

7 ปริมาตรวิเคราะห์ VOLUMETRIC ANALYSIS

ปริมาตรวิเคราะห์เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่วิธีหนึ่ง และใช้เป็นประโยชน์ในงานวิเคราะห์ทั่ว ๆ ไปมากที่สุด สามารถทำได้รวดเร็วและได้ผลถูกต้อง การวิเคราะห์ทำได้โดยเตรียมสารตัวอย่างให้เป็นสารละลายที่มีประมาตรแน่นอนแล้วนำมาทำปฏิกิริยากับสารละลายที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนแล้ว ซึ่งเรียกว่า สารละลายมาตรฐาน (Standard solution) สารละลายมาตรฐานจะถูกใส่ไว้ในบิวเรตและเรียกว่าไทแทรนต์ (titrant) จากนั้นใสสารละลายมาตรฐานจากบิวเรตเข้าทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างแล้ววัดปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ถูกใช้ไปจากบิวเรต ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่าการไทเทรต (titration) จุดยุติ (end point) ของปฏิกิริยาที่แสดงว่าสารตัวอย่างและสารละลายมาตรฐานทำปฏิกิริยากันพอดีแล้ว สังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ (indicator) ที่เติมลงไปในการไทเทรต อินดิเคเตอร์ที่ดีควรเกิดการเปลี่ยนแปลงสีที่จุดสมมูล (equivalence point) ของปฏิกิริยา ถ้าจุดยุติต่างจากจุดสมมูลมากแสดงว่าการทดลองเกิดข้อผิดพลาดขึ้น ซึ่งเรียกว่าความผิดพลาดของการไทเทรต (titration error) เราสามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตได้ดังนี้

ถ้าให้ X คือ เศษส่วนของการถูกไทเทรตของสารตัวอย่าง

T คือ สารมาตรฐาน หรือไทแทรนต์

S คือ สารตัวอย่าง หรือสารที่ถูกไทเทรต

$$X = \frac{\text{จำนวนโมลของไทแทรนต์ที่เติม}}{\text{จำนวนโมลของสารตัวอย่าง}} = \frac{C_t^0 V_t}{C_s^0 V_s} \dots \dots (7.1)$$

เมื่อ C_s^0 และ C_t^0 คือความเข้มข้นเริ่มต้นของสารที่ถูกไทเทรตและไทแทรนต์ตามลำดับ ณ จุดใด ๆ ที่ทำการไทเทรตโดยการเติมไทแทรนต์ T ลงไปเท่ากับ V_t จะได้ปริมาตรรวม ณ จุดนั้น ๆ เท่ากับ $V_s + V_t$ นั่นคือ

$$C_s = \frac{C_s^0 V_s}{V_s + V_t} \dots \dots (7.2)$$

$$C_t = \frac{C_t^0 V_t}{V_s + V_t} \dots \dots (7.3)$$

ดังนั้นจึงพิจารณาได้ว่าเศษส่วนของการถูกไทเทรต $X = \frac{C_t}{C_s} \dots \dots (7.4)$

C_s และ C_t คือความเข้มข้นของสารที่ถูกไทเทรตและไทแทรนต์ ณ จุดที่ทำกรไทเทรตแล้วนั้น ๆ ตามลำดับ เมื่อการไทเทรตยังไม่ถึงจุดสมมูล $X < 1$ ที่จุดสมมูล $X = 1$ ถ้าเกินจุดสมมูล $X > 1$

จะพิจารณาได้ว่าเศษส่วนของความผิดพลาดของการไทเทรต คือ $(x - 1)$ ถ้าพิจารณาเป็นเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตคือ $100 (X - 1)$

$$\% \text{ titration error} = \left(\frac{C_t}{C_s} - 1 \right) \times 100 \dots \dots (7.5)$$

ถ้าในการไทเทรตมีความเข้มข้นของสารตัวอย่างและไทแทรนต์เท่ากันสามารถพิจารณาได้ว่า

$$\% \text{ titration error} = \frac{V_t - V_s}{V_s} \times 100$$

หรือ $\% \text{ titration error} = \frac{V_{\text{end pt.}} - V_{\text{eq.pt.}}}{V_{\text{eq.pt.}}} \times 100 \dots \dots (7.6)$

การทดลองที่ดีควรมีความผิดพลาดของการไทเทรตเพียง 0.1% หรือ 1% เท่านั้น นั่นคือปฏิกิริยาควรเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ถึง 99.9% จึงจะถือว่าการวิเคราะห์ได้ผลถูกต้อง การวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์เป็นวิธีวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับการไทเทรตสารละลาย ดังนั้นจึงมีชื่อเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า Titrimetric Analysis

สารละลายมาตรฐาน (Standard Solution)

สารละลายมาตรฐานคือ สารละลายที่ทราบความเข้มข้นที่ถูกต้องและแน่นอน ซึ่งใช้สำหรับทำปฏิกิริยากับสารละลายตัวอย่าง มีวิธีการเตรียมอยู่ 2 วิธีคือ

1. **วิธีตรง (Direct method)** เตรียมโดยการชั่งน้ำหนักของสารอย่างถูกต้องจากเครื่องชั่งอย่างละเอียดแล้วทำเป็นสารละลายให้ได้ปริมาตรที่แน่นอนโดยใช้ขวดเตรียมสารละลายมาตรฐาน (volumetric flask) จากน้ำหนัก และปริมาตรที่แน่นอนก็สามารถคำนวณหาความเข้มข้นที่ถูกต้องได้สารที่จะใช้ได้ในกรณีนี้ต้องมีคุณสมบัติเช่นเดียวกับสารปฐมภูมิ (primary standard substance)

2. **วิธีอ้อม (Indirect method)** มีสารอยู่หลายตัวที่ต้องนำมาใช้เป็นสารละลายมาตรฐาน โดยที่สารนั้นไม่สามารถเตรียมให้ได้ความเข้มข้นที่แน่นอนโดยตรง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะสารนั้นสามารถดูดความชื้นหรือทำปฏิกิริยากับอากาศ วิธีเตรียมทำได้โดยการชั่งและวัดปริมาตรอย่างหยาบ ๆ แล้วนำสารละลายที่เตรียมได้ทำการหาความเข้มข้นที่แน่นอน (standardize) กับสารละลายปฐมภูมิ และคำนวณความเข้มข้นที่ถูกต้องของสารละลายมาตรฐานนี้จากน้ำหนักและปริมาตรของสารปฐมภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยากันพอดี

ตัวอย่างที่ 7.1 ต้องการเตรียมสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 ที่เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 500 ลบ.ซม. ผู้ทดลองได้เตรียมโดยชั่ง AgNO_3 อย่างละเอียดมา 8.5938 กรัม ละลายในขวดวัดปริมาตร (volumetric flask) ขนาด 500 ลบ.ซม. จงหาสารละลายพอดีขีด จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน AgNO_3

วิธีทำ

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของ } \text{AgNO}_3 \text{ ที่ใช้เตรียม} &= \frac{\text{น.น.ที่ชั่ง}}{\text{M.W.}} \\ &= \frac{8.5938}{169.9} \\ \therefore \text{ความเข้มข้นของสารละลาย } \text{AgNO}_3 &= \frac{8.5938 \times 1000}{500 \times 169.9} \\ &= 0.1012 \text{ M} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 7.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน โดยการทำให้เจือจางจากสารละลายมาตรฐานที่เข้มข้น

จงหาปริมาตรของ 0.2963 M H_2SO_4 ที่ต้องใช้เพื่อเตรียม 250 ลบ.ซม. ของ 0.1000 M H_2SO_4

วิธีทำ

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของ } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ ที่ต้องใช้} &= \frac{0.1000 \times 250}{1000} \\ &= 0.025 \text{ โมล} \end{aligned}$$

จากความเข้มข้นของ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.2963 \text{ M}$ แสดงว่า

H_2SO_4 0.2963 โมล จะมียู่ในสารละลาย 1,000 ลบ.ซม.

ถ้า H_2SO_4 0.025 โมล จะมียู่ในสารละลาย $= \frac{0.025 \times 1,000}{0.2963} = 84.37 \text{ ลบ.ซม.}$

นั่นคือต้องใช้ H_2SO_4 เข้มข้น 0.2963M จำนวน = 84.37 ลบ.ซม.

ตัวอย่างที่ 7.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานโดยให้ความเข้มข้นโดยประมาณ

จงคำนวณหาปริมาตรของกรดเกลือเข้มข้น ที่ต้องใช้เพื่อเตรียมเป็นสารละลาย 1 ลบ.ดม. โดยให้ความเข้มข้นประมาณ 0.1 M

วิธีทำ จากขบวนการจตุสารเคมีกรดเกลือเข้มข้น จะบอกค่าต่าง ๆ ไว้ดังนี้

น้ำหนักโมเลกุล = 36.46

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก = 38.0%

ความหนาแน่น = 1.188 กรัมต่อ ลบ.ซม.

เมื่อต้องการเตรียมสารละลายกรดเกลือจำนวน 1 ลบ.ดม. ให้ความเข้มข้นประมาณ 0.1 M แสดงว่าต้องใช้ปริมาณเนื้อกรด = $0.1 \times 1 = 0.1$ โมล

∴ ปริมาณกรดเกลือที่ใช้ = $0.1 \times 36.46 = 3.646$ กรัม

กรดเกลือ 38.0 กรัม จะมียู่ในสารละลายกรดเกลือเข้มข้น 100 กรัม

ถ้ากรดเกลือ 3.646 กรัม จะมียู่ในสารละลายกรดเกลือเข้มข้น = $\frac{100 \times 3.646}{38}$

= 9.595 กรัม

จากค่าความหนาแน่นแสดงว่า

กรดเกลือเข้มข้นหนัก 1.188 กรัม จะมีปริมาณ 1.00 ลบ.ซม.

ถ้ากรดเกลือเข้มข้นหนัก 9.595 กรัม จะมีปริมาตร $\frac{1.00 \times 9.595}{1.188} = 8.076 \text{ ลบ.ซม.}$

นั่นคือต้องนำกรดเกลือเข้มข้นมาประมาณ 8.1 ลบ.ซม. แล้วเตรียมให้ได้สารละลาย 1 ลบ.ดม. จะได้สารละลายกรดเกลือที่มีความเข้มข้นประมาณ 0.1 M

มีวิธีการคำนวณหาปริมาตรกรดเกลือเข้มข้นที่ต้องใช้ได้อีกแบบหนึ่ง คือ การใช้สูตร

$$V = \frac{MM' \times 100}{Pd}$$

V = ปริมาตรของกรดเข้มข้นที่ต้องใช้ในการเตรียมเป็นสารละลาย 1 ลิตร

M = ความเข้มข้น โมลต่อ ลบ.ตม. (molarity) = 0.1 M

M' = น้ำหนักโมเลกุล = 36.46

P = เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ของ HCl = 38.0%

d = ความหนาแน่นของ HCl เข้มข้น = 1.188 กรัมต่อ ลบ.ซม.

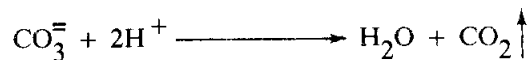
$$V = \frac{0.100 \times 36.46 \times 100}{38.0 \times 1.188} = 8.1$$

∴ ปริมาตรกรดเกลือเข้มข้นที่ต้องใช้ = 8.1 ลบ.ซม.

