

11 ทฤษฎีของการไทเทรตแบบตกตะกอน THEORY OF PRECIPITATION TITRATION

การวิเคราะห์หาปริมาณโดยใช้เทคนิคของการตกตะกอนสามารถทำได้ทั้งสองแบบคือ การวิเคราะห์หาปริมาณโดยน้ำหนัก (Gravimetric Analysis) และการหาปริมาณโดยปริมาตรวิเคราะห์ (Volumetric Analysis) สำหรับการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ ใช้ได้กับการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุไม่กี่ตัว โดยปกติจะใช้กับการไทเทรตไอออนพวกเฮโลเจน (Halogens) และไซยาไนด์ (thiocyanate) ด้วยไอออนเงิน เหตุผลที่การวิเคราะห์แบบนี้ใช้ได้ในการวิเคราะห์ธาตุเพียงไม่กี่ตัว คือ

1. เลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้ มีตะกอนอีกหลายชนิดที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมที่จะทำการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการไทเทรตแต่ไม่สามารถทำได้เพราะหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้

2. ในการไทเทรตสารละลายที่เจือจางพบว่าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาช้ามากจนไม่เหมาะสมในการไทเทรต

3. ในการไทเทรตทุกชนิดที่บริเวณใกล้ถึงจุดสมมูลไอออนที่ถูกไทเทรตจะมีความเข้มข้นน้อยมากทำให้การตกตะกอนเกิดได้ช้ามากจนเป็นเหตุให้ผลที่ได้มีความผิดพลาด

4. บางปฏิกิริยาอาจเกิดการตกตะกอนร่วม (coprecipitation) ทำให้ส่วนประกอบของตะกอนไม่แน่นอน เป็นเหตุให้ทำการคำนวณผลไม่ได้

จากเหตุผลที่กล่าวมาจึงพบว่า มีตะกอนหลายชนิดสามารถวิเคราะห์หาปริมาณโดยน้ำหนัก แต่ไม่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีการไทเทรตได้ เช่น สังกะสี, นิกเกิล, โคบอลต์, แมงกานีส, อะลูมิเนียม, เหล็ก, โครเมียม, ตะกั่ว, ทองแดง, บิสมัท และแคดเมียม ไอออนเหล่านี้สามารถตกตะกอนกับไฮดรอกไซด์ไอออนได้ตะกอนที่ละลายน้ำยาก ดังนั้นน้ำที่จะทำการวิเคราะห์โดยทำการไทเทรตสารละลายของไอออนเหล่านี้ ด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ แต่ปรากฏว่าทำไม่ได้เพราะโลหะไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถดูดซับไฮดรอกไซด์ไอออนไว้ที่ผิวของมันได้ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่เป็นสัดส่วนที่แน่นอน การวิเคราะห์โดยการไทเทรตแบบตกตะกอนนี้ใช้ได้กับตะกอนของเกลือ

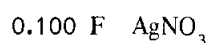
เงิน เพราะสามารถหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ และมีวิธีการแก้ไขข้อผิดพลาดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในการไทเทรตดังจะได้กล่าวรายละเอียดต่อไป

เคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการตกตะกอน

(Titration curves for precipitation reactions)

เคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการตกตะกอนมีวิธีการสร้างแบบเดียวกับการไทเทรตกรด-เบส โดยใช้ปริมาตรของไทแทรนต์ (Ag^+) เป็นแกน x และ p-ฟังก์ชัน⁽¹⁾ ของ $[\text{Ag}^+]$ หรือ $[\text{X}^-]$ ⁽²⁾ (pAg หรือ pX) เป็นแกน y จากกราฟที่สร้างได้จะมีประโยชน์อย่างมากในการศึกษาถึงคุณสมบัติของอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตว่าควรจะเป็นอย่างไร และศึกษาถึงจุดสมมูลของการไทเทรต ตัวอย่างต่อไปนี้เป็น การแสดงวิธีการคำนวณเพื่อสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต

ตัวอย่างที่ 11.1 จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F NaCl ด้วย



$$K_{\text{sp}} \text{ ของ } \text{AgCl} = 1.82 \times 10^{-20} \text{ mole}^2/\text{dm}^2 \text{ ที่ } 25^\circ \text{C}$$

วิธีทำ

ที่จุดเริ่มต้น เมื่อยังไม่เติม AgNO_3 ในสารละลายมีแต่สารละลายของ NaCl เข้มข้น 0.100 F

$$\therefore [\text{Cl}^-] = 0.100 \text{ F}$$

$$\text{pCl} = 1$$

ณ จุดนี้ไม่มี Ag^+ อยู่ในสารละลาย จึงไม่สามารถคำนวณ pAg ได้

(1) p-ฟังก์ชันของไอออน $[\text{M}]$ หมายถึง $-\log[\text{M}]$ เขียนสัญลักษณ์เป็น pM

(2) X^- ใช้แทนพวกเฮไลด์ไอออน เช่น I^- , Br^- , Cl^- เป็นต้น

เมื่อเติม $\text{AgNO}_3 = 10.00$ ลบ.ซม.

คลอไรด์จะมีเหลืออยู่ในสารละลายเพราะเติม Ag^+ ไม่ถึงจุดสมมูลคลอไรด์ที่มีอยู่ในสารละลายทั้งหมดจะมีค่าเท่ากับคลอไรด์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาไปกับ Ag^+ รวมกับคลอไรด์ที่เกิดจากการแตกตัวของตะกอน AgCl ที่เกิดขึ้นซึ่งคลอไรด์ส่วนหลังนี้จะมีค่าเท่ากับ $[\text{Ag}^+]$ ที่มีอยู่ในสารละลาย

$$[\text{Cl}^-] = \frac{50.00 \times 0.100 - 10.00 \times 0.100}{60.00} + [\text{Ag}^+] \quad (1)$$

คลอไรด์ที่มีอยู่ทั้งหมดในสารละลายเมื่อคูณกับ $[\text{Ag}^+]$ ที่มีอยู่ในสารละลายจะมีค่าเท่ากับค่า K_{sp}

$$\therefore [\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} \quad \dots \dots (2)$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{4.00 + K_{sp}}{60.00 + [\text{Cl}^-]} \quad (3)$$

เนื่องจากการไทเทรตยังไม่ใกล้ถึงจุดสมมูล ปริมาณคลอไรด์ที่เหลืออยู่จะมีมากกว่า $[\text{Ag}^+]$ ที่ได้จากการแตกตัวของ AgCl อยู่มาก ดังนั้นเทอม $\frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]}$ จึงตัดทิ้งได้

$$[\text{Cl}^-] = \frac{4.00}{60.00} = 6.7 \times 10^{-2} \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

แทนค่า $[\text{Cl}^-]$ ลงใน (2)

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{6.7 \times 10^{-2}} = 2.7 \times 10^{-9} \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

$$p\text{Cl} = 1.17$$

$$p\text{Ag} = 8.57$$

เมื่อเติม $\text{AgNO}_3 = 49.95$ ลบ.ซม.

ในบริเวณที่ใกล้ถึงจุดสมมูลจะตัด $[\text{Ag}^+]$ ทิ้งไม่ได้

$$\therefore [\text{Cl}^-] = \frac{50.00 \times 0.100 - 49.95 \times 0.100}{99.95} + [\text{Ag}^+]$$

$$= 5.0 \times 10^{-5} + K_{sp}/[\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Cl}^-]^2 - 5.0 \times 10^{-5} [\text{Cl}^-] - 1.82 \times 10^{-10} = 0$$

$$[\text{Cl}^-] = 5.35 \times 10^{-5}$$

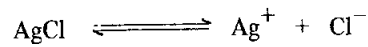
$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{5.35 \times 10^{-5}}$$

$$= 3.40 \times 10^{-6}$$

$$p\text{Cl} = 4.21$$

$$p\text{Ag} = 5.47$$

ที่จุดสมมูล เมื่อเติม $\text{AgNO}_3 = 50.00$ ลบ.ซม. ในสารละลายจะมีแต่สารประกอบ AgCl เท่านั้น



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

ที่จุดสมมูล $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$

$$\therefore [\text{Ag}^+]^2 = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}}$$

$$= 1.35 \times 10^{-5}$$

$$p\text{Ag} = p\text{Cl} = 4.48$$

เมื่อเติม $\text{AgNO}_3 = 52.50$ ลบ.ซม.

ในสารละลายจะมี $[\text{Ag}^+]$ มากเกินพอ และ $[\text{Ag}^+]$ ยังได้มาจากการแตกตัวของตะกอน AgCl ด้วยซึ่งเท่ากับคลอไรด์ แต่ส่วนนี้จะน้อยกว่าส่วนแรกอยู่มาก

$$[\text{Ag}^+] = \frac{52.50 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.1000}{102.5} + [\text{Cl}^-]$$

$[\text{Cl}^-]$ น้อยมากสามารถตัดทิ้งได้

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.25}{102.5} = 2.4 \times 10^{-3}$$

$$p\text{Ag} = 2.62$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{2.4 \times 10^{-3}}$$

$$= 7.6 \times 10^{-8}$$

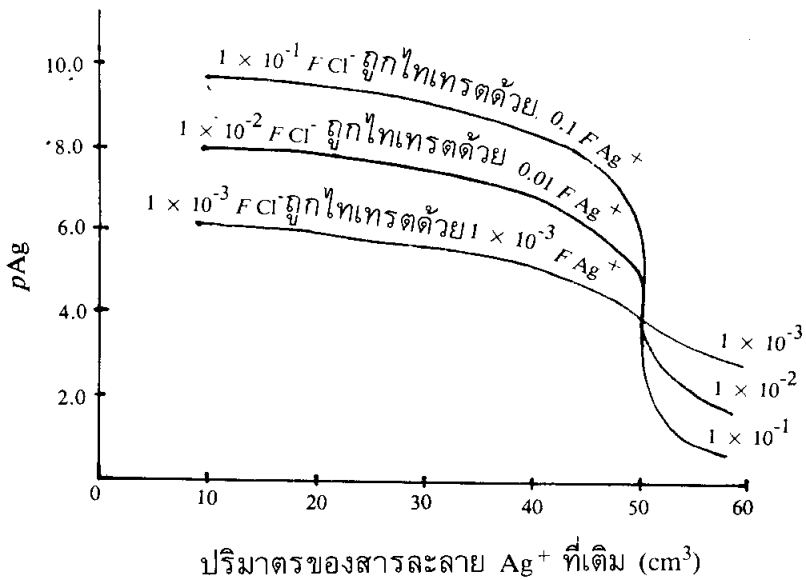
$$p\text{Cl} = 1.12$$

โดยวิธีกรคำนวณตามตัวอย่างที่กล่าวมาหลาย ๆ จุดจะได้ผลดังตารางที่ 11.1 และเมื่อนำไปสร้างกราฟจะได้ดังแสดงในรูปที่ 11.1

