $\frac{50 \times 0.100 - 20 \times 0.200}{70} = 1.43 \times 10^{-2} \text{ M}$</p>

	$[\text{OH}^-] = 2.13 \times 10^{-4} \times \frac{1.43 \times 10^{-2}}{5.71 \times 10^{-2}} = 5.33 \times 10^{-5}$ <p style="text-align: right;">pOH = 4.27 pH = 9.73</p>
24.00	$[\text{HCO}_3^-] = \frac{24 \times 0.200}{74} = 6.49 \times 10^{-2}$ $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{50 \times 0.100 - 24 \times 0.200}{74} = 2.70 \times 10^{-3}$ $[\text{OH}^-] = 2.13 \times 10^{-4} \times \frac{2.70 \times 10^{-3}}{6.49 \times 10^{-2}} = 8.86 \times 10^{-6}$ <p style="text-align: center;">pOH = 5.05 ; pH = 8.95</p>
25.00	$[\text{HCO}_3^-] = \frac{25 \times 0.200}{75} = 6.67 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = \sqrt{4.45 \times 10^{-7} \times 4.7 \times 10^{-11}} = 4.57 \times 10^{-9}$ <p style="text-align: center;">pH = 8.34</p>
26.00	$[\text{HCO}_3^-] = \frac{25 \times 0.200 - 1 \times 0.200}{76} = 6.32 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{1 \times 0.200}{76} = 2.63 \times 10^{-3}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a1} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.45 \times 10^{-7} \times \frac{2.63 \times 10^{-3}}{6.32 \times 10^{-2}} = 1.85 \times 10^{-8}$ <p style="text-align: center;">pH = 7.73</p>
37.50	<p>จุดนี้คือจุดกึ่งกลางของการไทเทรตสมมูลครั้งที่ 2</p> $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a1} = 4.45 \times 10^{-7}$ <p style="text-align: center;">pH = 6.35</p>

45.00	$[\text{HCO}_3^-] = \frac{25 \times 0.200 - 20 \times 0.200}{95} = 1.05 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{20 \times 0.200}{95}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.45 \times 10^{-7} \times \frac{4.21 \times 10^{-2}}{1.05 \times 10^{-2}} = 1.78 \times 10^{-6}$ <p>pH = 5.75</p>
49.00	$[\text{HCO}_3^-] = \frac{25 \times 0.200 - 24 \times 0.200}{99} = 2.02 \times 10^{-3}$ $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{24 \times 0.200}{99} = 4.85 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.45 \times 10^{-7} \times \frac{4.85 \times 10^{-2}}{2.02 \times 10^{-3}} = 1.07 \times 10^{-5}$ <p>pH = 4.97</p>
50.00	<p>จุดสมมูลครั้งที่ 2</p> $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{25 \times 0.200}{100} = 0.05$ <p>คิดเฉพาะ K_{a1} $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$</p> $K_{a1} = 4.45 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{0.05 - x}$ $x = 1.49 \times 10^{-4} \quad \text{pH} = 3.83$
51.00	$[\text{HCl}] = \frac{1 \times 0.200}{101} = 1.98 \times 10^{-3}$ <p>pH = 2.70</p>
60.00	$[\text{HCl}] = \frac{10 \times 0.200}{110} = 1.82 \times 10^{-2}$ <p>pH = 1.74</p>

ไทเทรชันเคอร์ฟ a)