ตัวอย่างที่ 7.4 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานด้วยสารปฐมภูมิ

จงคำนวณหาความเข้มข้นของ HCl จากตัวอย่างที่ 7.3 ถ้า 45.23 ลบ.ซม. ของ HCl ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.2505 กรัมของ Na₂CO₃

วิธีทำ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



CO₃²⁻ จำนวน 1 โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับ HCl จำนวน 2 โมลหรือ

จำนวนโมล CO₃²⁻ = ½ จำนวนโมล HCl

$$\frac{0.2505}{105.99} = \frac{1}{2} \times \frac{M \times 45.23}{1000}$$

$$M_{\text{HCl}} = \frac{0.2505 \times 1000 \times 2}{105.99 \times 45.23}$$

$$= 0.1045 \text{ M}$$

*เพื่อให้เข้าใจขึ้นควรดูรายละเอียดในหัวข้อการคำนวณทางปริมาตรวิเคราะห์

(volumetric calculation)

สารปฐมภูมิ (Primary standard substance)

สารปฐมภูมิ คือ สารที่สามารถชั่งได้น้ำหนักที่แน่นอน และเตรียมเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นที่แน่นอนได้ มีหน้าที่สำหรับใช้ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน สารที่สามารถนำมาใช้เป็นสารปฐมภูมิได้ต้องมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

- 1) ต้องเป็นสารที่ง่ายต่อการทำให้บริสุทธิ์ ทำให้แห้งได้ง่าย และสามารถเก็บไว้ได้ในสภาวะที่คงความบริสุทธิ์ได้ตลอดไป
- 2) ต้องเป็นสารที่มีความบริสุทธิ์สูง ถ้ามีมลทินปนอยู่ต้องทราบความบริสุทธิ์ที่แน่นอน (เช่น 98.55%) ซึ่งทำให้สามารถคำนวณหาความเข้มข้นที่ถูกต้องได้ และมลทินที่ปนอยู่ต้องไม่ทำปฏิกิริยาร่วมด้วยในการวิเคราะห์
- 3) ต้องเป็นสารที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงขณะชั่ง เช่น ดูดความชื้น ถูกออกซิไดส์ด้วยอากาศ หรือทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ เป็นต้น
- 4) ต้องเป็นสารที่เสถียร (stable) ที่อุณหภูมิที่ใช้อบสารนั้น เพื่อทำให้แห้ง
- 5) ต้องเป็นสารประกอบที่สามารถละลายได้ในสภาวะที่ทำการทดลองนั้น
- 6) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับสารละลายมาตรฐาน ต้องเป็นอัตราส่วนของเลขลงตัวที่แน่นอน
- 7) ต้องเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เพื่อทำให้มีข้อผิดพลาดในการชั่งน้อย ตัวอย่างเช่น สาร ก. มีน้ำหนักโมเลกุล 250 กรัม ถ้าต้องการเตรียมสารละลายที่มีความเข้มข้น 0.01 M จำนวน 100 ลบ.ซม. พบว่าต้องใช้สาร ก. จำนวน 0.2500 กรัม สำหรับเครื่องชั่งไฟฟ้าที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณสามารถชั่งได้ละเอียดถึงทศนิยมตำแหน่งที่ 4 ดังนั้นข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นคือ ± 0.0001 กรัม นั่นคือสาร ก. จะมีข้อผิดพลาดในการชั่งเท่ากับ 0.04% แต่ถ้าสาร ข. มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 40 กรัม ถ้าต้องการเตรียมเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้น 0.01 M จำนวน 100 ลบ.ซม. พบว่าต้องใช้สาร ข. จำนวน 0.0400 กรัม นั่นคือ สาร ข. จะมีข้อผิดพลาด 0.25% ซึ่งมากกว่าสาร ก. จะเห็นได้ว่าสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีข้อผิดพลาดในการชั่งน้อยกว่า เมื่อต้องการเตรียมเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เท่ากัน

ตัวอย่างที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้จะแสดงถึงการคำนวณและการเตรียมสารละลายปฐมภูมิ

ตัวอย่างที่ 7.5 การเตรียมสารละลายจากสารปฐมภูมิ

จงคำนวณว่าต้องใช้สารปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ หรือ KHP) จำนวนเท่าไรเพื่อเตรียมเป็นสารละลายเข้มข้น 0.1000 M จำนวน 500.00 ลบ.ซม.

วิธีทำ

$$\text{จำนวนโมลของ KHP ที่ใช้} = \frac{0.1000 \times 500.00}{1000.00} \text{ โมล}$$

$$\text{น้ำหนักโมเลกุล KHP} = 204.23$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{น้ำหนักของ KHP ที่ใช้} &= \frac{0.1000 \times 500.00}{1000.00} \times 204.23 \\ &= 10.21 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 7.6 การเตรียมสารละลายปฐมภูมิเพื่อนำไปหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน สามารถทำได้โดยชั่งน้ำหนักสารปฐมภูมิให้ละเอียด แล้วนำมาทำเป็นสารละลายโดยที่ปริมาตรไม่จำเป็นต้องแน่นอน หลังจากนั้นนำสารละลายทั้งหมดมาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน ก็ทำให้สามารถคำนวณความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานได้เช่นกัน เช่น ชั่งสารปฐมภูมิ KHP น้หนัก 0.7546 กรัม ละลายน้ำแล้วนำมาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปรากฏว่าใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ไปเท่ากับ 34.79 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์

$$\text{จำนวนโมล NaOH} = \text{จำนวนโมล KHP}$$

$$\frac{M \times 34.79}{1000} = \frac{0.7546}{204.23}$$

$$M = \frac{0.7546 \times 1000}{34.79 \times 204.23}$$

$$= 0.1062 \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

ข้อกำหนดในการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์

การวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์จะได้ผลดีต่อเมื่อ

1. ปฏิกิริยาต้องเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ช่วงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต้องไม่มาก

ไปกว่าช่วงเวลาที่ใช้ในการเติมไทเทรนต์หยุดต่อไป

2. สีของอินดิเคเตอร์ที่ปรากฏที่จุดยุติต้องปรากฏอยู่นานอย่างน้อยในช่วงเวลาหนึ่งประมาณ 30 วินาที

3. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต้องสามารถดุลสมการ (balance equation) ทางเคมีได้ และในปฏิกิริยาต้องไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) ระหว่างสารตัวอย่างกับสารละลายมาตรฐานหรือกับสารตัวอื่น ๆ ที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่าง

4. สารละลายมาตรฐานที่เหมาะสมควรใช้เป็นไทเทรนต์คือควรอยู่ในบิวเรต

5. ใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมในการหาจุดยุติของปฏิกิริยานั้น ๆ เพื่อให้ได้ใกล้เคียงกับจุดสมมูลทางทฤษฎี

การหาจุดยุติ (Detection of end point)

จุดยุติของการไทเทรตสามารถหาได้โดยการสังเกตการเปลี่ยนแปลงลักษณะบางอย่างของปฏิกิริยา หรือสารที่เติมลงไปโดยสารละลายที่เกิดปฏิกิริยานั้น โดยปกติจุดยุติสามารถหาได้ 2 วิธีคือ การสังเกตการเปลี่ยนแปลงที่สามารถเห็นได้ด้วยตาเปล่า (visual observation) และการวัดคุณสมบัติทางกายภาพทางไฟฟ้าที่ได้จากสารละลายในขณะทำการไทเทรต ซึ่งวิธีนี้เรียกว่าวิธีการเชิงไฟฟ้า (electrical methods)

1. วิธีสังเกตด้วยตาเปล่า (Visual Method หรือ chemical indicator methods)

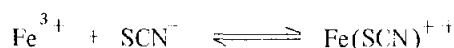
1.1 ไทเทรนต์ทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ (The titrant serves as its own indicator) หมายถึง ไทเทรนต์ที่ใช้สามารถเป็นอินดิเคเตอร์ได้ด้วยตัวเอง เช่น โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ใช้ในสารละลายที่เป็นกรดจะถูกใช้เป็นตัวออกซิไดส์ และยูกรีตวอร์ชเป็นสารละลายไม่มีสีของแมงกานีส (II) เมื่อปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นสมบูรณ์ การเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเกินไปอีกหนึ่งหยดจะทำให้เห็นสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพู ซึ่งแสดงว่าถึงจุดยุติแล้ว

1.2 อินดิเคเตอร์ กรด-เบส (Acid-Base indicators, HIn) อินดิเคเตอร์กรด-เบส คือ พวกกรดอ่อน หรือเบสอ่อนซึ่งเมื่ออยู่ในรูปที่แตกตัวและไม่แตกตัว ($\text{HIn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^-$) มีสีแตกต่างกัน อินดิเคเตอร์พวกนี้จะต้องเป็นกรดหรือเบสที่อ่อนกว่าไทเทรนต์ คืออินดิเคเตอร์จะต้องไม่ทำปฏิกิริยากับไทเทรนต์จนกว่าปฏิกิริยาที่ทำการวิเคราะห์จะเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ การเลือกใช้อินดิเคเตอร์จะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา

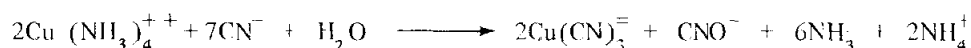
1.3 รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (Redox indicator) คือ อินดิเคเตอร์ที่มีสีได้ต่าง ๆ กัน

เมื่อมันถูกออกซิไดส์ หรือรีดิวซ์ และอินดิเคเตอร์ที่ถูกเลือกมาใช้นั้นต้องสามารถถูกออกซิไดส์ หรือรีดิวซ์ เมื่อปฏิกิริยาที่เป็นปฏิกิริยาในการวิเคราะห์เกิดขึ้นโดยสมบูรณ์แล้ว การเติมไทเทรนต์ลงไปอีกเล็กน้อยก็จะเข้าทำปฏิกิริยากับอินดิเคเตอร์ และเกิดการเปลี่ยนแปลงสีให้เห็น

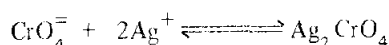
1.4 การเกิดสารประกอบที่ละลายได้และมีสีต่างออกไป (Formation of a soluble product of distinctive color) วิธีนี้คือ วิธีของโวลฮาร์ด ที่ใช้สำหรับหาปริมาณของเงินโดยมีสารละลายของไซโอไซยานेटเป็นไทเทรนต์ และเกลือเฟอร์ริกใช้เป็นอินดิเคเตอร์ เมื่อเงินไอออนตกตะกอนเป็น AgSCN โดยสมบูรณ์ หยดต่อไปของ SCN^- จะทำให้เกิดสีแดงของ Fe(SCN)^{2+} ที่ละลายน้ำได้ ซึ่งแสดงว่าถึงจุดยุติแล้ว



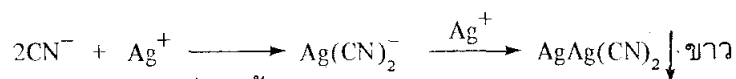
1.5 สังเกตการหายไปของสีของสารละลายที่ถูกไทเทรต (Disappearance of the color of the substance titrated) ใช้เป็นวิธีการหาปริมาณของทองแดง โดยการไทเทรตสารละลายแอมโมเนียคอปเปอร์กับไซยาไนด์ จุดยุติสังเกตเห็นได้จากการหายไปของสีน้ำเงินเข้มของ $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$ เพราะเกิดผลิตภัณฑ์ (reaction product) ที่ไม่มีสีขึ้นแทน



1.6 การเกิดตะกอนตัวที่สองที่ให้สีต่างจากตะกอนที่วิเคราะห์ (Formation of a second precipitate of color different from the main precipitate) การใช้อินดิเคเตอร์ชนิดนี้เป็นวิธีการของมอห์ร์ ซึ่งเป็นวิธีการหาปริมาณคลอไรด์ อินดิเคเตอร์ที่ใช้คือ K_2CrO_4 หลังจากตะกอนเงินคลอไรด์ตกสมบูรณ์แล้ว เมื่อเติมเงินไอออนลงไปอีกเล็กน้อย จะเกิดตะกอนสีส้มแดงของ Ag_2CrO_4 แสดงว่าถึงจุดยุติแล้ว



1.7 สังเกตตะกอนที่เกิดขึ้น (Titration to first turbidity) วิธีนี้เป็นวิธีการของไลบิก (Liebig) ใช้ในการไทเทรตไซยาไนด์ด้วยเงินไอออน



จุดยุติสังเกตได้จากตะกอนขาวที่เกิดขึ้น

1.8 สังเกตการตกตะกอนหมดจากส่วนใส ๆ (Completion of precipitation or clear point method) วิธีการนี้ผลที่ได้จากการไทเทรตจะต้องได้ตะกอนที่ไม่ละลาย และสามารถตกตะกอนนอนกันให้สารละลายใสได้ การสังเกตจุดยุติทำได้โดยหยดไทเทรนต์

ที่ละเอียด และสังเกตส่วนที่ใส่ว่ายังเกิดตะกอนขุ่นขาวอีกหรือไม่จุดยุติ คือ จุดที่สารละลาย ไม่เกิดตะกอนอีก วิธีการนี้เป็นวิธีที่ได้ผลไม่ดีนัก ไม่นิยมใช้ในการหาปริมาณที่ต้องการ ความถูกต้องสูง ใช้ได้กับการวิเคราะห์ห้อย่างหายาบ ๆ

1.9 แอดซอร์พชันอินดิเคเตอร์ (Adsorption indicator) อินดิเคเตอร์ชนิดนี้ จะใช้วิเคราะห์ในวิธีการไทเทรตที่เกิดตะกอน และตะกอนที่เกิดขึ้นนี้สามารถดูดซับอินดิเคเตอร์ ได้ที่จุดสมมูลและให้สีที่ต่างจากเมื่อยังไม่มีการดูดซับวิธีการนี้คือ วิธีการฟาเจนส์ (Fajans)-