ตารางที่ 11.1 p-ฟังก์ชันของการไทเทรต Cl^- ด้วย Ag^+

ปริมาตร AgNO_3 (cm^3)	50.0 cm^3 ของ 0.1 F Cl^- ถูกไทเทรตด้วย 0.1 F AgNO_3	50.0 cm^3 ของ 0.01 F Cl^- ถูกไทเทรตด้วย 0.01 F AgNO_3	50.0 cm^3 ของ 0.001 F Cl^- ถูกไทเทรตด้วย 0.001 F AgNO_3			
	pAg	pCl	pAg	pCl	pAg	pCl
0	—	1.00	—	2.00	—	3.00
10	8.57	1.17	7.57	2.17	6.57	3.17
20	8.37	1.37	7.37	2.37	6.37	3.37
30	8.14	1.60	7.14	2.60	6.14	3.60
40	7.79	1.95	6.79	2.95	5.79	3.95
45	7.46	2.28	6.46	3.28	5.50 ^a	4.24
47.5	7.15	2.59	6.15	3.50	5.27 ^a	4.47
49.0	6.76	2.98	5.78 ^a	3.96	5.05 ^a	4.69
49.9	5.74	4.00	5.05 ^a	4.69	4.88 ^a	4.86
50.0	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87
50.1	4.00	5.74	4.69	5.05 ^a	4.86	4.88 ^a
51	3.00	6.78	4.20	5.54 ^a	4.64	5.10 ^a
52.5	2.62	7.12	3.62	6.12	4.48	5.26 ^a
55.0	2.32	7.42	3.32	6.42	4.20	5.54 ^a

@ ค่าที่คำนวณได้จากการใช้สมการควอเทรติก



รูปที่ 11.1 เควอร์ฟตามทฤษฎีของการไทเทรต Cl^- ด้วย Ag^+

ตัวอย่างที่ 11.2 จงสร้างกราฟของการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.00500 F NaBr ด้วย 0.01000 F AgNO₃ $K_{sp} \text{ AgBr} = 5.2 \times 10^{-13}$

ที่จุดเริ่มต้น

$$\begin{aligned} [\text{Br}^-] &= 0.00500 \text{ F} \\ \text{pBr} &= -\log 0.00500 \\ &= 2.30 \end{aligned}$$

pAg ไม่สามารถคำนวณค่าได้เพราะว่าในขณะที่เริ่มต้นการไทเทรตยังไม่มีสารเติมสารละลาย AgNO₃ ลงไป

เมื่อเติม AgNO₃ = 5.00 ลบ.ซม.

$$[\text{Br}^-] = \frac{50.00 \times 0.00500 - 5.00 \times 0.01000}{50.00 + 5.00} + [\text{Ag}^+]$$

[Ag⁺] น้อยมากตัดทิ้งได้

$$[\text{Br}^-] = 3.64 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \text{pBr} = 2.439 = 2.44$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = K_{sp}$$

$$\text{pAg} + \text{pBr} = \text{p}K_{sp}$$

$$\text{pAg} = \text{p}K_{sp} - \text{pBr}$$

$$= 12.28 - 2.44$$

$$= 9.84$$

เมื่อเติม AgNO₃ ถึงจุดสมมูลพอดี (เติม AgNO₃ = 25.00 ลบ.ซม.)

ที่จุดสมมูล

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = \sqrt{5.2 \times 10^{-13}}$$

$$= 7.21 \times 10^{-7}$$

$$\text{pAg} = \text{pBr} = 6.14$$

เมื่อเติม $\text{AgNO}_3 = 25.10$ ลบ.ซม.

$$[\text{Ag}^+] = \frac{25.10 \times 0.0100 - 50.00 \times 0.00500}{75.10} + [\text{Br}^-]$$

$[\text{Br}^-]$ น้อยมากตัดทิ้งได้

$$\therefore [\text{Ag}^+] = 1.33 \times 10^{-5}$$

$$\text{pAg} = 4.88$$

$$\text{pBr} = 12.28 - 4.88$$

$$= 7.40$$

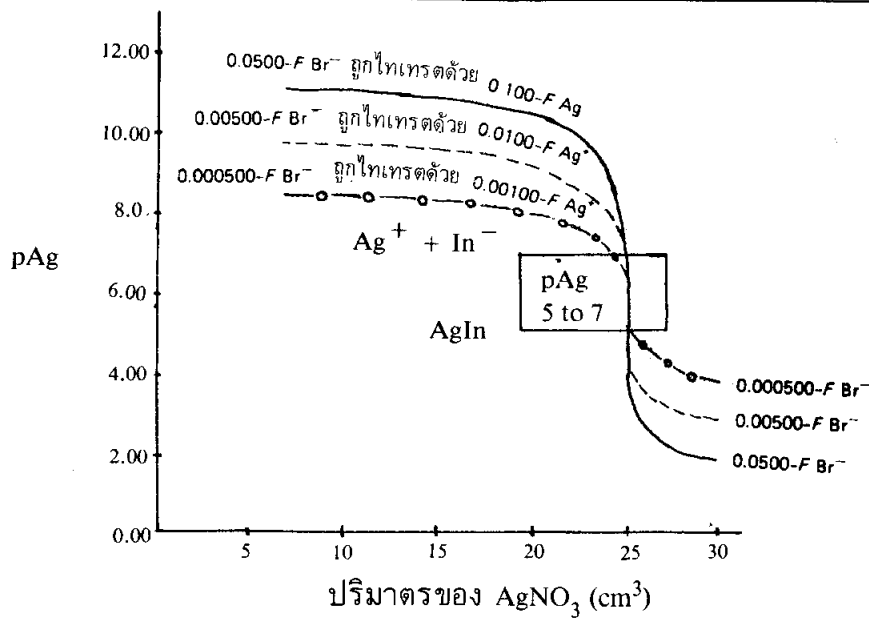
โดยวิธีการคำนวณดังตัวอย่างที่กล่าวมาจะได้ข้อมูล ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนของไทเทรนต์กับ pAg หรือ pBr ดังตารางที่ 11.2 และเมื่อสร้างกราฟจะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 11.2

ตารางที่ 11.2 การเปลี่ยนแปลง pAg และ pBr ขณะไทเทรต Br^- ด้วย Ag^+ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ปริมาตร AgNO_3 (cm ³)	50.0 cm ³ ของ 0.0500 F Br^- ถูกไทเทรต ด้วย 0.100 F AgNO_3	50.0 cm ³ ของ 0.00500 F Br^- ถูกไทเทรต ด้วย 0.0100 F AgNO_3	50.0 cm ³ ของ 0.000500 F Br^- ถูกไทเทรต ด้วย 0.00100 F AgNO_3			
	pAg	pBr	pAg	pBr	pAg	pBr
0.00		1.30		2.30		3.30
10.00	10.68	1.60	9.68	2.60	8.68	3.60
20.00	10.13	2.15	9.13	3.15	8.13	4.15
23.00	9.72	2.56	8.72	3.56	7.72	4.56
24.90	8.41	3.87	7.41	4.87	6.50	5.78 ^a
24.95	8.10	4.18	7.10	5.18	6.33	5.95 ^a
25.00	6.14	6.14	6.14	6.14	6.14	6.14
25.05	4.18	8.10	5.18	7.10	5.95	6.33 ^b
25.10	3.88	8.40	4.88	7.40	5.78	6.50 ^a
27.00	2.58	9.70	3.58	8.70	4.58	7.70
30.00	2.20	10.08	3.20	9.08	4.20	8.08

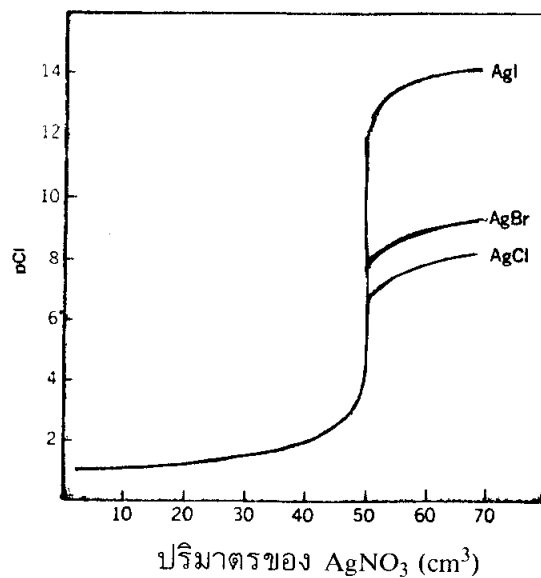
a จำนวนโดยประมาณค่า $[\text{Ag}^+]$ น้อยมากตัดทิ้งได้

b จำนวนโดยประมาณค่า $[\text{Br}^-]$ น้อยมากตัดทิ้งได้



รูปที่ 11.2 เคอร์ฟของการไทเทรต Br⁻ ด้วย Ag⁺ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

จากกราฟที่ได้ในรูปที่ 11.1 และ 11.2 เป็นการพลอตระหว่างปริมาณของ AgNO₃ ที่เติมกับ pAg ในการสร้างเคอร์ฟอาจใช้ pCl แทน pAg ก็ได้ลักษณะเคอร์ฟที่ได้จะเหมือนกัน แต่กลับทิศทางการหาจุดสมมูลจากเคอร์ฟจะได้ที่จุดเดียวกัน รูปที่ 11.3 คือกราฟที่ได้จากการไทเทรต 0.1 M NaCl, NaBr และ NaI จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.1 M AgNO₃



รูปที่ 11.3 เคอร์ฟของการไทเทรต NaCl, NaBr และ NaI จำนวน 50 ลบ.ซม. เข้มข้น 0.1 M ด้วย 0.1 M AgNO₃

องค์ประกอบที่มีผลต่อเคอร์ฟของการไทเทรต

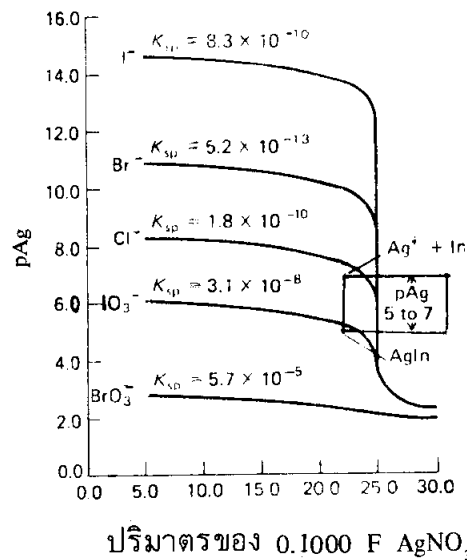
(Factor effecting titration curves)