b) ethylene diamine $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2$

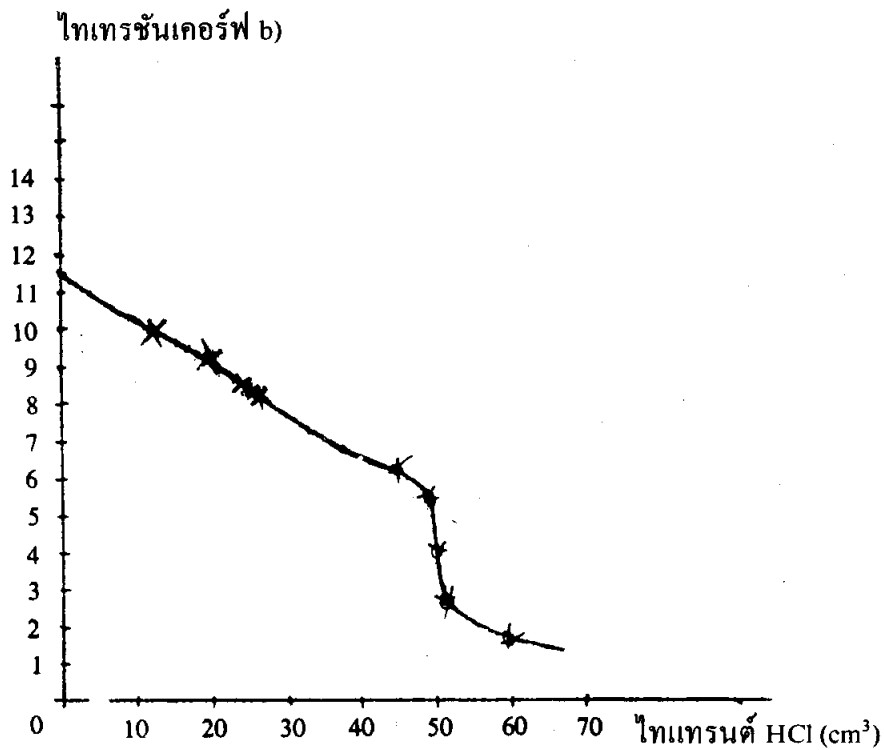
$$K_{b_1} = 8.5 \times 10^{-5}$$

$$K_{b_2} = 7.1 \times 10^{-8}$$

ปริมาณไทเทรนต์ 0.200 F HCl (cm ³)	pH
0.00	$\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3^+\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2 + \text{OH}^-$ กัดเฉพาะ K_{b_1} $8.5 \times 10^{-5} = \frac{y^2}{0.100 - y}$; $y = 2.92 \times 10^{-3}$ $\text{pOH} = 2.53$; $\text{pH} = 11.47$
12.50	จุดนี้คือจุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลจุดแรก $[\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{NH}_2] = [\text{NH}_3^+\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2]$ $[\text{OH}^-] = K_{b_1} = 8.5 \times 10^{-5}$

	$\text{pOH} = 4.07 \quad ; \quad \text{pH} = 9.93$
20.00	$[\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{NH}_2] = 1.43 \times 10^{-2} ;$ $[\text{NH}_3^+\text{-C}_2\text{H}_4\text{NH}_2] = 5.71 \times 10^{-2}$ $[\text{OH}^-] = 8.5 \times 10^{-5} \times \frac{1.43 \times 10^{-2}}{5.7 \times 10^{-2}} = 2.13 \times 10^{-5}$ $\text{pOH} = 4.67 \quad ; \quad \text{pH} = 9.33$
24.00	$[\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2] = 2.70 \times 10^{-3} ;$ $[\text{NH}_3^+\text{-C}_2\text{H}_4\text{NH}_2] = 6.49 \times 10^{-2}$ $[\text{OH}^-] = 8.5 \times 10^{-5} \times \frac{2.70 \times 10^{-3}}{6.49 \times 10^{-2}} = 3.33 \times 10^{-6}$ $\text{pOH} = 5.48 \quad ; \quad \text{pH} = 8.52$
25.00	$[\text{NH}_3^+\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2] = 6.67 \times 10^{-2}$ $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b_1}K_{b_2}} = \sqrt{8.5 \times 10^{-5} \times 7.1 \times 10^{-8}}$ $= 2.46 \times 10^{-6}$ $\text{pOH} = 5.61 \quad ; \quad \text{pH} = 8.39$
26.00	$[\text{NH}_3^+\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2] = 6.32 \times 10^{-2}$ $[\text{NH}_3^+\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+] = 2.63 \times 10^{-3}$ $[\text{OH}^-] = \frac{K_{b_2} \times [\text{NH}_3^+\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2]}{[\text{NH}_3^+\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+]}$ $= 7.1 \times 10^{-8} \times \frac{6.32 \times 10^{-2}}{2.63 \times 10^{-3}}$ $= 1.71 \times 10^{-6}$ $\text{pOH} = 5.77 \quad ; \quad \text{pH} = 8.23$
37.50	<p>จุดนี้คือจุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่สอง</p> $[\text{NH}_3^+\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2] = [\text{NH}_3^+\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+]$ $[\text{OH}^-] = K_{b_2} = 7.1 \times 10^{-8}$ $\text{pOH} = 7.15 \quad ; \quad \text{pH} = 6.85$
45.00	$[\text{NH}_3^+\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2] = 1.05 \times 10^{-2}$ $[\text{NH}_3^+\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+] = 4.21 \times 10^{-2}$