2. วิธีการเชิงไฟฟ้า (Electrical methods) มีวิธีการที่จะหาจุดยุติอยู่หลายวิธีจากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าในระหว่างการทำไทเทรต แล้วนำมาสร้างกราฟระหว่างคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่วัดได้กับจำนวนของไทเทรนต์ที่เติมลงไป ในช่วงของจุดสมมูล จะเกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าอย่างรวดเร็ว ทำให้สามารถหาจุดยุติได้จากกราฟ เทคนิคที่ใช้วัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า มีดังนี้คือ

2.1 โพลเทนชิโอเมตรี ((Potentiometry) เป็นวิธีการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า (emf) ของสารละลายที่ต้องการหาปริมาณ โดยเลือกใช้ขั้ว (electrode) ที่เหมาะสมตรงช่วงที่ใกล้ ๆ จุดสมมูล (equivalence point) ค่าศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว เมื่อเติมไทเทรนต์ ลงไปจำนวนเล็กน้อย

2.2 คอนดักโตเมตรี (Conductometry) เป็นวิธีการวัดค่าการนำไฟฟ้า (conductance) ของสารละลายที่ต้องการหาปริมาณ ซึ่งอัตราการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับปริมาณของไทเทรนต์ที่เติมลงไป

2.3 แอมเพอร์โรเมตรี (Amperometry) เป็นวิธีการวัดกระแสไฟฟ้าที่ผ่าน โพลารोगราฟิเซลล์ (polarographic cell) เมื่อเติมไทเทรนต์ลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน

2.4 คูลอมเมตรี (Coulometry) เป็นวิธีการวัดปริมาณไฟฟ้าที่ทำให้ปฏิกิริยา อิเล็กโทรไลซิส (electrolysis) เกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ หรือปริมาณไฟฟ้าที่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่จะนำไปใช้เป็นไทเทรนต์ เมื่อสามารถวัดกระแสไฟฟ้าที่ใช้ได้ และทราบเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอดีที่จุดสมมูล ก็จะคำนวณปริมาณไฟฟ้าที่ใช้ไปได้ และสามารถคำนวณหาความเข้มข้นได้ตามกฎของฟาราเดย์ (Faraday's Law) คือ ปริมาณไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้สาร 1 กรัมสมมูล

หลักทั่ว ๆ ไปในการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์

ในการวิเคราะห์โดยวิธีการวัดปริมาตรต้องมีหลักในการหาความเข้มข้นที่แน่นอน

และหลักในการวิเคราะห์สารตัวอย่างดังต่อไปนี้

1. สารตัวอย่างที่ใช้ไม่ควรมีปริมาณน้อยเกินไปเพราะว่าในการชั่งถ้าชั่งในปริมาณน้อย จะเกิดข้อผิดพลาดในการชั่งได้มากกว่าที่จะชั่งในปริมาณที่มากกว่า การวิเคราะห์ที่จะให้ผลถูกต้องนั้น การชั่งควรมีข้อผิดพลาดไม่เกิน 1 ส่วนในพันส่วน (1‰) ถ้าสารที่นำมาชั่งมีน้ำหนักกรัมสมมูลต่ำให้ชั่งสารนั้นให้มีปริมาณมากพอที่จะเกิดข้อผิดพลาดน้อย แล้วนำสารนั้นมาละลายให้ทราบปริมาตรที่แน่นอนโดยใช้ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask) และแบ่งสารละลายนี้มาตามจำนวนที่พอเหมาะ คือปริมาณที่นำมาควรมีเนื้อสารพอเหมาะกับการที่จะวิเคราะห์ให้ได้ผลถูกต้อง

2. ปริมาณของไทเทรนต์ที่ใช้ไม่ควรน้อยเกินไป สมมติว่าบิวเรตที่ใช้เกิดข้อผิดพลาดในการอ่าน 0.02 ลบ.ซม. และข้อผิดพลาดในการใสสารละลายออก 0.02 ลบ.ซม. แสดงว่าความผิดพลาดของปริมาตรทั้งหมดคือ 0.04 ลบ.ซม. ดังนั้นในการไทเทรตควรใช้ไทเทรนต์ประมาณ 40 ลบ.ซม. เพื่อรักษาให้มีความผิดพลาดของปริมาตรเท่ากับ 1 ส่วนในพันส่วน (1‰)

3. ปริมาณของสารตัวอย่างที่ใช้ไม่ควรมากจนทำให้ไทเทรนต์ที่ใช้มีปริมาณมากจนเกินปริมาณที่มีอยู่ในบิวเรต ทำให้ต้องเติมไทเทรนต์ลงไปบิวเรตอีกซึ่งเป็นการไม่สะดวกและอาจเกิดข้อผิดพลาดในการอ่านได้

4. ความเข้มข้นของไทเทรนต์ที่ใช้ควรมีขนาดที่เหมาะสม เมื่อนำไปใช้กับสารตัวอย่างแล้ว ปริมาณที่ใช้ไม่มากหรือน้อยเกินไป คือให้มีความเหมาะสมที่จะเป็นไปตามหลักของข้อ 1, 2, 3 ที่กล่าวมาแล้ว แต่อย่างไรก็ตามต้องคำนึงถึงว่า ขนาดของสารตัวอย่าง ความเข้มข้นและปริมาณของไทเทรนต์ที่ใช้จะขึ้นอยู่กับเปอร์เซ็นต์ของสารตัวที่จะทำปฏิกิริยาในสารตัวอย่างที่ถูกไทเทรต

5. โดยปกติแล้ววิธีการที่ใช้ไทเทรตควรเป็นวิธีที่สามารถให้จุดยุติได้โดยตรง การไทเทรตโดยใช้วิธีของการไทเทรตย้อนกลับเป็นวิธีที่ไม่สะดวก และอาจเกิดข้อผิดพลาดขึ้นได้ เพราะต้องมีสารละลายมาตรฐานถึงสองตัว แต่อย่างไรก็ตามถ้ามีเหตุผลอื่นที่มีความจำเป็นที่ทำให้ทำการไทเทรตโดยตรงไม่ได้ เช่น หาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้ หรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกิดช้ามาก วิธีการของการไทเทรตย้อนกลับก็สามารถนำมาใช้ได้

6. ในการทดลองควรทำอินดิเคเตอร์แบลงค์ (indicator blank) ด้วย แล้วนำปริมาณของแบลงค์ไปลบออกจากปริมาณไทเทรนต์ที่ใช้ในการไทเทรตกับสารตัวอย่าง

ในการไทเทรตสารตัวอย่างบางครั้งไม่ต้องทำอินดิเคเตอร์แบลงค์ก็ได้ ถ้าวิธีการที่ใช้ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานเป็นวิธีการเดียวกับที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง ทั้งนี้เพราะว่าความผิดพลาดเนื่องจากการใช้อินดิเคเตอร์ที่เกิดขึ้นในการไทเทรตนั้นจะหักลบกันไปพอดี

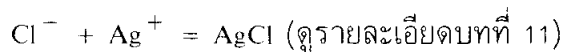
7. ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอน และการวิเคราะห์ควรทำให้ได้ผลการทดลองที่ใกล้เคียงกันมากที่สุดอย่างน้อย 3 ครั้ง ถ้าจะให้ผลการทดลองมีความถูกต้องมาก ๆ ควรทำการทดลองหลาย ๆ ครั้ง แล้วคำนวณผลที่ได้ตามหลักสถิติ

การแบ่งชนิดของวิธีปริมาตรวิเคราะห์ (Classification of Volumetric Method)

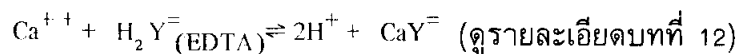
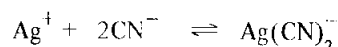
วิธีการของปริมาตรวิเคราะห์หรือการไทเทรตโดยทั่ว ๆ ไปจะแบ่งเป็น 4 ชนิด ซึ่งแบ่งตามชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ดังนี้คือ

1. ปฏิกิริยาการสะเทิน (Neutralization reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกรดกับเบส ($H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$) วิธีการไทเทรตที่เกิดปฏิกิริยาการสะเทินนี้ บางครั้งจะมีชื่อเรียกอีกสองชื่อคือ ถ้าการไทเทรตนั้นมีเบสเป็นสารตัวอย่างและกรดเป็นไทแทนต์ วิธีการนี้เรียกว่า acidimetry แต่ถ้าในการไทเทรตมีกรดเป็นสารตัวอย่าง และเบสเป็นไทแทนต์ วิธีการนี้เรียกว่า alkalimetry ปฏิกิริยาของการสะเทินนี้รวมไปถึงปฏิกิริยาของเกลือของกรดอ่อนที่ทำปฏิกิริยากับกรด และปฏิกิริยาของเกลือของเบสอ่อนที่ทำปฏิกิริยากับเบส (ดูรายละเอียดบทที่ 8)

2. ปฏิกิริยาการเกิดตะกอน (Precipitation reaction) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นให้ผลเป็นตะกอน และตะกอนนั้นต้องละลายได้น้อยมาก (sparingly soluble compound) ตัวอย่างเช่นการวิเคราะห์หาปริมาณ Cl^- โดยใช้ Ag^+ เป็นไทแทนต์



3. ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex formation reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะ (metal ion) ที่ต้องการวิเคราะห์เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารละลายมาตรฐานที่เรียกว่า ลิแกนด์ ตัวอย่างของปฏิกิริยานี้



4. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชัน (Oxidation - Reduction หรือ Redox Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้นโดยมีตัวรีดิวซ์เป็นตัวให้อิเล็กตรอน และตัว

ออกซิไดส์เป็นตัวรีดิวซ์อิเล็กตรอน แรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force) หรือศักย์ไฟฟ้า จะเป็นค่าที่ชี้ให้เห็นว่าปฏิกิริยารีดอกซ์นี้เกิดขึ้นได้หรือไม่ (ดูรายละเอียดบทที่ 13)

การคำนวณทางปริมาตรวิเคราะห์ (Volumetric Calculation)

ในการคำนวณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ผลที่ได้จากการคำนวณ คือความเข้มข้นของสารละลาย ซึ่งอาจมีหน่วยเป็นโมลาริตี (โมลต่อลบ.ดม.), ฟอर्मแมลิตี, นอร์แมลิตี หรือไทเทรเตอร์ของสารละลายเป็นต้น การคำนวณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์นั้นยุ่งยากกว่าวิธีวิเคราะห์โดยน้ำหนัก ทั้งนี้เพราะการคำนวณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ต้องเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น และต้องทำสมการทางเคมีให้สมดุลให้ได้ก่อนจึงจะสามารถคำนวณได้ แต่ในทางการวิเคราะห์โดยน้ำหนักนั้นเพียงแต่ทราบมวลสารประกอบเริ่มต้น และตะกอนตัวสุดท้ายมีสูตรทางเคมีอย่างไร ก็สามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของสารตัวที่สนใจได้ โดยปกติแล้วการคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายในวิธีปริมาตรวิเคราะห์ในปัจจุบันนิยมใช้หน่วยของความเข้มข้น เป็น โมลาริตี หรือโมลต่อลบ.ดม.เท่านั้น อย่างไรก็ตามในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการคำนวณโดยใช้หน่วยความเข้มข้นต่าง ๆ ไว้ทั้งหมด เพื่อความเข้าใจเพราะยังมีหนังสือเคมีวิเคราะห์อีกหลายเล่มที่ใช้หน่วยความเข้มข้นเป็นนอร์แมลิตี

1. การคำนวณโดยใช้หน่วยโมลาริตีและฟอर्मแมลิตี

(Calculation with molarity and formality)

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 3 ถึงความแตกต่างระหว่างโมลาริตี และฟอर्मแมลิตี ทำให้เข้าใจได้ว่าการคำนวณทางปริมาตรวิเคราะห์นั้น หน่วยของความเข้มข้นโมลาริตี และฟอर्मแมลิตี จะมีความหมายเหมือนกัน สามารถใช้แทนกันได้ เมื่อพิจารณาเพียงปริมาณมิได้ลึกซึ้งไปถึงการแตกตัวของมัน ดังนั้นการใช้หน่วยทั้งสองสลับกันบ้างก็ไม่เกิดปัญหาในการคำนวณ