องค์ประกอบที่สำคัญที่มีผลต่อเคอร์ฟมีดังนี้คือ

1) ความเข้มข้นของสารละลาย (Reagent concentration) จากรูปที่ 11.1 และ 11.2 แสดงให้เห็นว่า ถ้าสารละลายเจือจางจะมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg ที่จุดสมมูลแคบกว่า สารละลายที่เข้มข้น เมื่อพิจารณาจากตารางที่ 11.1 และ 11.2 จะชี้ให้เห็นว่าไม่ว่าความเข้มข้นจะลดลงอย่างไรก็ตาม ผลบวกของ $pAg + pCl$ และ $pAg + pBr$ จะคงที่เสมอ และมีค่าเท่ากับ pK_{sp} และที่จุดสมมูลของการไทเทรตทุกคู่จะมี $pAg = pCl$ และ $pAg = pBr$

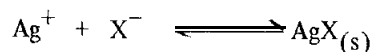
2) ความสมบูรณ์ของปฏิกิริยา (Completeness of reaction)

ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการไทเทรตเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์คือมีค่าคงที่ของสมดุลสูง หรือ การละลายของตะกอนที่เกิดขึ้นต่ำลักษณะของเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตจะชัดเจน คือ มีช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg ที่จุดสมมูลกว้าง ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์หรือตะกอนมีการละลายสูง กราฟที่ได้จะมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg แคบดังแสดงในรูปที่ 11.3 และ 11.4 จะเห็นได้ว่าช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg ของ AgI มีค่ามากกว่า AgBr และมากกว่า AgCl ทั้งนี้เป็นเพราะว่า AgI มีการละลายน้อยกว่า AgBr และ AgCl นั้นเอง



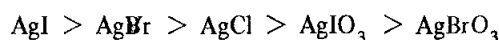
รูปที่ 11.4 ผลของความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาที่มีต่อเคอร์ฟของการไทเทรต แต่ละเคอร์ฟคือการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 F ของแอนไอออนด้วย 0.1000 F $AgNO_3$

ความสมบรูณ์ของปฏิกิริยาของการไทเทรตแสดงได้ในทอมค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยา (equilibrium constant, K_t)



$$K_t = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{X}^-]} = \frac{1}{K_{sp}}$$

ค่า K_t จะเป็นส่วนกลับของค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp}) ปฏิกิริยาของการไทเทรตที่มีค่า K_t สูง แสดงว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นไม่สมบรูณ์ เช่น ปฏิกิริยาของการเกิด AgI มีค่า $K_t = 1 \times 10^{16}$, AgBr = 2×10^{12} และ AgCl = 1×10^{10} เป็นต้น ดังนั้นความสมบรูณ์ของปฏิกิริยาสรุปได้ดังนี้

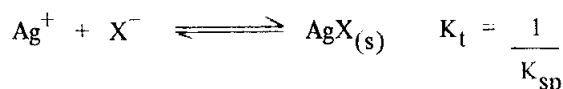


เราสามารถคำนวณหาว่าความสมบรูณ์ของปฏิกิริยา (K_t) ควรมีค่าเท่ากับเท่าไร จึงจะทำให้มีการเปลี่ยนแปลง $p\text{Ag}$ หรือ $p\text{X}$ ที่จุดสมมูลได้ 2 หน่วย หรือที่หน่วยก็ได้ตามที่ต้องการ

ตัวอย่างที่ 11.3 สารละลาย 0.10 M NaX จำนวน 50 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตด้วย 50 ลบ.ซม. ของ 0.10 M AgNO₃ จงคำนวณหาค่า K_t และค่า K_{sp} ของ AgX ที่ทำให้เมื่อเติม AgNO₃ 49.95 ลบ.ซม. แล้วปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้สมบรูณ์ และมีการเปลี่ยนแปลง $p\text{X}$ ($\Delta p\text{X}$) ไป 2 หน่วย เมื่อเติม AgNO₃ เกินจุดสมมูลไป 2-3 หยด (0.05 ลบ.ซม.)

วิธีทำ

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



ก่อนถึงจุดสมมูลเมื่อเติม AgNO₃ เท่ากับ 49.95 ลบ.ซม. แสดงว่ามีความเข้มข้นของ X⁻ เหลือเท่ากับ

$$[\text{X}^-] = \frac{50 \times 0.1 - 49.95 \times 0.1}{99.95}$$

$$\approx 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$p\text{X} = 4.30$$

ถ้า $p\text{X}$ มีค่าเท่ากับ 2.00 แสดงว่า $p\text{X}$ เมื่อเติม AgNO₃ เกินไป 2-3 หยด จะมีค่า

เท่ากับ

$$4.30 + 2.00 = 6.30$$

$$pX = 6.30$$

$$[X^-] = 5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

ความเข้มข้นของ $[Ag^+]$ ที่เติมเกินมา ณ. จุดนี้คือ

$$[Ag^+ I] = \frac{0.05 \times 0.10}{100.05} \approx 5 \times 10^{-5}$$

$$K_t = \frac{1}{[Ag^+][X^-]}$$

$$= \frac{1}{(5 \times 10^{-5})(5 \times 10^{-7})}$$

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

$$K_{sp} = \frac{I}{4 \times 10^{10}} = 2.5 \times 10^{-11}$$

ให้นักศึกษาลองทดสอบการคำนวณในลักษณะเดียวกันแต่ให้มีการเปลี่ยนแปลง pX (ΔpX) เท่ากับ 1.00 คำตอบที่ได้คือ $K_t = 4 \times 10^9$

เคอร์ฟของการไทเทรตสารละลายผสม

(Titration curves for mixture)

วิธีการไทเทรตได้ปรับปรุงจนสามารถนำมาใช้กับสารละลายที่เกิดตะกอนที่มีการละลายต่าง ๆ กันกับไทเทรนต์ได้ ตัวอย่างการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของสารละลายผสมระหว่าง 0.0800 F ไอโอไดด์ไอออน กับ 0.1000 F คลอไรด์ไอออน (Cl^-) ด้วย 0.2000 F $AgNO_3$

เพราะว่าเงินไอโอไดด์มีการละลายน้อยกว่าเงินคลอไรด์ ดังนั้น AgI จะตกตะกอนก่อน ซึ่งสามารถคำนวณได้ว่าเมื่อคลอไรด์เริ่มตกตะกอนนั้น ความเข้มข้นของไอโอไดด์ที่ไม่ตกตะกอนมีเหลืออยู่เท่าไร

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าผลคูณของการละลายของตะกอนทั้งสอง

$$\frac{K_{sp}^{AgI}}{K_{sp}^{AgCl}} = \frac{[Ag^+][I^-]}{[Ag^+][Cl^-]} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.82 \times 10^{-10}} = 4.56 \times 10^{-7}$$

$$[I^-] = 4.56 \times 10^{-7} [Cl^-]$$

ก่อนที่คลอไรด์จะเริ่มตกตะกอนพบว่าจะต้องมีความเข้มข้นของ $[I^-]$ เหลืออยู่เป็น $4.56 \times 10^{-7} [Cl^-]$ ซึ่งสามารถหาความเข้มข้นของคลอไรด์ตอนที่เริ่มตกตะกอนได้ดังนี้ เมื่อปฏิกิริยาถึงจุดสมมูลของไอโอดีน $[I^-]$ จะต้องเติมไทเทรนต์ไปแล้ว 20.0 ลบ.ซม. ดังนั้น ความเข้มข้นของคลอไรด์เริ่มต้นจะถูกทำให้เจือจางลง

$$C_{Cl^-} = [Cl^-] = \frac{50.00 \times 0.1000}{70.00} = 0.0714$$

$$\begin{aligned} \therefore [I^-] \text{ ที่เหลืออยู่} &= 4.56 \times 10^{-7} \times 0.0714 \\ &= 3.26 \times 10^{-8} \text{ โมลต่อลบ.ดม.} \end{aligned}$$

เปอร์เซ็นต์ของไอโอดีน ที่ไม่ตกตะกอนสามารถคำนวณได้ ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{no. mmole. } I^- \text{ เริ่มต้น} &= 50.00 \times 0.0800 \\ &= 4.00 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% I^- \text{ ที่ไม่ตกตะกอน} &= \frac{3.26 \times 10^{-8} \times 70.00 \times 100}{4.00} \\ &= 5.7 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

จะเห็นได้ว่าเมื่อคลอไรด์ $[Cl^-]$ เริ่มตกตะกอนจะมีไอโอดีน $[I^-]$ เหลืออยู่เพียง $5.7 \times 10^{-5} \%$ ซึ่งน้อยมากจนแสดงได้ว่าที่จุดสมมูลของไอโอดีน $[I^-]$ จะไม่มีเงินคลอไรด์ ($AgCl$) ตกตะกอนลงมาด้วย ดังรูปกราฟแสดงในรูปที่ 11.5 เมื่อคลอไรด์ $[Cl^-]$ ถูกไทเทรต pAg ก็จะค่อย ๆ เปลี่ยนแปลงจนถึงสมมูล pAg ก็จะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว การคำนวณ pAg สามารถคำนวณได้จากค่า K_{sp} ของเงินคลอไรด์ ($AgCl$) เพียงอย่างเดียวไม่ต้องนำ K_{sp} ของ AgI มาเกี่ยวข้อง

$$\begin{aligned} \text{เมื่อคลอไรด์เริ่มถูกไทเทรต } [Cl^-] &= 0.0714 \\ [Ag^+] &= \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0714} = 2.55 \times 10^{-9} \\ pAg &= -\log 2.55 \times 10^{-9} \\ &= 8.59 \end{aligned}$$

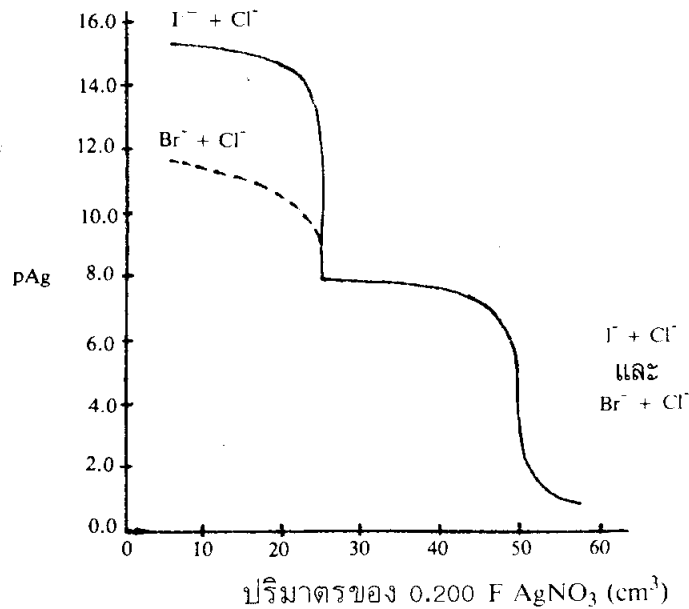
เมื่อเติม $AgNO_3$ ไปเป็นจำนวน 25.00 ลบ.ซม.