	$[\text{OH}^-] = 7.1 \times 10^{-8} \times \frac{1.05 \times 10^{-2}}{4.21 \times 10^{-2}} = 1.77 \times 10^{-8}$ $\text{pOH} = 7.75 ; \quad \text{pH} = 6.25$
49.00	$[\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2] = 2.02 \times 10^{-3}$ $[\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+] = 4.85 \times 10^{-2}$ $[\text{OH}^-] = 7.1 \times 10^{-8} \times \frac{2.02 \times 10^{-3}}{4.85 \times 10^{-2}} = 2.96 \times 10^{-9}$ $\text{pOH} = 8.53 ; \quad \text{pH} = 5.47$
50.00	$[\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+] = 0.05$ <p>คิดเฉพาะการเกิดไฮโดรไลซิสครั้งแรก</p> $\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{7.1 \times 10^{-8}} = 1.41 \times 10^{-7}$ $= \frac{x^2}{(0.05 - x)}$ $\therefore x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 8.40 \times 10^{-5}$ $\text{pH} = 4.08$
51.00	$[\text{HCl}] = 1.98 \times 10^{-3}$ $\text{pH} = 2.70$
60.00	$[\text{HCl}] = 1.82 \times 10^{-2}$ $\text{pH} = 1.74$



c) H_2SO_4 $K_{a1} = \text{strong}$; $K_{a2} = 1.20 \times 10^{-2}$

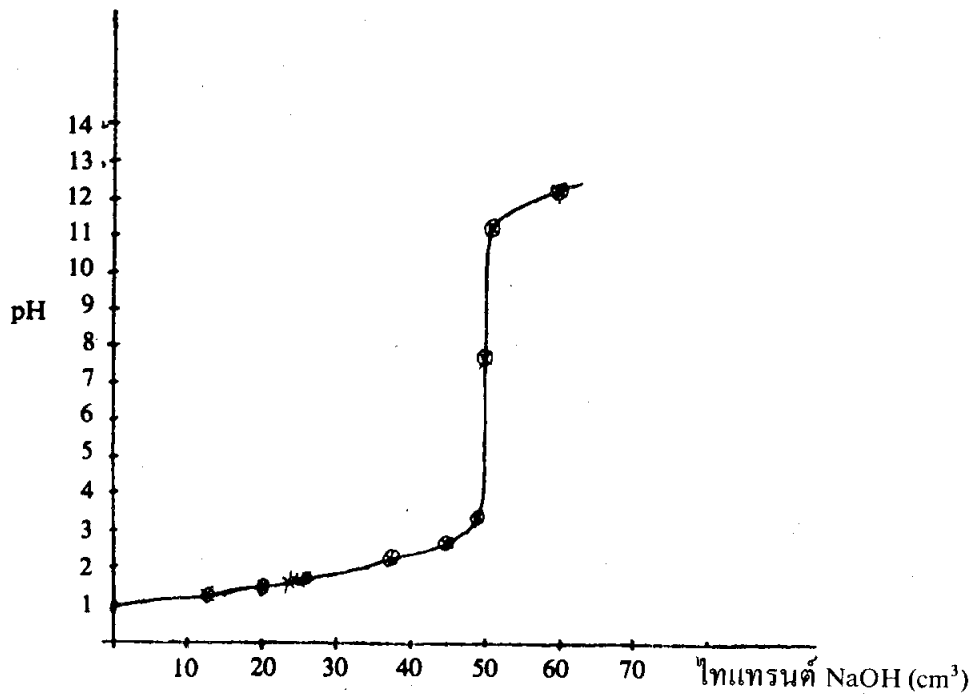
ปริมาณไทเทรนต์ 0.200 F NaOH (cm ³)	pH
0.00	$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ $1.20 \times 10^{-2} = \frac{(0.100 + x) x}{(0.100 - x)} = 0.018$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.018 + 0.100 = 0.118 \text{ M}$ $\text{pH} = 0.93$