การคำนวณผลของการไทเทรตจำเป็นต้องทราบปริมาณและความเข้มข้นที่แน่นอนของไทเทรนต์ ที่ใช้ไปและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต้องสามารถเขียนสมการทางเคมีได้ และทราบอัตราส่วนที่ทำปฏิกิริยากัน (reacting ratio) ของสารที่ถูกไทเทรตกับไทเทรนต์



โดยที่ A = ไทเทรนต์ (titrant), B = สารที่ถูกไทเทรต (substance to be titrated)-
เมื่อ a โมลของไทเทรนต์ A ทำปฏิกิริยาพอดีกับ b โมลของสาร B ที่ถูกไทเทรต ค่าอัตราส่วนที่ทำปฏิกิริยากัน (R) คือจำนวนโมลของ B ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับไทเทรนต์ A 1 โมล

$$R = \frac{b}{a}$$

การคำนวณผลที่ได้ทำเป็นขั้นตอนได้ดังนี้

ขั้นที่ 1 คำนวณจำนวนมิลลิโมลของไทเทรนต์ A

$$\text{no. m moles}^* = V_A M_A$$

ขั้นที่ 2 คำนวณมิลลิโมลของสารที่ถูกไทเทรต, B

$$\text{no. m moles}_B = \text{no. m moles}_A R = V_A M_A R = V_A M_A \cdot \frac{b}{a}$$

หรือ

$$\frac{V_B M_B}{b} = \frac{V_A M_A}{a}$$

ขั้นที่ 3 คำนวณน้ำหนักของสารที่ถูกไทเทรต, B

$$\text{mg}_B = (\text{no. m moles}_B)(M.W._B) = V_A M_A R (M.W._B)$$

ขั้นที่ 4 คำนวณเปอร์เซ็นต์ของสารที่ถูกไทเทรต

$$\% B = \frac{\text{mg}_B}{\text{mg sample}} \times 100$$

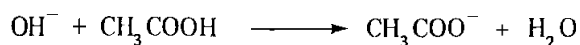
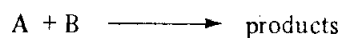
สรุป

$$\text{mg}_B = (V_A)(M_A)(R)(M.W._B)$$

$$B = \frac{(V_A)(M_A)(R)(M.W._B)(100)}{\text{mg sample}}$$

ตัวอย่างที่ 7.7 จงคำนวณหาน้ำหนักของกรดน้ำส้ม (CH_3COOH) ที่มีอยู่ในสารละลาย ตัวอย่าง 5.00 ลบ.ซม. ของน้ำส้มสายชู ซึ่งผลปรากฏว่าสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.1000 M ถูกใช้ไปในการไทเทรตจำนวน 35.0 ลบ.ซม.

วิธีทำ



$$R = 1$$

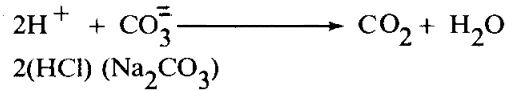
$$(V_{\text{OH}^-})(M_{\text{OH}^-})(M.W._{\text{CH}_3\text{COOH}}) = \text{mg}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$(35.00) \times (0.1000) \times (60.03) = 210.1 \text{ มิลลิกรัม}$$

$$\therefore \text{น้ำหนักของกรดน้ำส้ม} = 210.1 \text{ มิลลิกรัม}$$

ตัวอย่างที่ 7.8 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของโซเดียมคาร์บอเนตในสารตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ซึ่งถูกไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานกรดเกลือโดยใช้เมธิลออเรนจ์ (methyl orange) เป็นอินดิเคเตอร์

วิธีทำ

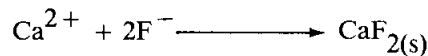


$$R = \frac{1}{2} \text{ เพราะใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์}$$

$$\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 = \frac{(V_{\text{HCl}})(M_{\text{HCl}})(\frac{1}{2})(M.W_{\text{Na}_2\text{CO}_3})(100)}{\text{mg sample}}$$

ตัวอย่างที่ 7.9 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของฟลูออไรด์ในสารตัวอย่างหนัก 92.5 มิลลิกรัม ซึ่งเมื่อนำมาไทเทรตกับ 0.0500 M แคลเซียมเปอร์คลอเรต ปริมาตรที่ถูกใช้ไปเท่ากับ 19.80 ลบ.ซม.

วิธีทำ



$$R = 2, M.W_{\text{F}^-} = 19.00$$

$$\begin{aligned} \% \text{F}^- &= \frac{(V_{\text{Ca}})(M_{\text{Ca}})(2)(M.W_{\text{F}^-})(100)}{\text{mg sample}} \\ &= \frac{(19.80) \times (0.0500) \times (2) \times (19.00) \times (100)}{92.5} \\ &= 40.7 \end{aligned}$$

การคำนวณความเข้มข้นของสารละลายจากการหาความเข้มข้นที่แน่นอน

ถ้าเป็นการคำนวณเพื่อหาโมลาริตีของสารละลายมาตรฐาน โดยวิธีการชั่งสารปฐมภูมิ B อย่างละเอียดแล้วนำมาละลายเพื่อไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน A ความเข้มข้นของ A จะคำนวณได้ดังนี้

$$a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow \text{products}$$

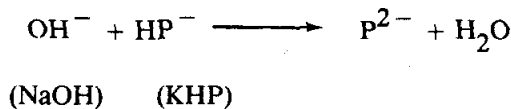
$$R = \frac{b}{a}$$

$$(V_A)(M_A)(R)(M.W_B) = \text{mg}_B$$

$$M_A = \frac{\text{mg}_B}{(V_A)(R)(M.W_B)}$$

ตัวอย่างที่ 7.10 สารปฐุมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต จำนวน 410.4 มิลลิกรัม (M.W. = 204.2 g) เมื่อนำมาละลายน้ำแล้วไทเทรตกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปรากฏว่าใช้ NaOH ไปจำนวน 36.70 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของ NaOH

วิธีทำ



$$R = 1$$

$$(V_A) (M_A) (M.W._B) = \text{mg B}$$

$$(36.70) (M_A) (204.2) = 410.4$$

$$M_A = \frac{410.4}{(36.70) (204.2)}$$

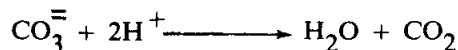
$$= 0.0548$$

โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น = 0.0548 M

ตัวอย่างที่ 7.11 สารตัวอย่าง NaHCO₃ หนัก 0.4671 กรัม เมื่อละลายน้ำแล้วนำมาไทเทรตกับกรดเกลือ ปรากฏว่าใช้กรดเกลือไปเท่ากับ 40.72 ลบ.ซม.



กรดเกลือที่ใช้นี้ถูกนำมาหาความเข้มข้นที่แน่นอนกับ 0.1876 กรัม โซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) โดยเกิดปฏิกิริยา



การไทเทรตจะใช้ HCl เท่ากับ 37.86 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ NaHCO₃ ในสารตัวอย่าง

วิธีทำ

$$\begin{aligned} \text{ความเข้มข้นของ HCl} &= \frac{\text{mgNa}_2\text{CO}_3}{(V_{\text{HCl}})(1/2)(M.W._{\text{Na}_2\text{CO}_3})} \\ &= \frac{187.6 \times 2}{37.86 \times 105.99} \\ &= 0.09350 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\% \text{ NaHCO}_3 = \frac{M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} \times R \times M.W._{\text{NaHCO}_3} \times 100}{\text{mg sample}}$$

$$= \frac{0.09350 \times 40.72 \times 1 \times 84.01}{467.1} \times 100$$

$$= 68.48$$

2. การคำนวณโดยใช้หน่วยนอร์แมลิตี (Calculation with normality)

การคำนวณใช้หลักที่ว่าสารที่ทำปฏิกิริยากันพอดีจะมีจำนวนกรัมสมมูลหรือจำนวนมิลลิกรัมสมมูลเท่ากัน :

เมื่อ $\text{no. eq. wt.} = N \times V (\text{dm}^3)$

หรือ $\text{no. meq.} = N \times V (\text{cm}^3)$

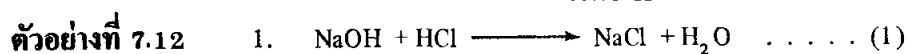
แสดงว่า $V_A N_A = V_B N_B$

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วเกี่ยวกับเรื่องหน่วยในบทที่ 3 เราสามารถหาจำนวนกรัมสมมูลได้จาก น.น.สาร (กรัม) ต่อน้ำหนักสมมูลของสารนั้น แสดงว่าการคำนวณหาความเข้มข้นเป็นนอร์แมลของสารละลายจำเป็นต้องทราบน้ำหนักสมมูล (equivalent weight) ของสาร วิธีการคำนวณน้ำหนักสมมูลของสารจำเป็นต้องทราบชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น และต้องสามารถดุลสมการทางเคมีที่เกิดขึ้นได้ ปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะมีวิธีการคำนวณน้ำหนักสมมูลแตกต่างกันดังนี้

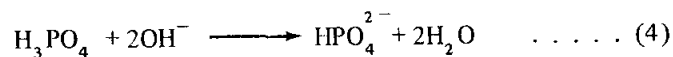
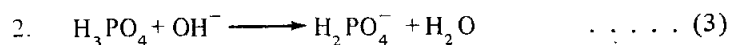
2.1 กรณีที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยากรด-เบส (Acid-base reaction)

น้ำหนักสมมูลคือน้ำหนักของสารที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1 กรัม อะตอมของไฮโดรเจนไอออนทั้งทางตรงและทางอ้อม หรืออาจกล่าวได้น้ำหนักสมมูล คือน้ำหนักโมเลกุลของสารหารด้วยจำนวนไฮโดรเจนไอออนที่เกิดปฏิกิริยาในกรด

$$\text{eq.wt.} = \frac{\text{form.wt.}}{\text{no. of } H^+}$$



$$\text{eq.wt. NaOH} = \frac{\text{form.wt. NaOH}}{1} \dots\dots (2)$$



จากสมการ (3)

$$\text{eq.wt. H}_3\text{PO}_4 = \frac{\text{form.wt. H}_3\text{PO}_4}{1}$$

จากสมการ (4)

$$\text{eq.wt.H}_3\text{PO}_4 = \frac{\text{form.wt.H}_3\text{PO}_4}{2}$$

2.2) กรณีที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาการเกิดตะกอนและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

น้ำหนักสมมูล คือน้ำหนักของสารที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1 กรัม น้ำหนักสูตรของแคตไอออนที่เกิดปฏิกิริยาในกรณีที่แคตไอออนนั้นเป็นยูนิวาเลนต์ (univalent) ถ้าแคตไอออนเป็นไดวาเลนต์ (divalent) น้ำหนักสมมูลจะเท่ากับน้ำหนักสูตรหารด้วย 2

$$\text{eq.wt.} = \frac{\text{form.wt.}}{\text{cation charge}} \dots \dots (7.8)$$

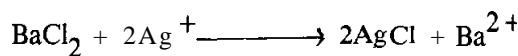
ตัวอย่างที่ 7.13



ในที่นี้แคตไอออนที่เกิดปฏิกิริยาคือเงินไอออน (Ag^+) ซึ่งเป็นยูนิวาเลนต์ดังนั้นจะพิจารณาน้ำหนักสมมูลของสาร (substance) ต่าง ๆ ได้ดังต่อไปนี้

สาร	น้ำหนักสมมูล
1. Ag^+	form.wt.Ag^1
2. AgNO_3	form.wt.AgNO_3
3. Ag_2SO_4	$\frac{\text{form.wt.Ag}_2\text{SO}_4}{2}$
4. NaCl	form.wt.NaCl
5. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\frac{\text{form.wt.BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2}$
6. BiOCl	form.wt.BiOCl

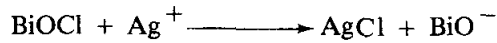
พิจารณาจากข้อ 5 ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



น้ำหนักสมมูลของ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีค่าเท่ากับ $\frac{\text{form.wt.BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2}$

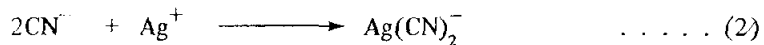
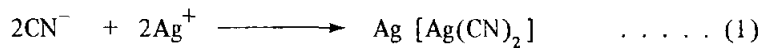
เนื่องจาก BaCl_2 ต้องทำปฏิกิริยากับ 2 gfw ของ Ag^+ มิใช่เนื่องจาก Ba^{2+} เป็นไอวาเลนซ์ การพิจารณาต้องพิจารณาจากแคตไอออนที่เกิดปฏิกิริยา (Ag^+) จะเห็นว่า 1 gfw Ag^+ ทำปฏิกิริยาพอดีกับ $\frac{1}{2}$ gfw. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ดังนั้น น้ำหนักสมมูลของ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จึงมีค่าเท่ากับ $\frac{\text{form.wt.}}{2}$

