

9 การไทเทรต กรด-เบส ACID-BASE TITRATION

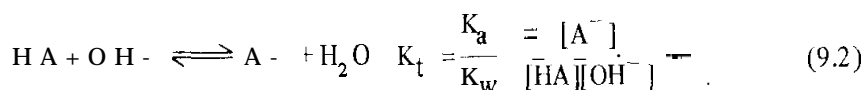
ในการไทเทรต กรด-เบส จะเกิดการเปลี่ยนแปลง pH ขึ้นในสารละลาย ค่า pH ของสารละลายแต่ละจุดขณะที่ทำงานไทเทรตสามารถวัดได้โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า พีเอชมิเตอร์ (pH meter) หรือถ้าทราบความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการไทเทรตก็สามารถคำนวณหา pH ของสารละลายแต่ละจุดที่ทำการไทเทรตได้ เมื่อนำค่าการเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลายที่ทำการไทเทรตมาสร้างกราฟโดยใช้ปริมาณของไทเทรนต์เป็นแกน x และค่า pH ของแต่ละจุดที่เติมไทเทรนต์เป็นแกน y จะได้กราฟที่เรียกว่า **เคอร์ฟของการไทเทรต (titration curve)** จากลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรตที่ได้ สามารถศึกษาถึงจุดสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรต และการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม กรด-เบสไม่ทุกชนิดที่สามารถทำการไทเทรตได้ คู่ของกรด-เบสที่เลือกมาทำการไทเทรตได้นั้น ต้องสามารถเกิดปฏิกิริยากันได้อย่างสมบูรณ์คือสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรตต้องมีค่าสูง และมีความเข้มข้นสูงพอเหมาะ เคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตคู่ของกรด-เบสที่เหมาะสมจะมีลักษณะของเคอร์ฟคมชัด หากจุดสมมูลได้ง่าย และมีโอกาสเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้หลายตัว

ค่าสมมูลของปฏิกิริยาของการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่คือ



จะปรากฏว่าการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูล (ΔpH) มีค่าเท่ากับ 5.20 เมื่อปริมาตรของไทเทรนต์ผิดไปจากจุดสมมูลเพียง ± 0.10 ลบ.ซม. ($\Delta V = 0.10$ ลบ.ซม.) เนื่องจากที่จุดสมมูลมีการเปลี่ยนแปลง pH ได้มาก ดังนั้นจึงมีโอกาสเลือกอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตได้หลายตัว ดังแสดงในรูปที่ 9.2

ค่าสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรตกรดอ่อนกับเบสแก่คือ



การเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูล (ΔpH) จะมีค่าน้อยกว่าการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่ นอกจากค่าสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรตจะมีอิทธิพลต่อกราฟแล้ว ค่าความเข้มข้นของสารละลายก็จะมีอิทธิพลด้วย ดังนั้นจึงตอบได้ยากมากกว่าค่าสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรตควรมีค่าเท่าไร จึงจะทำให้การไทเทรตเป็นไปได้ แต่เราสามารถบอกได้ว่าการไทเทรตที่เป็นไปได้ที่สามารถหาจุดสมมูลได้โดยมีความแน่นอนและถูกต้องนั้นควรเป็นการไทเทรตคู่กรด-เบสที่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลง pH (ΔpH) 1-2 หน่วย เมื่อเติมไทเทรนต์น้อยกว่าหรือมากกว่าจุดสมมูลเพียง 2-3 หยดเท่านั้น ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นการคำนวณหาค่า K_a ของกรดอ่อน และ K_t สำหรับการไทเทรตที่เป็นไปได้อย่างที่ 9.1 กรดอ่อน HA เข้มข้น 0.10 M จำนวน 50 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตกับเบสแก่เข้มข้น 0.10 M