12.50	$[\text{HSO}_4^-] = [\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{12.5 \times 0.200}{62.5} = 0.04$ <p>เนื่องจาก H_2SO_4 แยกตัวได้หมด</p> $\therefore [\text{HSO}_4^-] = 0.04 + 0.04 = 0.08$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.04 + x$ $1.20 \times 10^{-2} = \frac{(0.04 + x)x}{(0.08 - x)}$ $x = 1.64 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.04 + 0.0164 = 5.64 \times 10^{-2}$ <p>pH = 1.25</p>
20.0	$[\text{HSO}_4^-] = 5.71 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.43 \times 10^{-2}$ แยกตัวได้หมด <p>$\therefore [\text{HSO}_4^-] = 5.71 \times 10^{-2} + 1.43 \times 10^{-2} = 7.14 \times 10^{-2}$</p> $1.20 \times 10^{-2} = \frac{(1.43 \times 10^{-2} + x)x}{(7.14 \times 10^{-2} - x)}, \quad x = 1.87 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.43 \times 10^{-2} + 1.87 \times 10^{-2} = 3.3 \times 10^{-2}$ <p>pH = 1.48</p>
24.00	$[\text{HSO}_4^-] = 6.49 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2.70 \times 10^{-3}$ แยกตัวได้หมด <p>$\therefore [\text{HSO}_4^-] = 6.49 \times 10^{-2} + 2.70 \times 10^{-3} = 6.76 \times 10^{-2}$</p> $1.20 \times 10^{-2} = \frac{(2.70 \times 10^{-3} + x)x}{(6.76 \times 10^{-2} - x)}, \quad x = 2.21 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.21 \times 10^{-2} + 2.70 \times 10^{-3} = 2.48 \times 10^{-2}$ <p>pH = 1.61</p>
25.00	$[\text{HSO}_4^-] = 6.67 \times 10^{-2}$ $1.20 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{(6.67 \times 10^{-2} - x)}$ $x^2 + 1.20 \times 10^{-2}x - 8.0 \times 10^{-4}, \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.29 \times 10^{-2}$ <p>pH = 1.64</p>

26.00	$[\text{HSO}_4^-] = 6.32 \times 10^{-2}$ $[\text{SO}_4^{2-}] = 2.63 \times 10^{-3}$ $1.20 \times 10^{-2} = \frac{x(2.63 \times 10^{-3} + x)}{(6.32 \times 10^{-2} - x)}$ $x = 2.12 \times 10^{-2}$ $\text{pH} = 1.67$
37.50	$[\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = 2.86 \times 10^{-2}$ $1.20 \times 10^{-2} = \frac{x(2.86 \times 10^{-2} + x)}{(2.86 \times 10^{-2} - x)}$ $x = 7.18 \times 10^{-3}$ $\text{pH} = 2.14$
45.00	$[\text{HSO}_4^-] = 1.05 \times 10^{-2}$ $[\text{SO}_4^{2-}] = 4.21 \times 10^{-2}$ $1.20 \times 10^{-2} = \frac{x(4.21 \times 10^{-2} + x)}{(1.05 \times 10^{-2} - x)}, \quad x = 2.23 \times 10^{-3}$ $\text{pH} = 2.65$
49.00	$[\text{HSO}_4^-] = 2.02 \times 10^{-3}$ $[\text{SO}_4^{2-}] = 4.85 \times 10^{-2}$ $1.20 \times 10^{-2} = \frac{x(4.85 \times 10^{-2} + x)}{(2.02 \times 10^{-2} - x)}, \quad x = 3.98 \times 10^{-4}$ $\text{pH} = 3.40$
50.00	<p>จุดสมมูลครั้งที่ 2</p> $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.05$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{OH}^-$ $K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-2}} = 8.33 \times 10^{-13}$ $8.33 \times 10^{-13} = \frac{y^2}{(0.05 - y)}, \quad y = 2.04 \times 10^{-7}$ $\text{pOH} = 6.69 ; \quad \text{pH} = 7.31$
51.00	$[\text{NaOH}] = 1.98 \times 10^{-3}$

	pOH = 2.70 ;	pH = 11.30
60.00	[NaOH] = 1.82×10^{-10}	
	pOH = 1.74	
	pH = 12.26	

ไทเทรชันเคอร์ฟ c)



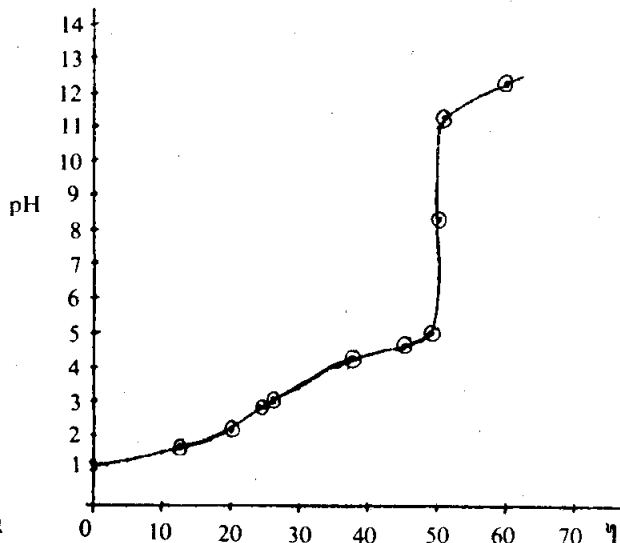
d) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $K_{a1} = 5.36 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 5.42 \times 10^{-5}$