สำหรับกรณีของ BiOCl ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



จะเห็นได้ว่า 1 gfw ของแคตไอออนที่เกิดปฏิกิริยา (Ag^+) ทำปฏิกิริยาพอดีกับ BiOCl 1 gfw ดังนั้นน้ำหนักสมมูลของ BiOCl จึงมีค่าเท่ากับ form.wt. BiOCl ถ้าการพิจารณาผิดพลาดโดยเข้าใจว่า Bi^{3+} เป็นไตรวาเลนซ์ ดังนั้นน้ำหนักสมมูล ควรมีค่าเท่ากับ $\frac{\text{form.wt. BiOCl}}{3}$ ก็จะทำให้การคำนวณได้ผลไม่ถูกต้อง

สารประกอบชนิดเดียวกันอาจมีน้ำหนักสมมูลได้หลายค่า ดังตัวอย่างข้างล่างนี้
ตัวอย่างที่ 7.14



สมการ (1)

$$\text{eq.wt.KCN} = \text{form.wt.KCN}$$

สมการ (2)

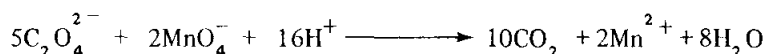
$$\text{eq.wt.KCN} = 2\text{form.wt.KCN}$$

จากตัวอย่างนี้จะเห็นได้ว่าการคำนวณหาน้ำหนักสมมูลจำเป็นต้องพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและต้องดุลสมการทางเคมีให้ได้ด้วย จึงจะคำนวณหาค่าน้ำหนักสมมูลได้ถูกต้อง

2.3) กรณีที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน

$$\text{eq.wt.} = \frac{\text{form.wt.}}{\text{เลขออกซิเดชันที่เปลี่ยนไป}} \quad \dots \dots (7.9)$$

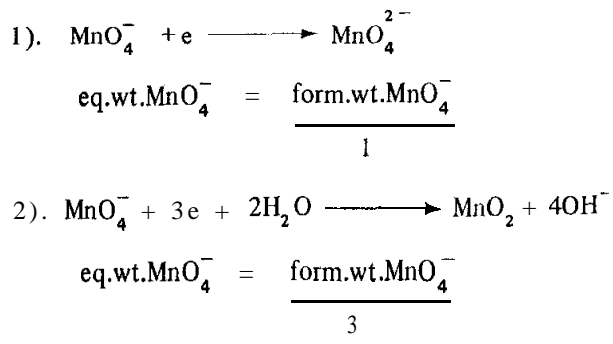
พิจารณาปฏิกิริยา

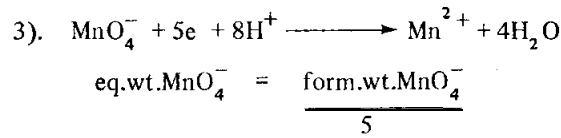


จากปฏิกิริยา Mn จะมีค่าเลขออกซิเดชันเปลี่ยนจาก +7 → +2 และ คาร์บอนด์ จะเปลี่ยนจาก +3 → +4 ดังนั้นพิจารณาน้ำหนักสมมูลได้ดังนี้

สาร	น้ำหนักสมมูล
Mn^{2+}	$\frac{\text{form.wt.}Mn^{2+}}{5}$
MnO_4^-	$\frac{\text{form.wt.}MnO_4^-}{5}$
$KMnO_4$	$\frac{\text{form.wt.}KMnO_4}{5}$
$Ca(MnO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$\frac{\text{form.wt.}Ca(MnO_4)_2 \cdot 4H_2O}{2 \times 5}$
CO_2	$\frac{\text{form.wt.}CO_2}{1}$
$C_2O_4^{2-}$	$\frac{\text{form.wt.}C_2O_4^{2-}}{2}$
$Na_2C_2O_4$	$\frac{\text{form.wt.}Na_2C_2O_4}{2}$

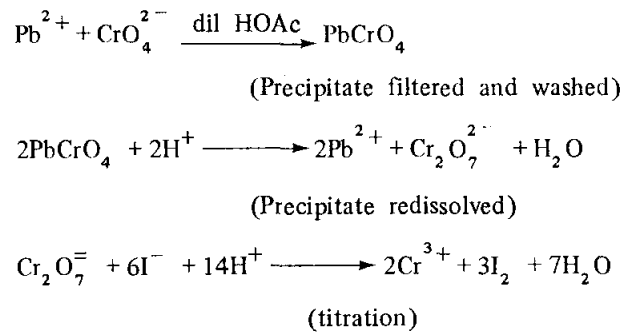
ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน สารตัวเดียวกันอาจมีน้ำหนักสมมูลได้หลายค่า ขึ้นอยู่กับว่าสารนั้นเกิดปฏิกิริยาอย่างไร ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในตอนต้นว่า ในการคำนวณหาน้ำหนักสมมูลจำเป็นต้องทราบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและดุลสมการ (balance equation) ทางเคมีให้ได้จึงจะคำนวณหาน้ำหนักสมมูลได้ถูกต้อง ตัวอย่าง $KMnO_4$ มีค่าน้ำหนักสมมูลได้ถึง 3 ค่า ตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ซึ่งนำมาเขียนเฉพาะครึ่งปฏิกิริยาได้ดังนี้





2.4) กรณีที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่ไม่เกิดโดยตรง

มีบ่อยครั้งที่การวิเคราะห์ทางปริมาตรวิเคราะห์ต้องการหาน้ำหนักสมมูลของสารประกอบหรือธาตุที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับสารตั้งต้น (reactant) เช่น ในกรณีที่ต้องการหาปริมาณของตะกั่วโดยวิธีการไทเทรตทางอ้อมโดยขั้นแรกตกตะกอน Pb^{2+} ให้เป็น PbCrO_4 ในสารละลายที่มีกรดน้ำส้ม เมื่อกรองและล้างตะกอนของ PbCrO_4 แล้วจึงนำตะกอนนี้มาละลายใหม่ด้วย HCl เจือจาง สารละลายที่ได้ก็จะประกอบด้วยไอออนของตะกั่ว และไอออนของไดโครเมต ขั้นสุดท้ายทำการไทเทรตสารละลายนี้ด้วยสารละลาย I^- ที่เป็นตัวรีดิวซ์ ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ขั้นตอนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดมีดังนี้



จุดประสงค์ของการคำนวณคือต้องการหาน้ำหนักสมมูลของ Pb^{2+} แต่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นสุดท้าย ซึ่งเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นเกิดขึ้นระหว่าง $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ กับ I^- จากปฏิกิริยาสังเกตได้ว่า Cr จะเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจาก +6 ไปเป็น +3 แต่ในปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของ Cr ทั้งหมด 2 ตัว ดังนั้นการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา = 6e จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมด 3 ปฏิกิริยานั้น สรุปได้ว่า

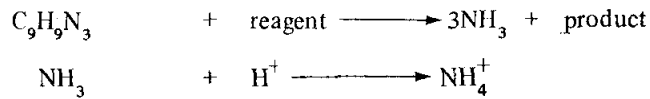
$$2\text{Pb}^{2+} \equiv 2\text{CrO}_4^{2-} \equiv \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \equiv 6e$$

$$\frac{2\text{gfw. Pb}^{2+}}{6} \equiv \frac{2\text{gfw. CrO}_4^{2-}}{6} \equiv \frac{\text{gfw. Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6} \equiv \frac{6\text{moles e}}{6}$$

แสดงว่ากรัมสมมูลของ Pb^{2+} จะหาได้จาก $\frac{\text{form.wt. Pb}^{2+}}{3}$ ในการไทเทรต ถ้าคำนวณได้ว่า I^- ที่ใช้ไปเป็นจำนวนกี่กรัมสมมูลก็แสดงว่ามี Pb^{2+} จำนวนเท่านั้นด้วย เมื่อนำจำนวนกรัมสมมูลของ Pb^{2+} ที่หาได้คูณกับน้ำหนักสมมูล ($\frac{\text{form.wt. Pb}^{2+}}{3}$) ก็จะได้น้ำหนัก

เป็นกรั่มของ Pb^{2+} ที่ต้องการ

ถ้าพิจารณาตัวอย่างเพิ่มขึ้น เช่น กรณีที่จะหาปริมาณไนโตรเจนในสารประกอบอินทรีย์ $C_9H_9N_3$ สามารถหาปริมาณได้โดยเปลี่ยน N ให้เป็นแอมโมเนีย แล้วไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานกรด



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาของการสะเทิน (neutralization titration) การหาน้ำหนักสมมูลขึ้นอยู่กับจำนวนไฮโดรเจนไอออน สารประกอบอินทรีย์ $C_9H_9N_3$ จะให้ $3NH_3$ ซึ่งทำปฏิกิริยาพอดีกับ $3H^+$ แสดงว่า $C_9H_9N_3$ จะสมมูลกับ $3H^+$ นั่นคือน้ำหนักสมมูลของ

$$C_9H_9N_3 = \frac{\text{form.wt. } C_9H_9N_3}{3}$$

2.5) การคำนวณผลของการไทเทรต

เมื่อทราบวิธีการคำนวณหาน้ำหนักสมมูลของสารแล้ว การคำนวณเพื่อหาปริมาณของสารตัวอย่าง หรือหาความเข้มข้นของสารตัวอย่าง โดยวิธีการใช้หน่วยนอร์แมลิตีจะสะดวกกว่าโมลาริตี โดยที่ไม่ต้องคำนึงถึงอัตราส่วนที่ทำปฏิกิริยา จะใช้กฎที่ว่าสารสองตัวที่ทำปฏิกิริยากันพอดี จะมีจำนวนกรัมสมมูลเท่ากันหรือ $V_A N_A = V_B N_B$ ตัวอย่างที่ 7.15 สารละลายกรดไฮโดรคลอริกถูกนำมาหาความเข้มข้นที่แน่นอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ถ้า 25.00 ลบ.ซม.ของ HCl ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 32.20 ลบ.ซม. ของ 0.0950 N NaOH จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นนอร์แมลของ HCl

วิธีทำ

$$V_A N_A = V_B N_B$$

$$(32.20) (0.0950) = (25.00)(N_{HCl})$$

$$N_{HCl} = 0.1224$$

ตัวอย่างที่ 7.16 จงคำนวณหาปริมาตรของ 12.1 N $HClO_4$ ที่ต้องใช้ทำให้เป็นสารละลายเจือจางปริมาตร 1 ลบ.ดม. และมีความเข้มข้น 0.1 N

วิธีทำ

$$V_{HClO_4} (12.1) = (1000)(0.1)$$

$$V_{HClO_4} = \frac{1000 \times 0.1}{12.1}$$

$$= 8.26 \text{ ลบ.ชม.}$$

ตัวอย่างที่ 7.17 สารตัวอย่าง 0.2000 กรัม ของโลหะผสม เมื่อนำมาละลายและตีบุกถูกออกซิไดส์เป็นดีบุก (II) ปรากฏว่าเมื่อไทเทรตดีบุก (II) ด้วย 0.1000 N $K_2Cr_2O_7$ จะใช้ $K_2Cr_2O_7$ ไปจำนวน 22.20 ลบ.ชม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของดีบุกในสารตัวอย่าง

วิธีทำ จากตัวอย่างต้องทราบว่า Sn (II) จะต้องถูกออกซิไดส์เป็น Sn (IV) แสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอน 2 ตัว นั่นคือ น้ำหนักสมมูลของ Sn จะเท่ากับน้ำหนักอะตอมหารด้วย 2

$$\text{eq.wt. Sn} = \frac{118.70}{2} = 59.35$$

$$V_A N_A = V_B N_B = \text{no. meq. B} \quad (1)$$

$$\text{no. meq. B} = \frac{\text{mg}_B}{\text{eq.wt.}_B} \quad (2)$$

$$V_A N_A = \frac{\text{mg}_B}{\text{eq.wt.}_B}$$

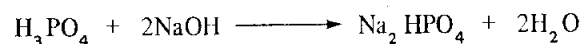
$$\text{mg}_B = V_A N_A (\text{eq.wt.}_B)$$

$$\begin{aligned} \% B &= \frac{V_A N_A (\text{eq.wt.}_B) (100)}{\text{mg sample}} \\ &= \frac{(22.20) (0.1000) (59.35) (100)}{200.0} \end{aligned}$$

$$\text{Sn} = 65.9 \%$$

ตัวอย่างที่ 7.18 สารตัวอย่าง 1.0000 กรัม ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1000 N NaOH ในการไทเทรต โดยใช้ ฟีนอลฟทาไลน์ เป็นอินดิเคเตอร์ จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ H_3PO_4 ในสารตัวอย่าง ซึ่งปรากฏว่าใช้ NaOH ไปเท่ากับ 28.16 ลบ.ชม.