$$C_{Cl^-} \cong [Cl^-] = \frac{(50.00 \times 0.1000 + 50.00 \times 0.0800) - 25.00 \times 0.200}{75.00}$$

$$[Cl^-] = 0.0533$$

$$[Ag^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0533} = 3.41 \times 10^{-9}$$

$$pAg = 8.47$$



รูปที่ 11.5 การไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของสารผสม $I^- + Cl^-$ และ $Br^- + Cl^-$ ด้วย $AgNO_3$

จากรูปที่ 11.5 แสดงให้เห็นว่าในกรณีที่เป็นสารผสมที่มีค่าผลคูณของการละลาย K_{sp} ต่างกัน สารที่มีผลคูณของการละลายต่ำกว่าจะตกตะกอนก่อน และในการไทเทรตจะสามารถแสดงจุดสมมูลได้ทั้งสองจุดถ้าค่าผลคูณของการละลายแตกต่างกันมาก ๆ สำหรับสารผสมของ Br^- กับ Cl^- จะได้ pAg ต่ำกว่าของสารผสม I^- กับ Cl^- ในช่วงแรกเพราะว่า $AgBr$ มีการละลายสูงกว่า AgI

อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอน

การเลือกใช้อินดิเคเตอร์ในการไทเทรตเป็นสิ่งจำเป็นมาก อินดิเคเตอร์ควรเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดที่จุดยุติ (end point) เช่นสารประกอบ A ถูกไทเทรตด้วย B โดยมีอินดิเคเตอร์คือ In เมื่อ A ถูกไทเทรตจนหมดแล้วอินดิเคเตอร์ In สามารถทำปฏิกิริยากับ B ทันที และเกิดการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัด



In และ InB ควรมีความแตกต่างกันที่ปรากฏอย่างเห็นได้ชัด ปริมาณของ InB ที่เกิดขึ้นจนสังเกตเห็นได้จะต้องมีปริมาณน้อยมาก และ InB ควรเกิดขึ้นในช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง pA หรือ pB อย่างรวดเร็ว

พิจารณาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรต 3 แบบ ของการไทเทรต ที่แสดงในตารางและรูปที่ 11.2 พบว่าควรใช้อินดิเคเตอร์ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงได้ที่ pAg มีค่าระหว่าง 7 ถึง 5 ซึ่งตรงกับช่วงจุดสมมูลที่อยู่ในช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg ระหว่าง 7 ถึง 5 ด้วย แต่ละแบบของการไทเทรตนั้นต้องการปริมาตรของไทแทรนด์ต่างกัน สำหรับช่วงที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง pAg จาก 7 ถึง 5 จากตารางที่ 11.2 คอลัมน์ที่ 2 ซึ่งให้เห็นว่าระหว่าง 24.95 และ 25.05 ลบ.ซม. ของ 0.1 F AgNO₃ (0.10 ลบ.ซม.) ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง pAg จาก 7 ถึง 5 ซึ่งต่างจากการใช้ 0.001 F AgNO₃ พบว่าใช้ AgNO₃ ระหว่าง 24.5 ลบ.ซม. ถึง 25.8 ลบ.ซม. (1.3 ลบ.ซม.) และ 0.01 F AgNO₃ ใช้น้อยกว่า 0.2 ลบ.ซม. จะเห็นได้ว่าเมื่อลดความเข้มข้นลงความผิดพลาดของการไทเทรตจะมีมากขึ้น

เมื่อพิจารณาอินดิเคเตอร์ชนิดเดิมที่ให้ผลในช่วง pAg = 7 ถึง 5 กับการไทเทรต ที่แสดงในรูปที่ 11.4 จะเห็นได้ว่าไอโอเดทไอออน และโบรมेटไอออนไม่สามารถใช้อินดิเคเตอร์นี้ได้ แต่ในกรณีของโบรมัด และไอโอไดด์ จะใช้ได้ดีจะเกิด AgIn เมื่อถึงจุดสมมูล เมื่อพิจารณาให้ละเอียดจากรูปที่ 11.4 พบว่าที่ pAg = 7 จะอยู่ก่อนถึงจุดสมมูลของโบรมัด แต่อยู่เลยจุดสมมูลของไอโอไดด์ ซึ่งแสดงว่าไอโอไดด์ต้องการ Ag⁺ มากเกินพอเล็กน้อยจึงจะเกิด AgIn ได้ แต่ส่วนเกินจะประมาณ 0.1 ลบ.ซม. ซึ่งน้อยมากจะไม่ทำให้การไทเทรตผิดพลาด

พิจารณาการไทเทรตคลอไรด์, AgIn เกิดขึ้นก่อนจุดสมมูลประมาณ 1 ลบ.ซม. การใช้อินดิเคเตอร์ตัวนี้จะไม่เหมาะสม ควรเลือกอินดิเคเตอร์ที่เกิดตะกอนเมื่อมี pAg = 4 ถึง 6 ไม่มีอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตไอโอเดต และโบรมेटเพราะว่าการเปลี่ยนแปลง pAg ที่จุดสมมูลแคบมาก

อินดิเคเตอร์ที่ใช้สำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอนกรณีที่ใช้ Ag⁺ เป็นไทแทรนด์มีดังนี้คือ

1) การเกิดตะกอนครั้งที่สอง (The formation of a second precipitate) วิธีนี้เรียกว่าวิธีมอร์ (Mohr method) จะเกิดตะกอนครั้งที่สองที่ให้สีต่างจากตะกอนที่เกิดจากการไทเทรตที่จุดยุติ วิธีนี้ส่วนใหญ่นำมาใช้ในการหาปริมาณของคลอไรด์ และโบรไมด์โดยไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานเงินไนเตรต อินดิเคเตอร์ที่ใช้คือโครเมตไอออน ที่จุดยุติจะปรากฏสีแดงอิฐของ Ag_2CrO_4 ตะกอนของเงินโครเมตมีการละลายดีกว่าตะกอนเงินเฮไลด์ จะไม่มีเงินโครเมตเกิดขึ้นในการไทเทรตจนกว่าเงินเฮไลด์ตกตะกอนหมด ซึ่งสามารถคำนวณปริมาณของโครเมตที่ต้องใช้เพื่อทำให้เกิดเงินโครเมตที่จุดสมมูลพอดีได้ ตัวอย่างเช่น ในการไทเทรตที่ใช้ไทแทรนต์ประมาณ 25 ลบ.ซม. ถ้าเกิดความไม่แน่นอนในการไทเทรตเท่ากับ ± 1 ppt ประมาณ ± 0.025 ลบ.ซม. ในการไทเทรต 0.100 F Cl^- ด้วย 0.100 F Ag^+ เมื่อเติม Ag^+ จำนวน 24.975 ลบ.ซม. จะมี Ag^+ อยู่ในสารละลาย 4.78×10^{-6} M และถ้าเติม Ag^+ จำนวน 25.025 ลบ.ซม. จะมี Ag^+ อยู่ในสารละลาย 3.81×10^{-5} M (วิธีการคำนวณเหมือนกับที่แสดงในหน้า 427) จึงคำนวณหาว่าโครเมตไอออนควรมีช่วงของความเข้มข้นเท่าใด จึงจะสามารถเกิดตะกอน Ag_2CrO_4 ในช่วง ± 0.025 ลบ.ซม. จากจุดสมมูลได้

ตะกอน Ag_2CrO_4 ปรากฏขึ้นเมื่อเติม $\text{Ag}^+ = 24.975$ ลบ.ซม. ควรมีโครเมตเข้มข้นดังนี้

$$[\text{CrO}_4^{2-}][\text{Ag}^+]^2 \gg K_{sp} \quad (1.3)$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}^+]^2} \geq \frac{1.1 \times 10^{-12}}{[4.78 \times 10^{-6}]^2}$$

$$= 0.048 \cong 0.050$$

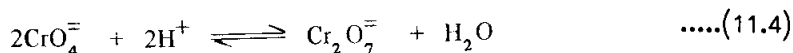
เมื่อเติม Ag^+ 25.025 ลบ.ซม. ควรมีโครเมตเข้มข้นดังนี้

$$[\text{CrO}_4^{2-}] \geq \frac{1.1 \times 10^{-12}}{(3.81 \times 10^{-5})^2} = 7.6 \times 10^{-4}$$

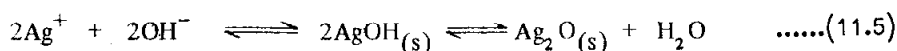
$$\cong 0.0008$$

จากการคำนวณชี้ให้เห็นว่าความเข้มข้นของ $[\text{CrO}_4^{2-}]$ ที่ต้องการในการไทเทรต โดยให้ผลถูกต้อง และมีความไม่แน่นอนเพียง ± 1 ppt เท่านั้น ควรมีความเข้มข้นในช่วง 0.0008 ถึง 0.05 M แต่ในทางปฏิบัติความเข้มข้นของโครเมตไอออนที่มากกว่า 0.005 M จะทำให้สีของมันบ่งสีของตะกอนที่เกิดขึ้นทำให้สังเกตสีที่จุดยุติได้ยาก ดังนั้น

ความเข้มข้นของโครเมตไอออนที่ใช้ควรต่ำกว่า 0.005 M แต่เนื่องจากจำนวนของเงินโครเมตที่สามารถมองเห็นได้ด้วยสายตาจะมากกว่าที่คำนวณ ดังนั้นจึงต้องเติม Ag^+ มากขึ้นเพื่อให้เกิดตะกอน Ag_2CrO_4 ปริมาณมากพอที่จะเห็นได้ ในการทดลองพบว่าจะต้องเติม 0.1 F $AgNO_3$ ลงไปอีกประมาณ 0.05 ลบ.ซม. จากจุดสมมูล ดังนั้นในการที่จะทำให้การทดลองได้ผลถูกต้องจะต้องทำ อินดิเคเตอร์แบบลค์ด้วย ซึ่งทำโดยการใช้สารละลายแขวนลอยของแคลเซียมคาร์บอเนต ที่ปราศจากคลอไรด์ปริมาณเท่ากับสารละลายตัวอย่างที่ถูกไทเทรตนั้น และเติมอินดิเคเตอร์จำนวนเท่ากัน การไทเทรตแบบลค์ จะทำให้เกิดสีของ Ag_2CrO_4 ซึ่งจะใช้เป็นสีมาตรฐานเทียบกับการไทเทรตสารตัวอย่าง สีของสารละลายทั้งสองจะต้องเหมือนกัน หักปริมาณของ $AgNO_3$ ที่ใช้สำหรับอินดิเคเตอร์แบบลค์ ออกจากการไทเทรตของสารตัวอย่าง ก็จะได้ปริมาณของ $AgNO_3$ ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับคลอไรด์จริง ๆ วิธีการแก้ไขอีกวิธีหนึ่งคือ การใช้วิธีของมอร์ห์ ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของ $AgNO_3$ ด้วยสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ NaCl วิธีนี้ข้อผิดพลาดจะหักลบกันได้พอดี ในวิธีการไทเทรตของมอร์ห์ สารละลายที่ใช้ไม่ควรเป็นกรดมากเกินไป เพราะจะทำให้เกิดปฏิกิริยา