ปริมาณไทเทรนต์ 0.200 F NaOH (cm ³)	pH
0.00	<p>คิดเฉพาะ K_{a1}</p> $5.36 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{(0.100 - x)}$ <p>$x = 7.32 \times 10^{-2}$</p> <p>pH = 1.14</p>

12.50	<p>จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลจุดแรก</p> $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 0.04$ $5.36 \times 10^{-2} = \frac{x(0.04 + x)}{(0.04 - x)} \quad x = 1.90 \times 10^{-2}$ <p>pH = 1.71</p>
20.00	$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 1.43 \times 10^{-2}$ $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 5.71 \times 10^{-2}$ $5.36 \times 10^{-2} = \frac{x(5.71 \times 10^{-2} + x)}{(1.43 \times 10^{-2} - x)} \quad x = 6.53 \times 10^{-3}$ <p>pH = 2.19</p>
24.00	$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 2.70 \times 10^{-3}$ $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 6.49 \times 10^{-2}$ $5.36 \times 10^{-2} = \frac{x(6.49 \times 10^{-2} + x)}{(2.70 \times 10^{-3} - x)} \quad x = 1.20 \times 10^{-3}$ <p>pH = 2.92</p>
25.00	<p>จุดสมมูลจุดแรก</p> $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 6.67 \times 10^{-2}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + K_{a1} K_w}{K_{a1} + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}}$ $= \sqrt{\frac{5.36 \times 10^{-2} \times 5.42 \times 10^{-5} \times 6.67 \times 10^{-2} + 5.36 \times 10^{-2} \times 1 \times 10^{-14}}{5.36 \times 10^{-2} + 6.67 \times 10^{-2}}}$ $= 1.27 \times 10^{-3}$ <p>pH = 2.90</p>
26.00	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.63 \times 10^{-3} \quad , \quad [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 6.32 \times 10^{-2}$ $K_{a2} = 5.42 \times 10^{-5} = \frac{x(2.63 \times 10^{-3} + x)}{(6.32 \times 10^{-2} - x)}$ $x = 9.44 \times 10^{-4}$ <p>pH = 3.02</p>
37.50	<p>จุดนี้คือจุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 2</p> $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ $K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 5.42 \times 10^{-5}$

	pH = 4.27
45.00	$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 1.05 \times 10^{-2}$ $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 4.21 \times 10^{-2}$ $5.42 \times 10^{-5} = \frac{x(4.21 \times 10^{-2} + x)}{(1.05 \times 10^{-2} - x)}$ $x = 1.65 \times 10^{-5}$, pH = 4.72
49.00	$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 2.02 \times 10^{-3}$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 4.85 \times 10^{-2}$ $5.42 \times 10^{-5} = \frac{x(4.85 \times 10^{-2} + x)}{(2.02 \times 10^{-3} - x)}$ $x = 9.98 \times 10^{-6}$, pH = 5.00
50.00	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.05$ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^-$ $K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.42 \times 10^{-5}} = 1.84 \times 10^{-10}$ $1 \times 10^{-10} = \frac{y^2}{(0.05 - y)}$; $y = 2.24 \times 10^{-6}$ pOH = 5.65 pH = 8.35
51.00	$[\text{NaOH}] = 1.98 \times 10^{-3}$ pOH = 2.70 ; pH = 11.30
60.00	$[\text{NaOH}] = 1.82 \times 10^{-10}$ pOH = 1.74 ; pH = 12.26

ไทเทรชันเคอร์ฟ d)



12) ฝึกหัดทำด้วยตนเอง

13) จงพิสูจน์สูตรที่ใช้ในการคำนวณหา pH ของสารละลายที่จุดสมมูลจุดแรกของการไทเทรต สารละลายผสมของกรดอ่อน 2 ชนิด (HA และ HB) กรด HA เป็นกรดที่แรงกว่ามีค่าสมมูลของการแตกตัวเป็น K_{a_1} และความเข้มข้น C_1 ; กรด HB เป็นกรดที่อ่อนกว่ามีค่าสมมูลของการแตกตัวเป็น K_{a_2} และความเข้มข้นเป็น C_2 จะได้