(a) จงคำนวณหาสมมูลของปฏิกิริยา (K_t) ที่ทำให้เมื่อทำการไทเทรตไปได้ 49.95 ลบ.ซม. ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้สมบูรณ์ และเมื่อเติมเบสแก่เกินจุดสมมูล 1-2 หยด (0.05 ลบ.ซม.) ทำให้ pH เปลี่ยนแปลงไป 2.00 หน่วย

(b) คำนวณแบบข้อ a แต่ให้มี ΔpH เท่ากับ 1.00 หน่วย

วิธีทำ

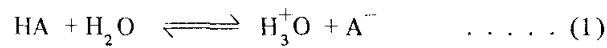
a) เมื่อเติมเบสแก่เกินจุดสมมูลไปเท่ากับ 0.05 ลบ.ซม. (ปริมาตรของสารละลายรวมทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 100.05 ลบ.ซม.) เราสามารถคำนวณหา pH ของสารละลายจากเบสแก่ที่เติมเกินลงไป

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.05 \times 0.1}{100.05} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 4.30$$

$$\text{pH} = 9.70$$

แสดงว่า pH เมื่อเติมไทเทรนต์ไป 49.95 ลบ.ซม. = $9.70 - 2.00 = 7.70$ ที่จุดที่มี pH = 7.70 นี้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้สมบูรณ์ ความหมายของการเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ในทางการวิเคราะห์หมายถึงว่ามี [HA] เหลืออยู่เพียง 1 ส่วนใน 1,000 ส่วน เดิมมี [HA] = $0.10 \times 50 = 5$ มิลลิโมล นั่นคือจะมี [HA] เหลืออยู่เท่ากับ $5 \times 10^{-3} = 0.005$ มิลลิโมล และมี $[\text{A}^-]$ เกิดขึ้น = 4.995 มิลลิโมล



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots \dots (2)$$

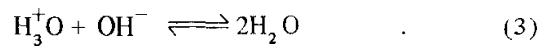
$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\approx 7.7 - \log \frac{4.995/99.95}{0.005/99.95}$$

$$= 4.70$$

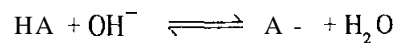
$$K_a = 2 \times 10^{-5}$$

จาก



$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \dots \dots (4)$$

(1)+(3)



$$K_t = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{OH}^-]} \quad \dots \dots (5)$$

(5) = (2)x(4)

$$\frac{K_a}{K_w} = K_t = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{OH}^-]}$$

$$K_t = \frac{K_a}{K_w} = \frac{2 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-14}}$$

$$= 2 \times 10^9$$

แสดงว่าในการไทเทรตกรดอ่อนกับเบสแก่ถ้าจะให้มีการเปลี่ยนแปลง pH (ΔpH) ที่จุดสมมูลเท่ากับ 2 หน่วย และความเข้มข้นของกรดอ่อนกับเบสแก่ที่ใช้เท่ากับ 0.10 M กรดอ่อนนั้นควรเป็นกรดอ่อนที่มีค่า K_a เท่ากับ 2×10^{-5} และมีค่าสมมูลของปฏิกิริยาของไทเทรต (K_t) เท่ากับ 2×10^9