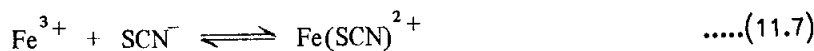
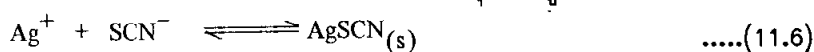


ซึ่งทำให้เกิด $Ag_2Cr_2O_7$ ที่ละลายได้ดีกว่า Ag_2CrO_4 ทำให้การทดลองผิดพลาดต้องใช้ Ag^+ มากขึ้น และสารละลายไม่ควรเป็นเบสมากเกินไปด้วยเพราะจะทำให้เกิดเงินไฮดรอกไซด์



ดังนั้นวิธีการของมอร์ห์ ควรใช้กับสารละลายที่เป็นกลาง (pH 7 ถึง 10) การเติมโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต, แคลเซียมคาร์บอเนต หรือโบแรก จะเป็นตัวทำให้สารละลายมีความเข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออนที่เหมาะสม (เป็นสารละลายบัฟเฟอร์)

2) การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสี (formation of a colored complex) วิธีนี้คือวิธีโวลฮาร์ด (Volhard method) ใช้ไทโอไซยาเนต (SCN^-) เป็นสารละลายมาตรฐานไทเทรตกับเงินไอออน โดยใช้เฟอร์ริกไอออน (Fe^{3+}) เป็นอินดิเคเตอร์จะเกิดสารละลายสีแดงของ $Fe(SCN)^{2+}$ เมื่อเติม SCN^- เกินพอเล็กน้อยที่จุดสมมูล



แดง

การไทเทรตโดยวิธีของโวลฮาร์ด จะได้ผลดีในสารละลายที่เป็นกรด ทั้งนี้เพื่อป้องกันการเกิดเหล็กไฮดรอกไซด์ และยังมีผลทำให้คาร์บอเนต, ออกซาเลต และอาร์ซีเนตไม่รบกวนการตกตะกอน เพราะไอออนเหล่านี้จะเกิดตะกอนกับ Ag^+ ในสารละลายที่เป็นกลาง

ข้อผิดพลาดจากการไทเทรตโดยวิธีนี้มีน้อยมากเพราะ Fe^{3+} จะเกิดปฏิกิริยากับ SCN^- ได้ไวมาก เพื่อหลีกเลี่ยงการเห็นจุดยุติก่อนถึงจุดสมมูล ต้องเขย่าสารละลายแรง ๆ ขณะไทเทรต และต้องไทเทรตจนได้สีของสารละลายคงที่ ทั้งนี้เพราะ $AgSCN$ มีแนวโน้มที่จะดึงดูด Ag^+ ได้มาก จึงทำให้ Ag^+ เกิดปฏิกิริยากับ SCN^- ได้ช้าลง ตัวอย่างที่แสดงต่อไปนี้เป็นวิธีการคำนวณหาความเข้มข้นของอินดิเคเตอร์ที่ควรใช้ในการไทเทรต เพื่อให้การไทเทรตไม่มีความผิดพลาดของการไทเทรตเกิดขึ้น

ตัวอย่างที่ 11.4 จากการทดลองพบว่าความเข้มข้นของ $Fe(SCN)^{2+}$ ที่สามารถมองเห็นสีได้ประมาณ 6.4×10^{-6} M ในการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 F Ag^+ กับ 0.100 F $KSCN$ ควรใช้ความเข้มข้นของ Fe^{3+} เท่าไรจึงจะทำให้ความผิดพลาดของการไทเทรตมีค่าเท่ากับ 0

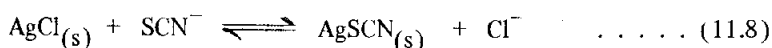
สำหรับการไทเทรตที่มีความผิดพลาดของการไทเทรตเท่ากับ 0 สีของ $Fe(SCN)^{2+}$ ควรเกิดขึ้นเมื่อมีความเข้มข้นของ Ag^+ ที่จุดสมมูลเท่ากับผลบวกของไฮโอไซยาเนตทั้งสองสปีชีส์

$$\begin{aligned}
 [Ag^+] &= [SCN^-] + [Fe(SCN)^{2+}] \\
 &= [SCN^-] + 6.4 \times 10^{-6} \\
 K_{sp} &= \frac{1.1 \times 10^{-12}}{[SCN^-]} = [SCN^-] + 6.4 \times 10^{-6} \\
 [SCN^-]^2 + 6.4 \times 10^{-6} [SCN^-] - 1.1 \times 10^{-12} &= 0 \\
 [SCN^-] &= 1.7 \times 10^{-7} \text{ โมลต่อลบ.ดม.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Fe^{3+} + SCN^- &\rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+} \\
 \text{ค่า } K_f \text{ ของ } Fe(SCN)^{2+} &\text{ คือ } 1.4 \times 10^2 \\
 K_f = 1.4 \times 10^2 &= \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = \frac{6.4 \times 10^{-6}}{[Fe^{3+}](1.7 \times 10^{-7})} \\
 \therefore [Fe^{3+}] &= 0.27 \text{ โมลต่อลบ.ดม.}
 \end{aligned}$$

ปริมาณของ $[\text{Fe}^{3+}]$ ที่ได้จากการคำนวณนี้ โดยทางปฏิบัตินำมาใช้ไม่ได้ผลดีเพราะว่า ความเข้มข้นของ Fe^{3+} เมื่อมากกว่า 0.2 M จะทำให้มีความลำบากในการสังเกตสีที่จุดยุติเพราะสีของ Fe^{3+} เข้มกว่า โดยปกติในการทดลองจะใช้ปริมาณความเข้มข้นของ Fe^{3+} เท่ากับ 0.01 F เนื่องจากความเข้มข้นของ Fe^{3+} ขนาดนี้สามารถทำให้เห็นสีของ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ได้ชัดเจน จากการคำนวณถ้าความผิดพลาดของการไทเทรตที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับ ± 1 ppt แล้วความเข้มข้นของ Fe^{3+} ที่ใช้จะอยู่ระหว่าง 0.002 ถึง 1.6 F ดังนั้น แสดงว่า การใช้ความเข้มข้นของ Fe^{3+} เท่ากับ 0.01 F จะทำให้มีข้อผิดพลาดไม่เกิน 1 ppt ซึ่งน้อยมาก จนแสดงได้ว่าการไทเทรตไม่มีข้อผิดพลาดเกิดขึ้น การไทเทรตจึงไม่จำเป็นต้องทำอินดิเคเตอร์แปลงค์

การนำเอาวิธีของโวลฮาร์ด มาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของคลอไรด์ ไอออน ทำได้โดยทำการไทเทรตย้อนกลับโดยเติมสารละลายมาตรฐาน Ag^+ ให้มากเกินพอแล้วไทเทรต Ag^+ ที่มากเกินพอด้วยสารละลายมาตรฐาน SCN^- (KSCN) เงินคลอไรด์จะต่างจากเงินเฮไลด์ตัวอื่น ๆ ตรงที่ว่ามีการละลายมากกว่าเงินไซโอไซยานาต (AgSCN) เล็กน้อย จึงทำให้ที่ใกล้จุดสมมูลเกิดปฏิกิริยาดังนี้



จึงเป็นเหตุให้เติมไทเทรนต์ SCN^- มากกว่าความเป็นจริง ซึ่งข้อผิดพลาดนี้สามารถคำนวณได้ และขนาดของความผิดพลาดก็จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของอินดิเคเตอร์ด้วย โดยปกติในการทดลองจะใช้อินดิเคเตอร์ Fe^{3+} 40% หรืออิมิตัวประมาณ 1 ถึง 2 ลบ.ซม. ต่อสารละลาย 100 ลบ.ซม. ซึ่งจะต้องใช้ SCN^- ที่เข้มข้น 0.1 F จำนวน 0.01 ลบ.ซม. จึงจะสามารถเห็นสีได้ ดังนั้น SCN^- ควรมีความเข้มข้นเท่ากับ

$$\begin{aligned} \frac{0.1 \times 0.01}{100} &= 10^{-5} \text{ F ที่จุดสมมูล} \\ K &= \frac{K_{sp} \text{AgCl}}{K_{sp} \text{AgSCN}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]} = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} \\ \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} &= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.1 \times 10^{-12}} = 1.65 \times 10^2 \\ [\text{Cl}^-] = K[\text{SCN}^-] &= 1.65 \times 10^2 \times 10^{-5} \\ &= 1.6 \times 10^{-3} \quad \text{โมลต่อลบ.ดม.} \end{aligned}$$

จากการคำนวณแสดงว่าที่จุดสมมูล ถ้าสารละลายมีปริมาตรทั้งหมดเป็น 100 ลบ.ซม. จะมี $[Cl^-]$ เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา (11.8) จำนวน 1.6×10^{-3} โมลต่อลบ.ดม. ซึ่งแสดงว่า SCN^- ที่ถูกใช้ในปฏิกิริยานี้ก็มีค่าเท่ากับ 1.6×10^{-3} โมลต่อลบ.ดม. ด้วย เราสามารถคำนวณหาได้ว่า SCN^- ที่ต้องใช้ไปจำนวน 1.6×10^{-3} โมลต่อลบ.ดม. เป็นที่ลูกบาศก์เซ็นติเมตร ในเมื่อความเข้มข้นของ SCN^- ที่ใช้เดิมมีค่าเท่ากับ 0.1 F

$$SCN^- \text{ ที่ต้องใช้} = \frac{1.6 \times 10^{-3} \times 100}{0.1} \text{ ลบ.ซม.}$$

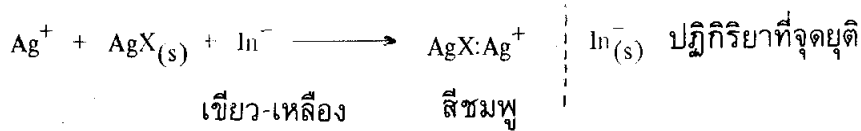
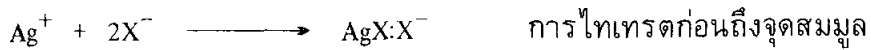
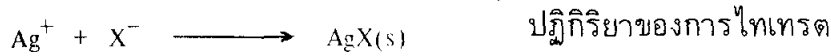
แสดงว่า SCN^- ที่ใช้เกินความจริง = 1.6 ลบ.ซม.