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) - \frac{1}{2} \log \frac{C_2}{C_1}$$

คำตอบ

ที่จุดสมมูลของกรด HA ในสารละลายจะเกิดเป็นสารผสมของ NaA กับ HB ซึ่งเกิดปฏิกิริยาต่อไปนี้



สมการมวลสมดุล (MBE)

$$C_1 = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (3)$$

$$C_2 = [\text{B}^-] + [\text{HB}] \quad (4)$$

สมการประจุสมดุล (CBE)

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots (5)$$

ความเข้มข้นของ $[\text{Na}^+]$ จะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของ $[\text{HA}]$ เพราะเดิมเบส NaOH ลงไปทำปฏิกิริยาพอดีกับกรด HA

$$\therefore C_1 = [\text{Na}^+]$$

นั่นคือ

$$C_1 + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots (6)$$

สมการที่ (3) – (6)

$$-[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}] - [\text{B}^-] - [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{B}^-] - [\text{HA}] \quad \dots\dots (7)$$

ถ้าไม่พิจารณาจากสมการมวลสมดุลกับสมการประจุสมดุล ก็สามารถพิจารณาได้จากสมการโปรตอนสมดุล (PBE) ซึ่งจะให้คำตอบเดียวกัน

สมการโปรตอนสมดุล (PBE) พิจารณาจากสารตัวที่รับโปรตอนจะมีค่าเท่ากับตัวที่ให้โปรตอน

$$[\text{HA}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{B}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{B}^-] - [\text{HA}]$$

ซึ่งเท่ากับสมการที่ 7

จากค่า

$$K_{a_1} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$\therefore [\text{HA}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_1}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{B}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}]}$$

$$\therefore [\text{B}^-] = \frac{K_{a_2}[\text{HB}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \dots\dots\dots (9)$$

แทน (8) และ (9) ลงใน (7)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a_2}[\text{HB}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_1}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

นำ $K_{a_1}[\text{H}_3\text{O}^+]$ คูณตลอด

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 K_{a_1} - K_w K_{a_1} = K_{a_1} K_{a_2} [\text{HB}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{A}^-]$$

ย้ายข้าง

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 K_{a_1} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{A}^-] = K_{a_1} K_{a_2} [\text{HB}] + K_w K_{a_1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [\text{HB}] + K_w K_{a_1}}{K_{a_1} + [\text{A}^-]}$$

โดยปกติ $K_{a_1} \ll [\text{A}^-]$ และ

$$K_w K_{a_1} \ll K_{a_1} K_{a_2} [\text{HB}]$$

นั่นคือ

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [\text{HB}]}{[\text{A}^-]} \quad \dots\dots\dots (11)$$

เพราะว่า HB ยังไม่ถูกไทเทรต

$$\therefore [\text{HB}] = C_2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

และ HA ถูกไทเทรตจนถึงจุดสมมูล ผลที่ได้คือ A⁻ ซึ่งจะมีปริมาณที่เกิดขึ้นเท่ากับ HA ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น

$$\therefore [A^-] = C_1 \quad \dots\dots\dots (13)$$

แทนค่า (12) และ (13) ลงใน (11)

$$[H_3O^+]^2 = K_{a_1} K_{a_2} \frac{C_2}{C_1}$$

นำ $-\log$ ใส่ในสมการทั้งสองข้าง

$$-2\log[H_3O^+] = -\log K_{a_1} - \log K_{a_2} - \log \frac{C_2}{C_1}$$

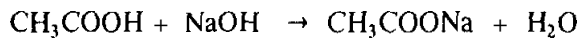
$$2pH = pK_{a_1} + pK_{a_2} - \log \frac{C_2}{C_1}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_2}) - \frac{1}{2} \log \frac{C_2}{C_1}$$

14) จงคำนวณหา pH ที่จุดสมมูลของการไทเทรตต่อไปนี้

- a) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 M CH₃COOH (pK_a = 4.76) ด้วย 0.100 M NaOH
- b) 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 M NH₃ (pK_a = 4.74) ด้วย 0.250 M HCl
- c) 30.0 ลบ.ซม. ของ 0.50 M ClCH₂COOH (pK_a = 2.85) ด้วย 0.150 M NaOH
- d) 50.0 ลบ.ซม. ของ 2.50 × 10⁻³ M HOCl (pK_a = 7.55) ด้วย 0.100 M NaOH