วิธีทำ การใช้ ฟีนอลฟทาไลน์ เป็นอินดิเคเตอร์ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



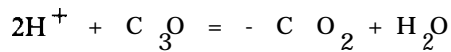
$$\text{eq.wt. } H_3PO_4 = \frac{\text{form.wt.}}{2} = 49.00$$

$$\% B = \frac{(V_A) (N_A) (\text{eq.wt.}_B) (100)}{\text{mg sample}}$$

$$= \frac{(28.16) (0.1000) (49.00) (100)}{1,000}$$

$$= 13.80$$

ตัวอย่างที่ 7.19 สารตัวอย่าง 150.0 มิลลิกรัม ของโซเดียมคาร์บอเนตที่บริสุทธิ์ ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 30.06 ลบ.ซม. ของสารละลาย HCl สำหรับการไทเทรต



จงคำนวณหาความเข้มข้น (นอร์แมลิตี) ของ HCl

วิธีทำ

$$\text{eq.wt. Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{form.wt.}}{2} = 52.99$$

$$V_A N_A = \frac{\text{mg}_B}{\text{eq.wt.}_B}$$

$$N_A = \frac{\text{mg}_B}{(\text{eq.wt.}_B) (V_A)}$$

$$= \frac{150.0}{(52.9)(30.06)}$$

$$= 0.09433$$

∴ ความเข้มข้นของ HCl = 0.09433 N

ตัวอย่างที่ 7.20 จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายไอโอดีนที่ถูกนำมาหาความเข้มข้นที่แน่นอนด้วย As₂O₃ ปรากฏว่าสารละลายไอโอดีน 37.34 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ As₂O₃ 0.2040 กรัม

วิธีทำ As₂O₃ เมื่อเตรียมเป็นสารละลายจะเกิดเป็น H₂AsO₃⁻ ซึ่งเกิดปฏิกิริยากับไอโอดีนดังนี้



$$\text{eq.wt. As}_2\text{O}_3 = \frac{\text{form.wt. As}_2\text{O}_3}{4} = \frac{197.8}{4} = 49.45$$

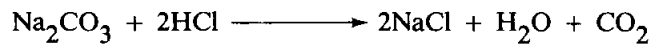
$$V_A N_A = V_B N_B = \frac{\text{mg}_B}{\text{eq.wt.}}$$

$$(37.34)N_{\text{I}_2} = \frac{0.2040}{49.45} \times 1000$$

$$N_{\text{I}_2} = \frac{0.2040 \times 1000}{37.34 \times 49.45}$$

$$\therefore \text{ความเข้มข้นของ } I_2 = 0.1105 \text{ N}$$

ตัวอย่างที่ 7.21 สารตัวอย่างที่บริสุทธิ์ของ 0.3542 กรัม Na_2CO_3 เมื่อนำมาละลายน้ำ และทำการไทเทรตกับสารละลายกรดเกลือปรากฏว่าใช้กรดเกลือไปจำนวน 30.23 ลบ.ซม. จะถึงจุดยุติ โดยใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นคือ

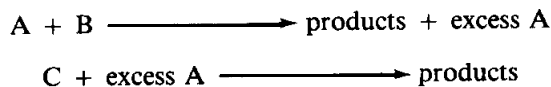


จงคำนวณหาความเข้มข้นของกรดเป็น นอร์แมล

วิธีทำ	eq.wt.	Na_2CO_3	=	$\frac{\text{M.W. Na}_2\text{CO}_3}{2}$
				= 105.99
				= 53.00
	no.meq.HCl		=	no.meq. Na_2CO_3
	$V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}$		=	$\frac{\text{mg } \text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{eq.wt. Na}_2\text{CO}_3}$
	$30.32 \times N_{\text{HCl}}$		=	$\frac{354.2}{53.0}$
		N_{HCl}	=	0.2211

3. การไทเทรตย้อนกลับ (Back Titrations)

เป็นวิธีการไทเทรตอีกวิธีหนึ่งที่ใช้หาปริมาณสาร B โดยการเติมสารละลายมาตรฐาน A ลงไปให้มากเกินไป แล้วจึงหาปริมาณของสารละลายมาตรฐาน A ที่มากเกินไปด้วยสารละลายมาตรฐาน C อีกตัวหนึ่ง



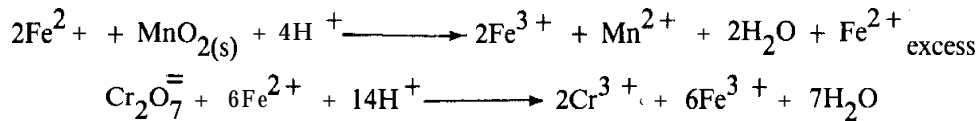
วิธีการของการไทเทรตย้อนกลับจะมีประโยชน์และนำมาใช้หาปริมาณได้ เมื่อเกิดกรณีที่การไทเทรตโดยตรง (Direct titration) เลือกลหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้ หรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง A และ B เกิดขึ้นช้ากว่าปกติ

3.1) ผลของการวิเคราะห์แบบการไทเทรตย้อนกลับสามารถคำนวณโดยลบจำนวนมิลลิกรัมสมมูลของ A ที่มากเกินไปออกจากมิลลิกรัมสมมูลของ A ที่เติมลงไปทั้ง

หมด ก็จะได้มิลลิกรัมสมมูลของ A ที่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาพอดีกับมิลลิกรัมสมมูลของ B

$$[(V_A N_A) - (V_C N_C)] (\text{eq.wt. B}) = \text{mg}_B$$

ตัวอย่างที่ 7.22 แมงกานีสไดออกไซด์ ถูกนำมาหาปริมาณ โดยทำการรีดิวซ์ด้วยเฟอร์รัสซัลเฟตที่มากเกินไปและ Fe^{2+} ที่มากเกินไปถูกไทเทรตย้อนกลับด้วยสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต



จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ MnO_2 ในสารตัวอย่าง 200.0 มิลลิกรัม เมื่อเติม 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 N Fe^{2+} แล้วต้องการ 16.00 ลบ.ซม. ของ 0.0800N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ในการไทเทรตย้อนกลับ

วิธีทำ

$$\text{eq.wt. MnO}_2 = \frac{\text{form.wt. MnO}_2}{2} = 43.47$$

$$\text{mg}_{\text{MnO}_2} = [(V_A N_A) - (V_C N_C)] (\text{eq.wt. MnO}_2)$$

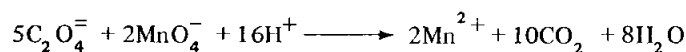
$$= [(50.00 \times 0.1000) - (16.00)(0.0800)](43.47)$$

$$= (3.720)(43.47)$$

$$\% \text{ MnO}_2 = \frac{(3.720)(43.47)(100)}{200.0}$$

$$= 80.85 \%$$

ตัวอย่างที่ 7.23 สารตัวอย่างที่บริสุทธิ์ของ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ หนัก 0.2856 กรัมเมื่อละลายน้ำและเติมกรด H_2SO_4 แล้วจึงนำมาไทเทรตด้วย 45.12 ลบ.ซม. ของ KMnO_4 ที่อุณหภูมิ 70°C ปรากฏว่าการไทเทรตนี้เกินจุดยุติจึงนำมาทำการไทเทรตย้อนกลับ (Back titration) กับ 0.1032-N ของกรดออกซาลิก ปรากฏว่าใช้ไปเท่ากับ 1.74 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของ KMnO_4 เป็น นอร์มัล



$$\text{meq. KMnO}_4 = \text{meq. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{meq. H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$V_{\text{KMnO}_4} \times N_{\text{KMnO}_4} = \frac{\text{mg Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{eq.wt. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} + V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงว่าออกซาลेटสูญเสียอิเล็กตรอนไป 2 ตัว ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{eq.wt. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= \frac{134.00}{2} = 67 \\ 45.1 \times 2 \times N_{\text{KMnO}_4} &= \frac{285.6 + 1.74 \times 0.1032}{67} \\ N_{\text{KMnO}_4} &= 0.0985 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 7.24 สมมติว่าในตัวอย่างที่ 7.23 นั้น ไม่ทราบค่าความเข้มข้นของกรดออกซาลิก แต่ทราบอัตราส่วนของปริมาตรของกรดออกซาลิกที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ KMnO_4 ดังนี้

$$1.00 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \equiv 1.048 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$$

จงคำนวณหาความเข้มข้นของ KMnO_4 และ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

วิธีทำ เปลี่ยนปริมาตรของกรด $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ไปเป็นปริมาตรของ KMnO_4

$$\therefore \text{cm}^3 \text{ KMnO}_4 \text{ ที่เท่ากับ } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ } 1.74 \text{ cm}^3 \text{ คือ } 1.74 \times 1.048 = 1.82 \text{ cm}^3$$

\therefore ปริมาตรของ KMnO_4 ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ คือ

$$45.12 - 1.82 = 43.30$$

$$\begin{aligned} \text{นั่นคือ} \quad 43.30 \times N_{\text{KMnO}_4} &= \frac{285.6}{67.0} \\ N_{\text{KMnO}_4} &= 0.0985 \end{aligned}$$

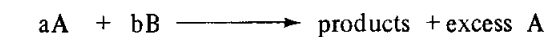
ความเข้มข้นของ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ หาได้จาก

$$V_{\text{KMnO}_4} \times N_{\text{KMnO}_4} = V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$1.048 \times 0.0985 = 1.00 \times N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$\therefore N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.1032$$

3.2 ในการวิเคราะห์หาปริมาณ โดยวิธีการไทเทรตย้อนกลับ สามารถคำนวณโดยใช้ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ได้เช่นกัน โดยต้องคำนึงถึงอัตราส่วนของปฏิกิริยาดังนี้



(titrant)



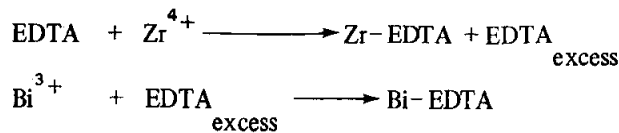
(back-titrant)

$$R_1 = \frac{b}{a} \qquad R_2 = \frac{d}{c}$$

$$[(V_A M_A) - (V_C M_C R_2)] (R_1)(M.W._B) = mg_B$$

ตัวอย่างที่ 7.25 0.0502 M EDTA จำนวน 10.00 ลบ.ซม. เติมลงในสารละลายของ Zr (IV) เมื่อทำการไทเทรตย้อนกลับปรากฏว่า EDTA ที่มากเกินไปจะทำปฏิกิริยาพอดีกับ 2.08 ลบ.ซม. ของ 0.0540-M บิสมัทไนเตรต จงคำนวณหาปริมาณของเซอร์โคเนียมในสารละลาย

วิธีทำ



$$R_1 = 1, R_2 = 1$$

น้ำหนักอะตอม Zr = 91.22

$$[(V_A M_A) - (V_C M_C R_2)] (R_1)(M.W._Zr) = mg_{Zr}$$

$$[(10 \times 0.0502) - (2.08 \times 0.0540)](91.22) = 35.55$$

น้ำหนักของ Zr ที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง = 35.55 มิลลิกรัม

4. การคำนวณโดยใช้หน่วยไตเตอร์ (Titer, T)

จากการอธิบายเรื่องหน่วยในบทที่ 3 ทราบว่าไตเตอร์คือหน่วยของความเข้มข้นที่มีความหมายเป็นน้ำหนักของสารใด ๆ ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายนั้น 1 หน่วยปริมาตร

$$T = \frac{\text{mg}}{\text{cm}^3} \quad \text{หรือ} \quad \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \quad \dots \dots (7.10)$$

จากหน่วยความเข้มข้นนอร์แมลลิตี

$$N = \frac{\text{mg}}{\text{cm}^3 \times \text{eq.wt.}} \quad \dots \dots (7.11)$$

$$(N \times \text{cm}^3 = \frac{\text{mg}}{\text{eq.wt.}})$$

แทนค่า (7.11) ลงใน (7.10)

$$T = N \times \text{eq.wt} \quad \dots \dots (7.12)$$

$$\text{หรือ } N = \frac{T}{\text{eq.wt}} \dots \dots (7.13)$$

ค่าน้ำหนักสมมูลที่ใช้ในสมการ 7.12 คือน้ำหนักสมมูลของสารที่จะมาทำปฏิกิริยากับสารละลายนั้น ไม่ใช่ น้ำหนักสมมูลของตัวถูกละลายในสารละลายเช่น ไตเตอร์ของกรด-HCl มีค่า = 4.00 มิลลิกรัม NaOH ต่อ 1 ลบ.ซม. เราสามารถหาความเข้มข้นของสารละลาย HCl ได้โดยนำเอา น้ำหนักสมมูลของ NaOH (= 40.00) ไปหารค่าไตเตอร์ของสารละลายกรด HCl จะได้ความเข้มข้นของสารละลาย HCl = 0.100 N