จะเห็นได้ว่า วิธีการของโวลฮาร์ด เมื่อนำมาใช้กับการหาปริมาณคลอไรด์ จะทำให้ผลที่ได้ผิดพลาดคือต้องใช้ SCN^- มากกว่าความเป็นจริงถึง 1.6 ลบ.ซม. จึงได้มีนักวิทยาศาสตร์พยายามคิดค้นหาวิธีแก้ไขข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้น เช่น โดยการกรองตะกอน $AgCl$ ออกมาก่อนไทเทรต แต่วิธีนี้ได้ผลไม่ดีนัก เพราะการกรองทำให้เสียเวลา และอาจทำให้เกิดขึ้นผิดพลาดขณะที่ทำการกรองอีกด้วย วิธีที่ดีและนิยมใช้กันก็คือ วิธีของคาลด์เวลล์และโมเยอร์ (Caldwell and Moyer) คาลด์เวลล์ได้ดัดแปลงวิธีการโวลฮาร์ด โดยการเติมไนโตรเบนซินลงไปในการละลายหลังจากที่เติม Ag^+ ที่มากเกินไปแล้ว เพื่อให้ไนโตรเบนซิน ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ฉาบ (coated) ตะกอน $AgCl$ ทำให้ตะกอน $AgCl$ ไม่สัมผัสกับสารละลาย จึงทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยา $AgCl + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN + Cl^-$ การทดลองจึงได้ผลถูกต้องขึ้น

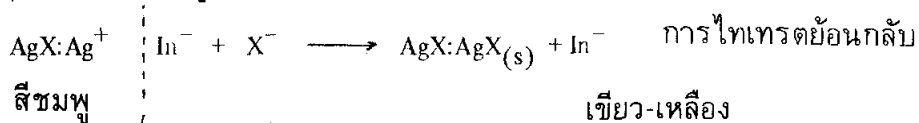
3) วิธีแอตซอพชั่นอินดิเคเตอร์ หรือฟานเจนส์ (Adsorption Indicator or Fajans Method)

อินดิเคเตอร์กลุ่มนี้คือ สารประกอบอินทรีย์ที่สามารถถูกดูดซับที่ผิวของตะกอน และทำให้เกิดสีขึ้นภายใต้สภาวะที่แน่นอน และคงที่ที่ใกล้เคียงกับจุดสมมูลของการไทเทรต อินดิเคเตอร์ที่ใช้กันมากได้แก่ ฟลูออเรสซิน (fluorescein) ซึ่งเป็นกรดอ่อนสารอินทรีย์พวกสีย้อม (weak organic acid dye) ซึ่งใช้ได้ดีกับการไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์ อินดิเคเตอร์ ฟลูออเรสซินสามารถแตกตัวให้ไฮโดรเจนไอออน และไอออนลบที่เรียกว่า ฟลูออเรสซิเนตไอออน ซึ่งมีสีเขียวแกมเหลืองในสารละลาย ฟลูออเรสซิเนตไอออนสามารถรวมตัวกับ Ag^+ ให้เกลือเงินที่ละลายได้น้อย ดังนั้นการใช้อินดิเคเตอร์ตัวนี้ต้องให้มีปริมาณความเข้มข้นที่พอเหมาะ ถ้าความเข้มข้นมากเกินไปจะทำให้ตกตะกอนเงินฟลูออเรสซิเนตได้ เมื่อเริ่มต้นทำการไทเทรตสารละลายจะมีสีของอินดิเคเตอร์ฟลูออเรสซิเนตเป็นสีเขียวแกมเหลือง เมื่อเติม Ag^+ ลงไปทำให้เกิด $AgCl$ และในสารละลายยังมี Cl^-

มากเกินไปถ้าการไทเทรตยังไม่ถึงจุดสมมูล Cl^- จะถูกดูดซับ (adsorp) ที่ผิวของตะกอน ทำให้ตะกอนมีประจุเป็นลบ ฟลูออเรสซิเนตไอออนซึ่งมีประจุเป็นลบเช่นกัน จะไม่ถูกดูดซับในขั้นนี้ เมื่อการไทเทรตถึงจุดสมมูลตะกอนจะเริ่มมีประจุเป็นบวก ฟลูออเรสซิเนตจะเริ่มถูกดูดซับด้วยตะกอนที่ชั้นของแคตไอออนไอออน ให้สีชมพูของเงินฟลูออเรสซิเนตเกิดขึ้น การดูดซับอินดิเคเตอร์นี้สามารถทำให้มันละลายได้โดยทำการไทเทรตย้อนกลับคือ เติมคลอไรด์ไอออนลงไป ก็จะทำให้ Cl^- เข้าไปที่ผิวของตะกอนแทนที่ฟลูออเรสซิเนตไอออน สีชมพูของเงินฟลูออเรสซิเนต ก็จะหายไป



เมื่อถึงจุดสมมูลของการไทเทรตและเติม Ag^+ เกินอีกเล็กน้อย จะทำให้ตะกอนมีประจุบวก สามารถดูดซับอินดิเคเตอร์ได้



ตะกอนที่เกิดขึ้นและอินดิเคเตอร์ที่ใช้ต้องมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

1) ตะกอนที่เกิดขึ้นจะต้องไม่จับตัวกันเป็นก้อนใหญ่ ต้องกระจายอยู่เป็นคอลลอยด์ เพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับมากขึ้น เนื่องจากตะกอนจะจับตัวเป็นก้อนใหญ่ เมื่อการไทเทรตถึงจุดสมมูล ในการทดลองมีวิธีการแก้ไขปัญหานี้ได้โดยการเติม 5% สารละลายเดกซ์ทริน (Dextrin solution)

2) ตะกอนต้องดูดซับคอมมอนไอออน ของมันได้ดีกว่าอินดิเคเตอร์ (พิจารณาตารางที่ 11.3) เพื่อป้องกันไม่ให้อินดิเคเตอร์ถูกดูดซับด้วยตะกอนก่อนถึงจุดสมมูล

3) อินดิเคเตอร์ จะต้องมีความสมบัติที่ชอบอยู่ในชั้นแคตไอออนไอออน และเมื่อการไทเทรตถึงจุดสมมูล ก็จะทำให้เกิดเป็นสารประกอบที่มีการละลายต่ำกว่าคอมมอนไอออนของตะกอน

4) อินดิเคเตอร์ที่ใช้คือไอออนลบของสีย้อมของสารอินทรีย์ที่มีฤทธิ์เป็นกรดอ่อน ดังนั้นความเข้มข้นของไอออนลบที่เป็นอินดิเคเตอร์จะขึ้นอยู่กับ pH ถ้าสารละลาย

เป็นกรดมากเกินไป จะทำให้กรดอ่อนแตกตัวได้น้อยก็จะเกิดไอออนลบที่จะนำมาใช้เป็นอินดิเคเตอร์ได้น้อย ดังนั้นการไทเทรตควรทำในสารละลายที่เป็นกลาง

ตารางที่ 11.3 ตารางแสดงความสามารถของไอออนลบที่จะถูกดูดซับ ด้วยตะกอน AgX ที่ pH 7 (เรียงจากมากไปน้อย)

1. Erythrosin Anion	6. Cl^- , dichlorofluoresceinate anion
2. I^- , CN^-	7. CH_3CO_2^-
3. SCN^-	8. fluoresceinate anion
4. Br^-	9. NO_3^-
5. Eosin anion	10. ClO_4^-

จากตารางที่ 11.3 พิจารณาได้ว่าฟลูออเรสเซินแอนไอออน สามารถใช้เป็นอินดิเคเตอร์สำหรับเฮไลต์ ตัวใดก็ได้ เพราะมีความสามารถในการดูดซับต่ำกว่า กรณิไตคลอโรฟลูออเรสเซิน และกรดแอสซิติคจะใช้เป็นอินดิเคเตอร์สำหรับคลอไรด์ไม่ได้ แต่ถ้าลด pH ลงเป็น 4 จะใช้ได้ดีเพราะเมื่อเพิ่มความเป็นกรดจะทำให้ความสามารถของไตคลอโรฟลูออเรสเซิน และกรดแอสซิติกลดลง สำหรับอีริโทรซินแอนไอออน สามารถถูกดูดซับได้ดีที่สุด จึงไม่สามารถนำมาใช้ในการไทเทรตเฮไลต์ได้

ตารางที่ 11.4 อินดิเคเตอร์ที่สามารถถูกดูดซับบางตัว

อินดิเคเตอร์	ไอออนที่ถูกไทเทรต	ไทแทรนต์	เงื่อนไข
Dichlorofluorescein	Cl^-	Ag^+	pH 4
Fluorescein	Cl^-	Ag^+	pH 7-8
Eosin	Br^- , I^- , SCN^-	Ag^+	pH 2
Thorin	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	pH 1.5-3.5
Bromocresol green	SCN^-	Ag^+	pH 4-5
Methyl violet	Ag^+	Cl^-	Acid solution
Rhodamine 6 G	Ag^+	Br^-	Sharp in presence of HNO_3 up to 0.3-M
Orthochrome T	Pb^{2+}	CrO_4^{2-}	Neutral 0.02-M solution
Bromphenol blue	Hg_2^{2+}	Cl^-	0.1-M solution

การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรต

ในการไทเทรตเฮไลต์ไอออนด้วยเงินไนเตรต ทุก ๆ จุดที่ทำการไทเทรตจะมีสมการประจุมวลคือ

$$[Na^+] + [Ag^+] + [H_3O^+] = [X^-] + [NO_3^-] + [OH^-] \dots\dots (11.9)$$

เมื่อเฮไลต์ไอออนมาจากเกลือโซเดียมเฮไลต์

ถ้าในการไทเทรตกระทำในสารละลายที่เป็นกลาง แสดงว่า

$$[H_3O^+] = [OH^-] \quad \text{นั่นคือ}$$

$$[Na^+] + [Ag^+] = [X^-] + [NO_3^-] \dots\dots (11.10)$$

เมื่อ X คือเศษส่วนของการถูกไทเทรตของเฮไลต์ไอออน

$$\therefore X = \frac{C_{Ag^+}}{C_{X^-}} = \frac{[NO_3^-]}{[Na^+]} \dots\dots (11.11)$$