คำตอบ (เฉพาะข้อ a)



ที่จุดสมมูลจะต้องใช้ปริมาตรของ NaOH ดังนี้

$$V_{NaOH} = \frac{50.0 \times 0.200}{0.100}$$

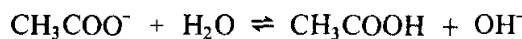
$$= 100 \quad \text{ลบ.ซม.}$$

$$\text{ปริมาตรรวมที่จุดสมมูล} = 100 + 50 = 150 \quad \text{ลบ.ซม.}$$

$$\therefore \text{ความเข้มข้นของ } CH_3COONa \text{ ที่เกิดขึ้น} = \frac{50.0 \times 0.200}{150}$$

$$= 0.067 \quad \text{M.}$$

CH₃COONa ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำได้



$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$\frac{1 \times 10^{-14}}{10^{-4.76}} = \frac{[\text{OH}^-]}{0.067}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = 0.067 \times 10^{-9.24}$$

$$[\text{OH}^-] = 5.87 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.87 \times 10^{-4}} = 1.70 \times 10^{-11}$$

$$\text{pH} = 10.77$$

- 15) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรต (% titration error) ของการไทเทรตในข้อ 14 เมื่อสังเกตจุดยุติที่
- pH = 4.50
 - pH = 7.00
 - pH = 8.50

คำตอบ (เฉพาะข้อ a)

การไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่จะมีเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตตามสมการที่ (9.22) ในหนังสือเคมีวิเคราะห์ I (CH 233) หน้า 389 ดังนี้

$$\% \text{ titration error} = \left(\frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_A} - \alpha_0 \right) \times 100$$

สังเกตจุดยุติเมื่อมี pH = 4.50

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4.50} = 3.16 \times 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-9.50} = 3.16 \times 10^{-10}$$

$$C_A = \frac{50.0 \times 0.200}{150} = 0.067 \text{ M}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} = \frac{3.16 \times 10^{-5}}{3.16 \times 10^{-5} + 1.74 \times 10^{-5}} = 0.645$$

แทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการ % titration error จะได้

$$\% \text{ titration error} = \left(\frac{3.16 \times 10^{-10} - 3.16 \times 10^{-5}}{0.067} - 0.645 \right) \times 100$$

$$\begin{aligned}
&= \left(-\frac{3.167 \times 10^{-5}}{0.067} - 0.645 \right) \times 100 \\
&= (-4.73 \times 10^{-4} - 0.645) \times 100 \\
&\cong -64.6\%
\end{aligned}$$

จากข้อ 14(a) จะเห็นได้ว่า pH ที่จุดสมมูลของการไทเทรตมีค่าเท่ากับ 10.77 แต่
 ถ้าทำการไทเทรตแล้วสังเกตเห็นจุดยุติที่ pH = 4.50 จะทำให้การไทเทรตมีข้อผิดพลาด
 มากถึง 64.6% โดยเห็นจุดยุติก่อนถึงจุดสมมูล