ตัวอย่างที่ 7.26 จงคำนวณหา

- a) NH_3 ไตเตอร์ของสารละลาย 0.120 N HCl
- b) BaO ไตเตอร์ของสารละลาย 0.120N HCl

a)
$$T = N \times \text{eq.wt. NH}_3$$

$$= 0.120 \times 17.0$$
 . . . ไตเตอร์ของ HCl = 2.04 mg. NH_3/cm^3

b)
$$T = N \times \text{eq.wt. BaO}$$

$$= 0.120 \times \frac{153.4}{2}$$

$$\therefore \text{ไตเตอร์ของ HCl} = 9.2 \text{ mg BaO}/\text{cm}^3$$

ตัวอย่างที่ 7.27 สารละลายของ NaOH มีค่ากรดออกซาลิกไตเตอร์เท่ากับ 9.45 mg/cm³ จงคำนวณหา นอร์แมลิตีของสารละลาย NaOH (M.W. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 126.0$)

วิธีทำ

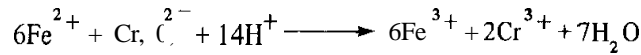
$$T = N \times \text{eq.wt. H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$N = \frac{9.45}{63.0}$$

$$= 0.150$$

ตัวอย่างที่ 7.28 สารละลายมาตรฐานของโพแทสเซียมไดโครเมตมีความเข้มข้น 5.422 กรัมต่อลบ.ดม. จงคำนวณหา Fe_3O_4 ไตเตอร์ของสารละลาย $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ในเทอมของมิลลิกรัมต่อลบ.ซม.

วิธีทำ เมื่อนำ Fe^{2+} ทำปฏิกิริยากับ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ปรากฏว่า $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 1 โมลจะทำปฏิกิริยาพอดีกับ Fe^{2+} 6 โมล หรือ 6 โมลของ Fe_3O_4 ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)



ความเข้มข้นเป็นนอร์แมล ของสารละลายไดโครเมต คือ

$$N = \frac{\text{g/dm}^3}{\text{eq.wt.} \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{5.422}{294.19/6} = 0.1106$$

$$T = N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times \text{eq.wt.} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$$

$$\begin{aligned} \text{eq.wt.} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 &= \text{M.W.} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \times \frac{6}{6} \\ &= 231.54 \end{aligned}$$

$$\therefore T = 0.1106 \times 231.54$$

$$= 25.61 \text{ mg Fe}_3\text{O}_4/\text{cm}^3$$

ตัวอย่างที่ 7.29 สารตัวอย่างทองแดงหนัก 0.6000 มิลลิกรัม ทำการวิเคราะห์โดยวิธีใช้ไซยาไนด์ ปรากฏว่าต้องใช้ KCN = 32.25 ลบ.ซม. ซึ่งสารละลาย KCN มีคอปเปอร์ไทเตเตอร์ = 0.0015000 mg/cm³ จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของทองแดงในสารตัวอย่าง

วิธีทำ

สารละลาย KCN 1 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ Cu = 0.001500 มิลลิกรัม

สารละลาย KCN 32.25 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ Cu = 32.25 x 0.001500 มิลลิกรัม

$$\therefore \% \text{ Cu} = \frac{32.25 \times 0.001500 \times 100}{0.6000}$$

$$= 8.062$$

เปรียบเทียบการวิเคราะห์โดยน้ำหนักกับปริมาตรวิเคราะห์

จากการเรียนรู้วิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนักในบทที่ 5 และวิธีปริมาตรวิเคราะห์ในบทที่ 7 นี้ เมื่อลองพิจารณาเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของการวิเคราะห์ทั้งสองวิธี จะสรุปได้ดังนี้

1. ข้อดีของวิธีปริมาตรวิเคราะห์

1.1 วิธีการของปริมาตรวิเคราะห์ ง่ายกว่าวิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก เพราะมีขั้นตอนน้อยกว่าไม่ต้องผ่านขั้นตอนยุ่งยาก เช่น การตกตะกอน, การกรอง, การล้างตะกอน, การทำให้แห้ง, และการชั่งน้ำหนักของตะกอนที่ได้ ซึ่งแต่ละขั้นตอนสามารถทำให้เกิดข้อผิดพลาดได้ง่าย

1.2 วิธีปริมาตรวิเคราะห์ มีสิ่งรบกวนน้อยกว่า (interference) การไทเทรตบางครั้งไม่ต้องผ่านขั้นตอนในการแยกมลทินออกก่อน แต่การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก อาจจำเป็นต้องแยก เพราะในการตกตะกอนต้องเติมตัวตกตะกอน (precipitant) ให้มากเกินไป ซึ่งอาจทำให้มลทินตกตะกอนลงมาด้วย

1.3 วิธีปริมาตรวิเคราะห์ ใช้ได้กับสารตัวอย่างหลายขนาดในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0.001 - 1.0 M

2. ข้อดีของการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก

2.1 ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีขนาดมากถึง 0.1-1 กรัม วิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนักจะถูกต้องแน่นอนกว่า

2.2 ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นในวิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนักส่วนใหญ่จะทราบสาเหตุ และหาทางแก้ไขได้ดีกว่า

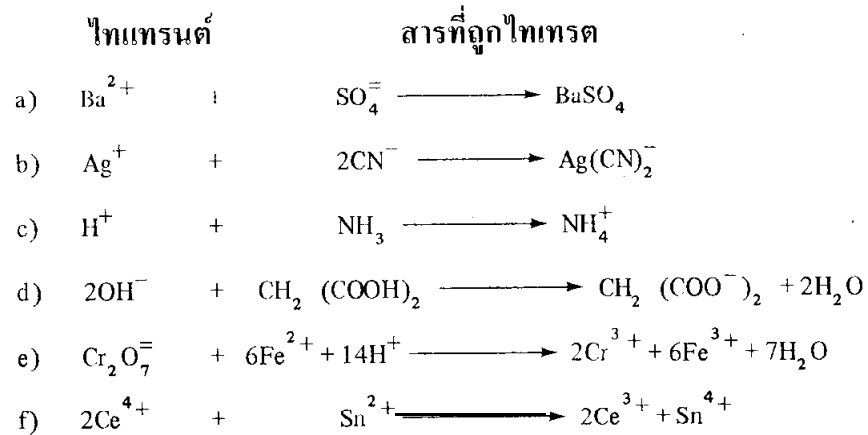
2.3 ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขณะที่ทำการวิเคราะห์เกิดช้ามาก วิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนักจะใช้ได้ผลดีกว่า เพราะมีโอกาสเติมตัวตกตะกอนให้มากเกินไป และตั้งทิ้งไว้ได้นาน แต่อย่างไรก็ตาม วิธีการปริมาตรวิเคราะห์อาจแก้ไขได้ โดยการไทเทรตย้อนกลับ (Back Titration)

แบบฝึกหัดบทที่ 7

- 1) (6.1) จงอธิบายความหมายของคำต่อไปนี้
 - a) titrant
 - b) standard solution
 - c) end point
 - d) equivalence point
 - e) titration error
- 2) (6.2) การเตรียมสารละลายมาตรฐานทำได้อย่างไร?
- 3) (6.3) สารที่จะนำมาใช้เป็นสารปฐมภูมิควรมีคุณสมบัติอย่างไร?
- 4) (6.4) ทำไมสารปฐมภูมิจึงต้องมีน้ำหนักโมเลกุลสูง?
- 5) การหาจุดยุติของการไทเทรตทำได้กี่วิธี อะไรบ้าง
- 6) (6.5) ปฏิบัติการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์แบ่งได้กี่ชนิด อะไรบ้าง
- 7) (6.6) การวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์มีหลักเกณฑ์ในการวิเคราะห์ทั่ว ๆ ไปอย่างไร
- 8) (6.7) จงหาน้ำหนักของ As_2O_3 ที่ต้องใช้ในการเตรียมสารละลาย 1 ลบ.ดม. เข้มข้น 0.1000 N As(III) (arsenic (+3) ถูกออกซิไดส์ไปเป็น arsenic (+5))
- 9) (6.8) สาร KHP หนัก 0.7546 กรัมทำปฏิกิริยาพอดีกับ NaOH 34.79 ลบ.ซม. ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอน จงคำนวณหาความเข้มข้นของ NaOH ตอบ 0.1062
- 10) สารละลายชนิดหนึ่งเมื่อนำมาเจือจางลง 12 เท่า ปรากฏว่าได้ความเข้มข้นเท่ากับ 0.125 M จงคำนวณหาความเข้มข้นเริ่มต้น
- 11) ต้องใช้สารละลายต่อไปนี้เท่าไร ในการเตรียมให้มีความเข้มข้น 0.10 M จำนวน 2 ลบ.ดม.
 - a) 1.5 M HNO_3 ตอบ 133.3
 - b) 6.7 M NaOH
 - c) 0.25 M HF
- 12) (6.9) จะต้องใช้กรดเกลือเข้มข้นกี่ลบ.ซม. ในการเตรียมให้ได้สารละลายที่เข้มข้น 0.100 M จำนวน 1 ลบ.ดม. ถ้า HCl เข้มข้นมีค่า 38% (wt/wt) และความถ่วงจำเพาะ 1.19

ตอบ 81. ลบ.ชม.

- 13) (6.10) จงหาปริมาตรของ H_2SO_4 เข้มข้น 0.5000 N ที่ต้องใช้เติมลงไป 200 ลบ.ชม. ของ 0.1500 NH_2SO_4 และเมื่อเจือจางเป็น 500 ลบ.ชม. แล้วมีความเข้มข้นเป็น 0.1000 N พอดี
- 14) ต้องใช้รีเอเจนต์ที่เข้มข้นจากโรงงานจำนวนเท่าไร เพื่อเตรียมเป็นสารละลายต่อไปนี้ (ดูความเข้มข้นของรีเอเจนต์จากภาคผนวก 3)
- 250 ลบ.ชม. ของ 1.0 M $HClO_4$
 - 5 ลบ.ชม. ของ 2.0 mM NH_3
 - 10 ลบ.ชม. ของ 8 M HCl
 - 0.5 ลบ.ชม. ของ 0.3 M CH_3COOH
- 15) จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายที่เกิดจากการเตรียมของสารละลายต่อไปนี้
- 25 ลบ.ชม. ของ H_3PO_4 เข้มข้น เจือจางให้เป็น 1 ลบ.ชม.
 - 10 ลบ.ชม. ของเอทานอล (ความหนาแน่น = 0.79 g/cm^3) เจือจางให้เป็น 100 ลบ.ชม.
 - 0.10 โมลของแก๊สแอมโมเนียละลายในน้ำ 350 ลบ.ชม.
- 16) ต้องใช้ 0.10 M H_2SO_4 กี่ลบ.ชม.เติมลงใน 50 ลบ.ชม. ของ 0.10 M $NaOH$ แล้วทำให้สารละลายมีความเข้มข้นของ $H_2SO_4 = 0.050 \text{ M}$
- 17) (7.1) จงเขียนอัตราส่วนที่ทำปฏิกิริยาของปฏิกิริยาต่อไปนี้



- 18) (7.2) จากโจทย์ข้อ 17 จงเขียนน้ำหนักสมมูล (equivalent weight) ของสารที่ถูกไทเทรตในเทอมของน้ำหนักสูตร

19) (7.3) ปฏิกริยาต่อไปนี้นี้เป็นปฏิกริยาชนิดใด และจงหาน้ำหนักสมมูลของสารประกอบที่อยู่ในคอลัมน์ขวามือในเทอมของน้ำหนักสูตร

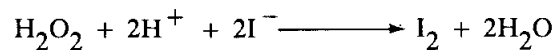
ปฏิกิริยา	สารประกอบ
a) $B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3$	$HClO_4, B, Na_2B_4O_7$ $NaBO_2 \cdot H_2O, 3H_2O$
b) $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$	$Na_2S_2O_3 \cdot I_2, SSO_3$
c) $NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$	$NH_3, H_2NNH_2, HCl, CH_2N_4$
d) $MnO_4^- + 6Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 6Fe^{3+} + 4H_2O$	$KMnO_4, FeSO_4, Fe_3O_4, Fe$