ความเข้มข้นของ Ag^+ ที่ใช้ในการไทเทรตจะมีค่าเท่ากับไนเตรตไอออนด้วย

$$C_{Ag^+} = [NO_3^-] \dots\dots (11.12)$$

และความเข้มข้นของเฮไลต์ไอออนทั้งหมดที่มีอยู่ก่อนถูกไทเทรตจะมีค่าเท่ากับ ความเข้มข้นของโซเดียมไอออน (เพราะใช้เกลือโซเดียมเฮไลต์)

$$C_{X^-} = [Na^+] \dots\dots (11.13)$$

แทนค่า สมการ 11.12 และ 11.13 ลงในสมการที่ (11.10)

$$C_{X^-} + [Ag^+] = [X^-] + C_{Ag^+} \dots\dots (11.14)$$

ย้ายข้างแล้วนำ C_{X^-} หารดลอด

$$\frac{C_{Ag^+} - C_{X^-}}{C_{X^-}} = \frac{[Ag^+] - [X^-]}{C_{X^-}} \dots\dots (11.15)$$

$$\frac{C_{Ag^+}}{C_{X^-}} - 1 = \frac{[Ag^+] - [X^-]}{C_{X^-}} \dots\dots (11.16)$$

ในเมื่อ $\frac{C_{Ag^+}}{C_{X^-}}$ คือ X

$$\therefore X - 1 = \frac{[Ag^+] - [X^-]}{C_{X^-}} \dots\dots (11.17)$$

ค่าของ $X-1$ คือความผิดพลาดของการไทเทรต (titration error) ถ้าการไทเทรตไม่มีความผิดพลาดเกิดขึ้น ได้จุดยุติมีค่าเท่ากับจุดสมมูลพอดีจะได้ $X = 1$ ถ้าความผิดพลาดเกิดขึ้นโดยจุดยุติถึงก่อนจุดสมมูลจะได้ $X < 1$ และค่าความผิดพลาดจะเป็นค่าลบ ถ้าความผิดพลาดเกิดขึ้นโดยจุดยุติถึงหลังจุดสมมูลจะได้ $X > 1$ และค่าความผิดพลาดจะเป็นค่าบวก ถ้าต้องคำนวณหาเป็นเปอร์เซ็นต์ของความผิดพลาดของการไทเทรตสามารถคำนวณได้โดยนำค่า $(X-1)$ คูณกับ 100

$$\% \text{ titration error} = \frac{[\text{Ag}^+] - [\text{X}^-]}{C_{\text{X}^-}} \times 100 \quad \dots \dots (11.18)$$

ตัวอย่างที่ 11.5 สารละลาย 0.050 M KIO_3 ถูกไทเทรตกับ 0.050 M AgNO_3 โดยใช้โครเมตไอออนเป็นอินดิเคเตอร์ จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต ถ้าพบว่าที่จุดยุติมีความเข้มข้นของโครเมตไอออนเท่ากับ 5.0×10^{-3} M

$$K_{\text{sp}} \text{AgIO}_3 = 3.0 \times 10^{-8} \text{ และ } K_{\text{sp}} \text{Ag}_2 \text{CrO}_4 = 2.0 \times 10^{-12}$$

วิธีทำ จากสมการที่ 11.18

$$\% \text{ titration error} = \frac{[\text{Ag}^+] - [\text{IO}_3^-]}{C_{\text{IO}_3^-}}$$

ที่จุดยุติ

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] &= 2.0 \times 10^{-12} \\ [\text{Ag}^+] &= \left(\frac{2.0 \times 10^{-12}}{5.0 \times 10^{-3}} \right)^{1/2} \\ &= 2.0 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นของ $[\text{Ag}^+]$ คูณกับ $[\text{IO}_3^-]$ จะมีค่าเท่ากับ K_{sp} ของ AgIO_3

$$\begin{aligned} \therefore [\text{IO}_3^-] &= \frac{K_{\text{sp}} \text{AgIO}_3}{[\text{Ag}^+]} \\ &= \frac{3.0 \times 10^{-8}}{2.0 \times 10^{-5}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นของ IO_3^- เริ่มต้นมีค่าเท่ากับ 0.05 M เมื่อนำมาไทเทรตกับ AgNO_3 ที่เข้มข้น 0.050 M ด้วย แสดงว่าถ้าไทเทรตถึงจุดสมมูลปริมาตรของสารละลายจะมีค่าเป็น 2 เท่าของตอนเริ่มต้น

$$\therefore C_{\text{IO}_3^-} = \frac{0.050}{2} \text{ M}$$

แทนค่าลงในสมการที่ 11.18

$$\begin{aligned} \% \text{ titration error} &= \frac{(2.0 \times 10^{-5} - 1.5 \times 10^{-3})}{0.025} \times 100 \\ &= -5.92 \end{aligned}$$

ความผิดพลาดของการไทเทรตที่เกิดขึ้นนี้จะเป็นความผิดพลาดที่จุดยุติเกิดขึ้นก่อนถึงจุดสมมูล

ตัวอย่างที่ 11.6 50.0 ลบ.ซม.ของ 0.100 M AgNO_3 ถูกเติมลงไป 25.0 ลบ.ซม.ของสารละลายไซเตียมคลอไรด์ที่มีฤทธิ์เป็นกรด Ag^+ ที่มากเกินไปถูกไทเทรตด้วย 0.100 M KSCN โดยใช้ Fe^{3+} เป็นอินดิเคเตอร์ การไทเทรตหยุดเมื่อความเข้มข้นของ $[\text{FeSCN}^{2+}]$ มีค่าเท่ากับ 6.0×10^{-6} M จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต เมื่อความเข้มข้นของ Fe^{3+} ที่อยู่ในสารละลาย ณ จุดยุติมีค่าเท่ากับ 0.010 M

กำหนดให้

$$K_f = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 10^{2.20}$$

$$K_{sp, \text{AgCl}} = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp, \text{AgSCN}} = 1.0 \times 10^{-12}$$

วิธีทำ

สมการมวลสมดุล

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 0.010 = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeSCN}^{2+}] \quad (1)$$

สมการประจุสมดุล

$$\begin{aligned} &[\text{Ag}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{FeSCN}^{2+}] \\ &= [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{SCN}^-] + [\text{แอนไอออนของ Fe}^{3+}] \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ในเมื่อ} \quad [\text{Na}^+] &= C_{\text{Cl}^-} \\ [\text{K}^+] &= C_{\text{SCN}^-} \\ [\text{NO}_3^-] &= C_{\text{Ag}^+} \end{aligned}$$

$$\text{[แอนไอออนของ } \text{Fe}^{3+}] = 3 C_{\text{Fe}^{3+}}$$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{Ag}^+] + C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{SCN}^-} + 3 [\text{Fe}^{3+}] + 2 [\text{FeSCN}^{2+}] \\ = C_{\text{Ag}^+} + [\text{Cl}^-] + [\text{SCN}^-] + 3 C_{\text{Fe}^{3+}} \quad \dots \dots (3) \end{aligned}$$

เพราะว่าการไทเทรตเป็นชนิดการไทเทรตย้อนกลับ ดังนั้นเศษส่วนของการถูกไทเทรตของคลอไรด์ไอออนสามารถให้นิยามได้ดังนี้คือ

$$X = \frac{(C_{\text{Ag}^+} - C_{\text{SCN}^-})}{C_{\text{Cl}^-}} \quad \dots \dots (4)$$

ความผิดพลาดของการไทเทรตคือ (X-1)

∴ นำค่า -1 หักออกจากสมการที่ 4 ทั้งสองข้าง

$$(X - 1) = \frac{(C_{\text{Ag}^+} - C_{\text{SCN}^-} - C_{\text{Cl}^-})}{C_{\text{Cl}^-}} \quad (5)$$

จากสมการที่(1)คูณ 3

$$3 C_{\text{Fe}^{3+}} = 3 [\text{Fe}^{3+}] + 3 [\text{FeSCN}^{2+}] \quad (6)$$

จากสมการที่(6)แทนค่าลงในสมการที่(3)จะได้

$$[\text{Ag}^+] + C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{SCN}^-} - [\text{FeSCN}^{2+}] = C_{\text{Ag}^+} + [\text{Cl}^-] + [\text{SCN}^-] \quad (7)$$

ย้ายข้างสมการที่(7)

$$C_{\text{Ag}^+} - C_{\text{SCN}^-} - C_{\text{Cl}^-} = [\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-] - [\text{SCN}^-] - [\text{FeSCN}^{2+}] \quad \dots \dots (8)$$

แทนค่าสมการที่(8)ลงในสมการที่(5)

$$(X - 1) = \frac{[\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-] - [\text{SCN}^-] - [\text{FeSCN}^{2+}]}{C_{\text{Cl}^-}} \quad \dots \dots (9)$$

$$\text{titration error} = \left(\frac{[\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-] - [\text{SCN}^-] - [\text{FeSCN}^{2+}]}{C_{\text{Cl}^-}} \right) \times 100 \quad \dots \dots (10)$$

จากสมการค่า K_f

$$K_f = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 10^{2.20}$$

$$\therefore [\text{SCN}^-] = \frac{6.0 \times 10^{-6}}{0.01 \times 10^{2.20}} = 3.79 \times 10^{-6} \text{ M} \quad (11)$$

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-12}} = 1.0 \times 10^2$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} = 1.0 \times 10^2$$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{Cl}^-] &= 3.79 \times 10^{-6} \times 1.0 \times 10^2 \\ &= 3.79 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-10}}{3.79 \times 10^{-4}} = 2.64 \times 10^{-7} \end{aligned} \quad (13)$$

เมื่อถึงจุดสมมูลปริมาตรรวมทั้งหมดของสารละลายคือ $50+25+25 = 100$ ลบ.ซม.

$$\begin{aligned} \therefore C_{\text{Cl}} &= \frac{25.0 \times 0.100}{100} \\ &= 2.5 \times 10^{-2} \end{aligned} \quad (14)$$

แทนค่าสมการที่ (11), (12) (13) และ (14) ลงในสมการที่ (10)

$$\begin{aligned} \therefore \% \text{ titration error} &= \left(\frac{2.64 \times 10^{-7} - 3.79 \times 10^{-4} - 3.79 \times 10^{-6} - 6.0 \times 10^{-6}}{2.5 \times 10^{-2}} \right) \times 100 \\ &= - \frac{3.89 \times 10^{-2}}{0.025} \\ &= - 1.6 \end{aligned}$$