แบบฝึกหัดเพิ่มเติมบทที่ 9

- 1) A solution of Formic acid is titrated with **NaOH**. Calculate the **pH** when the following percentages of the acid have been neutralized: (a) 25%; (b) 33%; (c) 50%; (d) 75%; (e) 99%; (f) 99.9%; (g) 99.99%.
- 2) A solution of **formic acid** is titrated with **HCl**. Calculate the percentage of base neutralized of the following **pH** values: (a) 9.86; (b) 9.56; (c) 9.26; (d) 8.96; (e) 6.26.
- 3) 50.00 ml of 0.100-M **HOAc** is titrated with 0.10-M **NaOH**. Calculate the hydroxide ion concentration produced by the reaction
$$\text{OAc}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOAc} + \text{OH}^-$$
after the addition of (a) 49.90, (b) 50.00, (c) 50.10, and (d) 51.00 ml of **NaOH**.
- 4) A student is to titrate a sample containing the weak acid **HA**, **pKa** = 5.00 by mistake he stops the titration at **pH** 7.00. If his sample contains 30.0% **HA**, what percentage will he find?
- 5) A 0.50-g sample containing 20% **HOAc** is titrated with 0.100-M **NaOH**. The volume of solution at the equivalence point is 100 ml. The titration is stopped at a **pH** 0.50 units higher than the **pH** at the equivalence point. How much excess base is added?
- 6) 40.00 ml of 0.0900-M **HCl** is diluted to 100 ml and titrated with 0.1000-M **NaOH**. Calculate the **pH** after the addition of the following volumes of titrant: (a) 0.00; (b) 10.00; (c) 18.00; (d) 30.00; (e) 35.95; (f) 36.00; (g) 36.05; (h) 40.00 ml.
- 7) Repeat Problem 6 for the titration of 40.00 ml of 0.0900-M **NH₃** with 0.1000-M **HCl**.
- 8) 3.0 mmol of **Na₂CO₃** are dissolved in 90 ml of water and titrated with 0.10-M **HCl**. The reaction is
$$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$$
Calculate the **pH** (a) at the equivalence point, and (b) two drops (0.10) ml beyond the equivalence point (c) choose a suitable indicator. (d) Would you expect the end point to be very sharp?
- 9) 30 ml of 0.10-M **NaOAc** is diluted to 70 ml and titrated with 0.10-M **HCl**. Calculate the **pH** at the equivalence point and two drops (0.10 ml) beyond. Is the titration feasible?
- 10) A 0.900-g sample containing a weak acid **HX** (M.W. = 75.00) is dissolved in 60.00 ml of solution and titrated with 0.1000-M **NaOH**. When half of the acid is neutralized, the **pH** is 5.00; at the equivalence point the **pH** is 8.85. Calculate the percentage of **HX** in the sample.
- 11) Calculate the **pH** of the following solutions. Assume the volumes are additive.
 - (a) 50 ml of 0.12-M **H₃PO₄** + 60 ml of 0.20-M **NaOH**.
 - (b) 50 ml of 0.10-M **Na₃PO₄** + 50 ml of 0.20-M **HCl**.
 - (c) 3.00 mmol of **Na₂CO₃** + 40 ml **H₂O** + 60 ml of 0.10-M **HCl**.
 - (d) 40 ml of 0.020-M **H₂CO₃** + 20 ml of 0.080-M **NaOH**.

- (e) 50 ml of 0.10-M Na_3PO_4 + 50 ml of 0.30-M HCl.
 (f) 40 ml of 0.10-M NaH_2PO_4 + 50 ml of 0.080-M NaOH .
- 12) 50.00 ml of 0.100-M H_3PO_4 is titrated with 0.100-M NaOH .
 (a) Calculate the pH after the addition of the following volume of titrant:
 (a) 0.00; (b) 10.00; (c) 25.00; (d) 50.00; (e) 65.00; (f) 75.00; (g) 100.00; (h) 110.00 ml. Plot the titration curve.
 (b) Select suitable indicators for stopping the titration at the first and second equivalence points.
- 13) A sample that may be Na_2CO_3 , NaOH , NaHCO_3 , or mixtures thereof uses 40 ml of 0.10-M HCl for titration to the phenolphthalein end point. (a) If the sample contains an equal number of millimoles of Na_2CO_3 and NaOH , how many milliliters will be required to go from the phenolphthalein to the methyl orange end point? (b) If the sample contains an equal number of moles of Na_2CO_3 and NaHCO_3 , how many milliliters will be required to go from the phenolphthalein to the methyl orange end point?
- 14) A sample that may be a sodium carbonate-bicarbonate or sodium carbonate-sodium hydroxide mixture is titrated using the two-indicator method. A 1.000 g sample required 32.24 ml of 0.2000-M HCl to reach the phenolphthalein end point and an additional 12.84 ml of 0.200-M HCl to reach the methyl orange end point. Identify the mixture and calculate the percentage of each component.
- 15) A sample of pure NaHCO_3 weighing 0.840 g is dissolved in water, and 0.240 g of pure NaOH is added to the solution. The solution is then diluted to 200 ml in a volumetric flask. A 50 ml aliquot is titrated with 0.1000-M HCl using phenolphthalein indicator. How many milliliters are required? What volume will be required if methyl orange is used as the indicator?
- 16) Carbonate mixtures are sometimes analyzed by titrating two samples of the same size, one using phenolphthalein, the second using methyl orange as the indicator. If V_p is the volume of acid used with phenolphthalein and V_m that with methyl orange, answer the following:
 (a) What is the relation between V_p and V_m if the mixture contains an equal number of moles of NaOH and Na_2CO_3 ? (b) What is the relation between V_p and V_m if the mixture contains twice as many moles of NaHCO_3 as Na_2CO_3 ?