20) (7.4) จงหาน้ำหนักสมมูลของทองแดง (II) คลอไรด์ ($CuCl_2$) ในเทอมของน้ำหนักสูตร

- ในปฏิกิริยา $CuCl_2 + 2Ag^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2AgCl$
- ในปฏิกิริยา $2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow Cu_2I_2 + I_2$
- ในปฏิกิริยา $Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Cu + Zn^{2+}$
- ในปฏิกิริยา $Cu^{2+} + Cr^{2+} \longrightarrow Cu^+ + Cr^{3+}$

21) (7.5) ในสารละลายที่ประกอบด้วย KI หนัก 4.15 กรัม ซึ่งมีปริมาตรเท่ากับ 500 ลบ. ซม. จงบอกความเข้มข้นของสารละลาย KI ในเทอมของ

- ฟอร์แมลิตี
- นอร์แมลิตี เมื่อใช้ไทเทรนต์ Ag^+ ตอบ 0.0500 F
- นอร์แมลิตี เมื่อเกิดปฏิกิริยา $HgO + 4I^- + H_2O \longrightarrow HgI_4^{2-} + 2OH^-$
- นอร์แมลิตี เมื่อใช้เป็นตัวรีดิวซ์เกิดปฏิกิริยา



22) (7.6) สารละลายประกอบด้วย 2.120 กรัม ของโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ใน 400 ลบ. ซม. จงคำนวณหา

- ความเข้มข้นเป็นฟอร์แมล
- ความเข้มข้นเป็นนอร์แมลเมื่อเกิดปฏิกิริยา



- ปริมาตรของ HCl เข้มข้น 0.150 N ที่ต้องใช้ในการทำให้ CO_3^{2-} ของสารละลายจำ

นําน 25.00 ลบ.ซม. กลายเป็น HCO_3^-

ตอบ 8.33 ลบ.ซม.

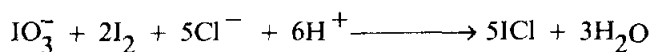
- 23) (7.7) สารประกอบโพแทสเซียมไฮโดรเจนไอโอเดต $[\text{KH}(\text{IO}_3)_2]$ ที่บริสุทธิ์ถูกนำมาใช้เป็นสารปฐมภูมิ โดยเตรียมเป็นสารละลาย 1 ลบ.ดม. จาก $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ จำนวน 9.75 กรัม จงบอกความเข้มข้นของสารละลาย $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ ในเทอมของ

a) ฟอรัมลิตี

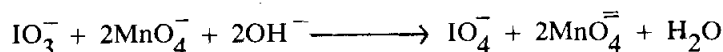
b) นอร์แมลิตี โดยใช้ $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ เป็นกรด

ตอบ 0.0250

c) ไตเตอร์เป็น $\text{mg. I}_2/\text{cm}^3$ โดยเกิดปฏิกิริยา



d) นอร์แมลิตี, ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของ MnO_4^- ในสารละลายที่เป็นเบส



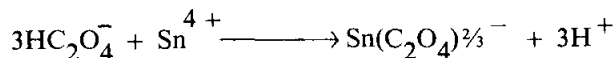
- 24) (7.8) จงคำนวณหาน้ำหนักสมมูลของโพแทสเซียมไฮโดรเจนออกซาเลต (KHC_2O_4) ในเทอมของน้ำหนักสูตร

a) เมื่อใช้เป็นกรด (ให้ H^+)

b) เมื่อเกิดปฏิกิริยากับเปอร์แมงกานेट



c) ใช้เป็นตัวทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Sn}(\text{IV})$



d) ใช้เป็นตัวตกตะกอนสำหรับ Ca^{2+}

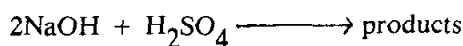
- 25) สารตัวอย่างเบสหนัก 5.3692 กรัม เมื่อนำมาละลายแล้วเจือจางให้มีปริมาตรเป็น 250 ลบ.ซม. นำ 50 ลบ.ซม. ของสารตัวอย่างมาไทเทรตกับ 0.2136 M HCl ปรากฏว่าใช้ HCl ไปเท่ากับ 27.66 ลบ.ซม. จึ่งถึงจุดยุติพอดีตามสมการ



จงคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของเบส

ตอบ 182

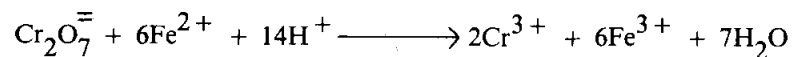
- 26) สารละลาย NaOH มีความเข้มข้นประมาณ 0.15 M เมื่อนำมาทำการหาความเข้มข้นที่แน่นอนด้วย 0.06082 M H_2SO_4



จงคำนวณว่าต้องบีบอัดสารละลาย H_2SO_4 มากี่ลูกบาศก์เซนติเมตร จึงจะทำให้
การไทเทรตใช้เบส $\text{NaOH} = 40$ ลบ.ซม. พอดี

27) (7.13) สารตัวอย่างคลอไรด์หนัก 0.3212 กรัมที่ไม่บริสุทธิ์ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1070-
N AgNO_3 จำนวน 35.52 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ NaCl ในสารตัวอย่าง

28) (7.14) จงคำนวณหาน้ำหนักของลวดเหล็กที่ใช้ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1.0 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
จำนวน 45.00 ลบ.ซม. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ตอบ 2.513 กรัม

29) สารตัวอย่าง 0.500 กรัม ประกอบด้วย Na_2CO_3 กับสารเนื่อย เมื่อนำมาวิเคราะห์
โดยการเติม 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 M HCl ให้มากเกินไปหลังจากนั้นทำการไทเทรต
ย้อนกลับ ปรากฏว่าใช้ NaOH 0.100 M จำนวน 5.6 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์
ของ Na_2CO_3 ในสารตัวอย่าง

ตอบ 47.1%

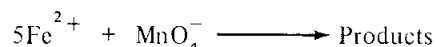
30) (7.15) สารกรดอินทรีย์ที่บริสุทธิ์หนัก 0.6079 กรัม นำมาละลายใน NaOH 45.67
ลบ.ซม. แล้วไทเทรตเบสที่มากเกินไปด้วย 3.25 ลบ.ซม. ของ 0.1200 N HCl เมื่อ
นำเบสนี้มาไทเทรตอีกครั้งหนึ่งพบว่า 39.33 ลบ.ซม. ของ NaOH จะทำปฏิกิริยาพอดี
กับกรด HCl จำนวน 31.69 ลบ.ซม. จงคำนวณหาน้ำหนักสมมูลของกรดอินทรีย์

31) (7.16) จงคำนวณหาปริมาตรของ 0.0450 M HCl ที่ต้องใช้ในการไทเทรตกับสาร
ตัวอย่าง โซเดียมคาร์บอเนตหนัก 0.1000 กรัม ซึ่งสารตัวอย่างนี้มี Na_2CO_3 อยู่เท่ากับ
90% ปฏิกิริยาของการไทเทรตคือ $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

32) (7.17) สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต เตรียมจากการละลาย 4.68 กรัม
 KMnO_4 ในน้ำแล้วเจือจางให้เป็น 500 ลบ.ซม. จงหาปริมาตรของสารละลายนี้ที่ทำ
ปฏิกิริยาพอดีกับสารตัวอย่างแร่หนัก 0.500 กรัม ที่มี Fe_2O_3 อยู่ 35.6%

ตอบ 7.53 ลบ.ซม.

33) จงคำนวณหาความบริสุทธิ์ของสารตัวอย่าง $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M.W. = 278.05) ถ้าสาร
ตัวอย่างหนัก 0.3616 กรัม ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.02013 M KMnO_4 จำนวน 12.53
ลบ.ซม.



ตอบ 97.0 %

- 34) สารตัวอย่างน้ำส้มสายชูจำนวน 20.0 ลบ.ซม. มีความหนาแน่น 1.055 กรัม/ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับเบส 40.34 ลบ.ซม. เข้มข้น 0.3024 N จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของกรดแอสซิติคในน้ำส้มสายชู
- 35) (7.18) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของคลอไรด์ในสารตัวอย่างหนัก 0.4179 กรัม ซึ่งทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1012 N AgNO_3 จำนวน 34.67 ลบ.ซม.

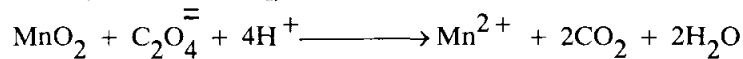
ตอบ 29.77%

- 36) (7.19) จงคำนวณหาน้ำหนักสารตัวอย่างแร่อะทาคาไมต์ $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ เพื่อทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1250 N AgNO_3 จำนวน 25.00 ลบ.ซม. ในการหาเปอร์เซ็นต์คลอไรด์

ตอบ 0.6677 กรัม

- 37) แร่เหล็กประกอบด้วย 25.0% Fe_2O_3 และ 12.0% Fe_3O_4 จงหาปริมาตรของ 0.120 N ตัวออกซิไดส์ที่ต้องใช้ในการไทเทรตสารตัวอย่าง 0.600 กรัม

- 38) สารตัวอย่างแร่ที่มี MnO_2 นำมาวิเคราะห์โดยการเติม $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ให้มากเกินไป และทำให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นกรด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



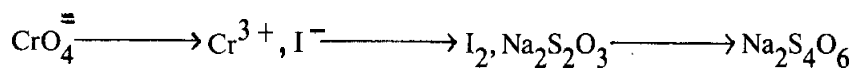
ออกซาเลตที่มากเกินไปทำการไทเทรตกับ KMnO_4 ออกซาเลตจะถูกออกซิไดส์เป็น CO_2 และเปอร์แมงกานีสจะถูกรีดิวซ์เป็น Mn^{2+} ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์คือ

สารตัวอย่างหนัก 1.000 กรัม, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ หนัก 0.4020 กรัม และปริมาตรของ 0.1000 N KMnO_4 ที่ใช้ไปเท่ากับ 20.00 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ MnO_2 ในสารตัวอย่าง

ตอบ 17.39

- 39) จากข้อมูลเดียวกันกับข้อ 38 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของออกซิเจน (O_2) และแมงกานีส (Mn) ในสารตัวอย่าง

- 40) สารตัวอย่างเงินหนัก 1.000 กรัม นำมาตกตะกอนเป็น Ag_2CrO_4 แล้วนำตะกอนมาละลายในกรด และเติม KI ให้มากเกินไป โครเมตจะออกซิไดส์ไอโอไดต์ไปเป็นไอโอดีน ปรากฏว่าไอโอดีนที่ได้ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 30.00 ลบ.ซม. ของ 0.0950 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของเงินในสารตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ตอบ 20.50

41) (7.21) จงหาไทเตอร์ของสารละลาย 0.0500 M KMnO_4 ในเทอมของ $\text{mg. Fe}_2\text{O}_3/\text{cm}^3$

42) (7.22) ไทเตอร์ของสารละลาย AgNO_3 คือ 22.7 $\text{mg.Cl}/\text{cm}^3$

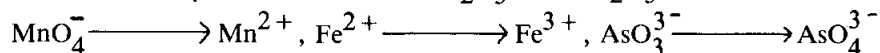
จงหาไทเตอร์ของสารละลาย AgNO_3 ในเทอมของ $\text{mg.Br}/\text{cm}^3$

43) จงหาความเข้มข้นของสารละลายเป็นไทเตอร์ในเทอมต่าง ๆ กันคือ

a) 0.150 N HCl ในเทอมของ CaO , Ca(OH)_2 , Na_2O และ NaOH

b) 0.240 N NaOH ในเทอมของ HCl , HClO_4 , H_2SO_4 และ CH_3COOH

c) 0.0200 M KMnO_4 ในเทอมของ FeO , Fe_2O_3 และ As_2O_3 ปฏิกริยา คือ



d) 0.120 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ในเทอมของ KMnO_4 และ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ปฏิกริยา คือ



44) (7.23) จงคำนวณหาจำนวนส่วนในล้าน (ppm) ของคลอไรด์และโซเดียมคลอไรด์

ถ้า 50.00 ลบ.ซม. ของสารตัวอย่างทำปฏิกิริยาพอดีกับ 27.38 ลบ.ซม. ของ 0.0785

N AgNO_3 โดยวิธีของมอห์ร และมีการไทเทรตแบลงค์ = 0.15 ลบ.ซม.

ตอบ 1.516 ppm Cl