การคำนวณข้างบนนี้เป็นการคำนวณความผิดพลาดของการไทเทรตแบบย้อนกลับโดยที่ตะกอนเงินคลอไรด์ที่เกิดขึ้นมีสมดุลอยู่ในสารละลายที่ถูกไทเทรตด้วย พบว่าถ้ามีการกรองตะกอนเงินคลอไรด์ออกหรือป้องกันไว้ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ในโตรเบนซินจะทำให้ความผิดพลาดของการไทเทรตลดลง เพราะว่าไม่มีตะกอนเงินคลอไรด์ในสารละลายที่ทำกรไทเทรต จะได้

$$(X - 1) = \frac{[Ag^+] - [SCN^-] - [FeSCN^{2+}]}{C_{Cl}}$$

$$[FeSCN^{2+}] = 6.0 \times 10^{-6} \quad M$$

$$[SCN^-] = 3.79 \times 10^{-6}$$

$$[Ag^+] = \frac{1.0 \times 10^{-12}}{3.79 \times 10^{-6}} = 2.64 \times 10^{-7} \quad M$$

$$C_{Cl} = 0.025 \quad M$$

$$\therefore \% \text{ titration error} = \frac{(2.64 \times 10^{-7} - 3.79 \times 10^{-6} - 6.0 \times 10^{-6})}{0.025} \times 100$$

$$= 0.038$$

แบบฝึกหัดที่ 11

- 1) ในการหาปริมาณโดยวิธีโวลฮาร์ด ทำไม่การหาปริมาณคลอไรด์จึงมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นได้มากกว่าโบรไมด์ และไอโอดีน
- 2) จงสร้างกราฟที่พลอตระหว่าง pAg กับ pCl และ pAg กับ $pCrO_4$ ในการไทเทรตแบบตกตะกอน โดยแสดงให้เห็นความแตกต่างระหว่างกราฟทั้งสอง
- 3) (11.1) สารตัวอย่าง 0.6000 กรัม ประกอบด้วย $BaCl_2$ และ KBr เท่านั้น ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 46.20 ลบ.ซม. ของ 0.1200 N $AgNO_3$ เกิดการตกตะกอนเฮไลต์เป็น $AgCl$ และ $AgBr$ จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ $BaCl_2$ ในสารผสมนี้

ตอบ 68.3

- 4) (11.2) สารตัวอย่างที่ประกอบด้วย $NaCl$, $NaBr$ และ NaI เท่านั้นหนัก 0.3533 กรัม ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1000 N $AgNO_3$ จำนวน 45.0 ลบ.ซม. เพื่อตกตะกอนเฮไลต์เป็นเกลือเงิน สารตัวอย่างนี้ขนาดเดิมเมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับไดโครเมต ในสารละลายกรดเพื่อออกซิไดส์โบรไมด์ และไอโอดีนเป็นโบรมีนและไอโอดีน แล้วนำสารละลายนี้มาไทเทรตกับสารละลาย $AgNO_3$ ชนิดเดิม เพื่อตกตะกอนคลอไรด์ ปรากฏว่าใช้ $AgNO_3 = 30.00$ ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ $NaCl$, $NaBr$, NaI ในสารตัวอย่าง

ตอบ $NaCl = 49.30\%$ $NaBr = 27.22\%$ $NaI = 23.43\%$

- 5) (11.3) สารตัวอย่างหนัก 0.7500 กรัม ซึ่งประกอบด้วย $KClO_3$ กับสารที่ไม่เกิดปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์ให้เป็นคลอไรด์ ใช้วิธีของโวลฮาร์ดเพื่อหาปริมาณคลอไรด์โดยใช้ 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1225 N $AgNO_3$ เดิมลงในสารละลายแล้วไทเทรต Ag^+ ที่มากเกินไปพอด้วย 0.1080 N $KSCN$ ปรากฏว่าใช้ $KSCN = 9.60$ ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ $KClO_3$ ในสารตัวอย่าง

ตอบ 83.14

- 6) สารตัวอย่างหนัก 0.5000 กรัม ประกอบด้วยไตรโซเดียมฟอสเฟตและมลทินที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ถูกนำมาละลาย และทำให้สะเทินหลังจากนั้นเติม 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.200 N $AgNO_3$ แล้วกรองตะกอน Ag_3PO_4 ออก สารละลายที่ได้จากการกรองถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.1500 N $KSCN$ ปรากฏว่าต้องใช้ $KSCN$ เท่ากับ 0.1500 N (วิธีของโวลฮาร์ด) สำหรับตะกอน Ag_3PO_4 ถูกนำมาละลายในกรดไนตริก

- แล้วไทเทรตด้วยสารละลาย KSCN ชนิดเติมปรากฏว่าใช้ไปเท่ากับ 43.85 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ P_2O_5 ในสารตัวอย่าง โดย
- คำนวณจากการไทเทรต Ag^+ ที่มากเกินไปในสารละลายที่กรองได้
 - คำนวณจากตะกอนที่นำมาละลายแล้วทำการไทเทรต
- 7) เหยี่ยบาท 1 อันหนัก 5.505 กรัมถูกนำมาละลายในกรดไนตริก และทำให้สารละลายมีปริมาตร 250 ลบ.ซม. นำสารละลายมา 25.00 ลบ.ซม. ไทเทรตด้วย 41.00 ลบ.ซม. ของ 0.05100 N KCNS จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของเงินในเหยี่ย
- 8) (11.4) 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 M คลอไรด์ถูกนำมาไทเทรตกับ 0.1000 M $AgNO_3$ โดยวิธีมอร์ห์ (chromate indicator) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของความผิดพลาดของการไทเทรตที่เกิดขึ้น ถ้าความเข้มข้นตอนสุดท้ายของ CrO_4^{2-} มีค่า 0.00200 M
- ตอบ +0.02
- 9) (11.5) ในการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 M คลอไรด์ด้วย 0.100 M $AgNO_3$ โดยวิธีมอร์ห์ จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตในเทอมของปริมาตรของ $AgNO_3$ ที่ต้องการใช้ไปเพื่อทำให้เกิดจุดยุติในสารละลายที่มีสภาวะดังต่อไปนี้
- 1.00 มิลลิโมลของ K_2CrO_4 ในสารละลาย
 - ความเข้มข้นของ CrO_4^{2-} ตอนสุดท้าย = 0.100 M
 - 1.00 มิลลิโมลของ K_2CrO_4 สารละลายมี pH = 4.00
- 10) (11.6) สีแดงของ $Fe(SCN)^{2+}$ เป็นสารที่บอกจุดยุติของการไทเทรตโดยวิธีโวลฮาร์ด ซึ่งสามารถสังเกตเห็นได้เมื่อมีความเข้มข้นเท่ากับ 6.4×10^{-6} M จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Fe^{3+} ที่ต้องใช้เพื่อทำให้สามารถเห็นจุดยุติที่จุดเดียวกับจุดสมมูล โดยไม่จำเป็นต้องกรองเอาตะกอน $AgCl$ ออกก่อนไทเทรต Ag^+ ด้วย SCN^-
- (แนะ : เมื่อไม่มีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นแสดงว่า)
- $$[Ag^+] = [Cl^-] = [SCN^-] + [Fe(SCN)^{2+}]$$
- 11) (11.7) สารตัวอย่างหนัก 3.133 กรัม เมื่อนำมาละลายแล้วเจือจางให้เป็น 500 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของคลอไรด์ในสารตัวอย่างจากวิธีต่าง ๆ ดังต่อไปนี้
- สารตัวอย่าง 50.00 ลบ.ซม. ตกตะกอนเป็น $AgCl$ ได้หนัก 0.7562 กรัม
 - สารตัวอย่าง 25.00 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ $AgNO_3$ เข้มข้น 0.09467 N จำนวน 27.79 ลบ.ซม. โดยวิธีของมอร์ห์ แบลงค์ของไทเทรต = 0.12 ลบ.ซม.

c) สารตัวอย่าง 40.00 ลบ.ชม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ AgNO_3 เข้มข้น 0.09467 N จำนวน 20.29 ลบ.ชม. โดยวิธีฟาเจนส์

d) เติม AgNO_3 เข้มข้น 0.0626 N จำนวน 20.00 ลบ.ชม. ลงในสารละลายตัวอย่าง 10.00 ลบ.ชม. ไทเทรต Ag^+ ที่มากเกินไปด้วย 0.0306 N SCN^- ปรากฏว่าใช้ SCN^- ไปเท่ากับ 6.49 ลบ.ชม. (วิธีของโวลฮาร์ด)

ตอบ a) $\text{Cl} = 59.79\%$

12) 5.00 มิลลิโมลของ NaCl ถูกนำมาละลายใน 50 ลบ.ชม. ของ 0.0100 F K_2CrO_4 แล้วนำมาไทเทรตด้วย 0.100 F AgNO_3 จงคำนวณหาค่า $p\text{Cl}$ เมื่อ AgCrO_4 เริ่มตกตะกอน

13) สารละลายตัวอย่างของเกลือ NaX จำนวน 50.0 ลบ.ชม. เข้มข้น 0.10 F ถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.10 F AgNO_3 เพื่อเกิดเป็นตะกอน AgX จงคำนวณหาค่า pX หลังจากเติม AgNO_3 ไป 49.9 ลบ.ชม. โดยคำนวณดังนี้

a) ตัดค่าการละลายของ AgX ทิ้งไป

b) นำการละลายของ AgX มาคิดด้วย

ให้คำนวณเมื่อ AgX มีค่าการละลายดังนี้ (1) 1×10^{-6} , (2) 1×10^{-8} , (3) 1×10^{-10}

14) โจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 13 แต่เปลี่ยนสารละลายเป็น NaI

15) สารละลาย 0.10 F NaBr จำนวน 50 ลบ.ชม. ถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.10 F AgNO_3 จงคำนวณหาค่าของ $p\text{Br}$ ที่ 49.9 และ 50.1 ลบ.ชม. ของไทแทรนด์ที่เติมลงไป

16) จงคำนวณหาค่า $p\text{Cl}$ และ $p\text{Ag}$ ของสารละลายที่เกิดจากการผสม

a) 75 ลบ.ชม. ของ 0.10 F NaCl + 25 ลบ.ชม. ของ 0.12 F AgNO_3

b) 40 ลบ.ชม. ของ 0.10 F NaCl + 60 ลบ.ชม. ของ 0.15 F AgNO_3

c) 40 ลบ.ชม. ของ 0.15 F NaCl + 60 ลบ.ชม. ของ 0.10 F AgNO_3

17) (11.8) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตโดยการพลอตระหว่าง pM กับปริมาตรของไทแทรนด์ที่เติมของการไทเทรตต่อไปนี้

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

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

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

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

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

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

- 18) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 F AgNO_3 ด้วย 0.1000 F KSCN ในสารละลาย 1 F HNO_3
- 19) สารละลายผสมของ 0.0300 M I^- , 0.01500 M Br^- และ 0.02500 M Cl^- จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.0500 F AgNO_3 จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตนี้
- 20) 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 M NaCl ถูกไทเทรตด้วย 0.100 M AgNO_3 โดยวิธีมอห์ร์ ซึ่งใช้โครเมตไอออนเป็นอินดิเคเตอร์ ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมตไอออนคือ 3.00×10^{-3} M จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต และถ้าเจือจางสารละลาย NaCl และ AgNO_3 ลง 10 เท่า ความผิดพลาดของการไทเทรตจะมีค่าเท่าไร

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

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

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

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