b) เมื่อ $\Delta\text{pH} = 1.00$

pH ที่จุดเมื่อเติมไทเทรนต์ไป 49.95 ลบ.ซม. = $9.70 - 1 = 8.70$

$$\text{pK}_a = 8.70 - \log \frac{4.995/99.95}{0.005/99.95}$$

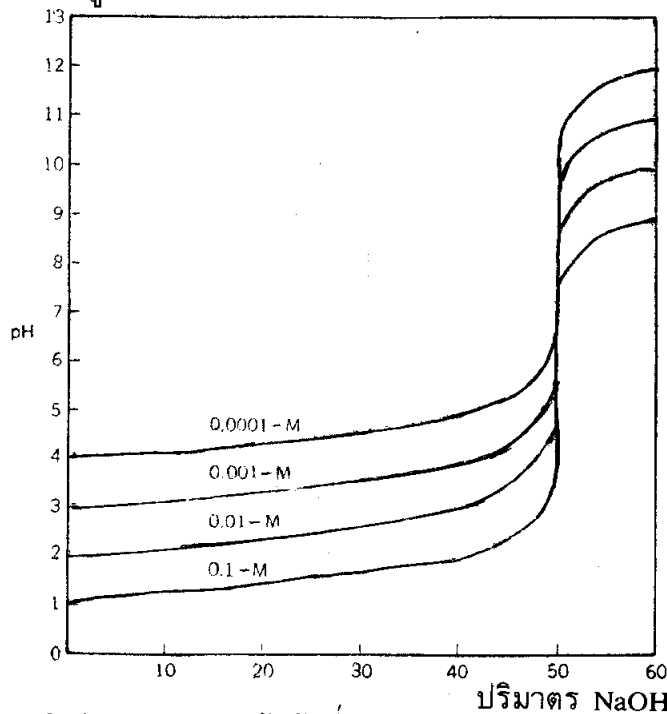
$$= 5.70$$

$$\text{K}_a = 2 \times 10^{-6}$$

$$\text{K}_t = \frac{\text{K}_a}{\text{K}_w} = \frac{2 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-14}}$$

$$= 2 \times 10^8$$

ตามที่กล่าวมาแล้วว่าการเปลี่ยนแปลง pH (ΔpH) ที่จุดสมมูลจะขึ้นอยู่กับค่า K_a หรือ K_t และความเข้มข้น พบว่าความเข้มข้นจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลของการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่ได้ดังแสดงในรูปที่ 9.1 ΔpH จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายที่ถูกไทเทรตกับไทเทรนต์ลดลง



รูปที่ 9.1 อิทธิพลของความเข้มข้นที่มีต่อการไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่

สำหรับกรดอ่อนความเข้มข้นมีอิทธิพลต่อกราฟเช่นเดียวกับค่า K_a หรือ K_t ดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 9.2 และรูปที่ 9.3 ซึ่งสรุปได้ดังนี้

1) ถ้ากรดอ่อนมีค่า K_a น้อย จะทำให้ pH ที่จุดสมมูลมีค่าสูงและ ΔpH มีค่าน้อย

2) ถ้าลดปริมาณของกรดอ่อน HA และทำการไทเทรตในปริมาตรเท่าเดิม ΔpH จะลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะว่าต้องใช้ปริมาณไทแทรนต์ลดลง แต่ถ้าใช้ปริมาณ HA เท่าเดิม แต่ลดปริมาณของสารละลายลงพบว่า ΔpH จะเพิ่มขึ้น

3) ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของไทแทรนต์จะทำให้ ΔpH เพิ่มขึ้น แต่มีความผิดพลาดสัมพัทธ์สูงขึ้น

4) การไทเทรตช่วงก่อนถึงจุดสมมูลไม่ว่าความเข้มข้นของสารละลายจะเป็นเท่าใดก็ตาม pH ของสารละลายจะมีค่าเท่ากัน ทั้งนี้เพราะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์

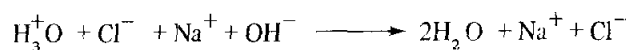
เคอร์ฟการไทเทรตของปฏิกิริยาสะเทินอย่างง่าย

(Titration curve for simple neutralization titration)

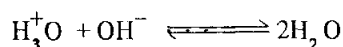
เคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตคู่กรด-เบส แต่ละคู่ก็มีลักษณะแตกต่างกันจะเป็นลักษณะเฉพาะตัวของการไทเทรตกรด-เบสคู่หนึ่ง ๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับค่า K_a หรือ K_t และความเข้มข้นของสารละลาย ตัวอย่างต่อไปนี้เป็น การแสดงวิธีการคำนวณ pH ของสารละลายที่จุดต่าง ๆ ที่ทำการไทเทรต สร้างเคอร์ฟของการไทเทรต และการคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต

1) การไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่

ในกรณีที่ทำการไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่ ซึ่งสารทั้ง 2 ตัวนี้สามารถแตกตัวเป็นไอออนได้หมดในสารละลาย เช่น ไทเทรตกรด HCl ด้วยเบส NaOH ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



Na^+ และ Cl^- จะยังคงแตกตัวเป็นไอออนอยู่ในสารละลาย และไม่มีผลต่อการทำให้สารละลายมี pH เปลี่ยนแปลง ดังนั้นการเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่สามารถเขียนได้เป็น



จะใช้ปฏิกิริยานี้เท่านั้นคิดคำนวณหา pH ของสารละลายเพื่อสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต

ตัวอย่างที่ 9.2 พิจารณาการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F ของสารละลายกรดเกลือ (HCl) ด้วยสารละลาย 0.100 F โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เพราะว่า HCl เป็นกรดแก่ที่เป็นกรดหนึ่งโปรตอน ดังนั้นความเข้มข้นของ $[H_3O^+]$ จะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของ HCl

HCl การคำนวณ pH เริ่มต้น ก่อนเติมเบสลงไป $[H_3O^+]$ จะมีความเข้มข้นเท่ากับ HCl

$$[H_3O^+] = 0.1000$$

$$pH = 1.0$$

คำนวณ pH เมื่อเติมเบส NaOH = 10.00 ลบ.ซม.

$$\text{no. m mole HCl ที่เหลืออยู่} = 50.0 \times 0.100 - 10.0 \times 0.100$$

$$= 4.0$$

$$\text{no. m mole } H_3O^+ = 4.0$$

$$\text{ปริมาตรสารละลายทั้งหมด} = 50.0 + 10.0$$

$$= 60 \text{ ลบ.ซม.}$$

$$[H_3O^+] = \frac{4.0}{60} \text{ F}$$

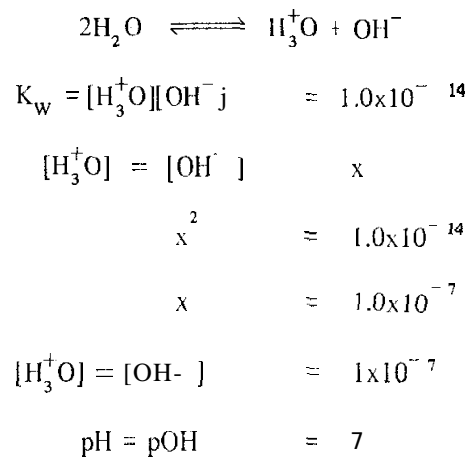
$$pH = -\log \frac{4.0}{60}$$

$$= 1.18$$

ในทำนองเดียวกันก็สามารถคำนวณ pH ที่จุดเมื่อเติมเบสลงไปปริมาณต่าง ๆ ได้ ในกรณีที่ยังไม่ถึงจุดสมมูล ซึ่งในการคำนวณ $[H_3O^+]$ คิดมาจาก HCl เพียงอย่างเดียวโดยไม่คำนึงถึง $[H_3O^+]$ ที่มาจากการแตกตัวของน้ำ เพราะว่าจะน้อยมากเมื่อเทียบกับ HCl ที่มีอยู่

การคำนวณที่จุดสมมูล (คือเมื่อเติมเบสลงไป 50.0 ลบ.ซม.)

เมื่อปฏิกิริยาถึงจุดสมมูลแสดงว่า HCl หรือ H_3O^+ ถูกทำปฏิกิริยาไปหมดในสารละลายก็จะมีเกลือ NaCl กับ H_2O การคำนวณหา $[H_3O^+]$ ต้องคิดจากการแตกตัวของน้ำ



การคำนวณ pH เมื่อเติมเบส 50.01 ลบ.ซม.

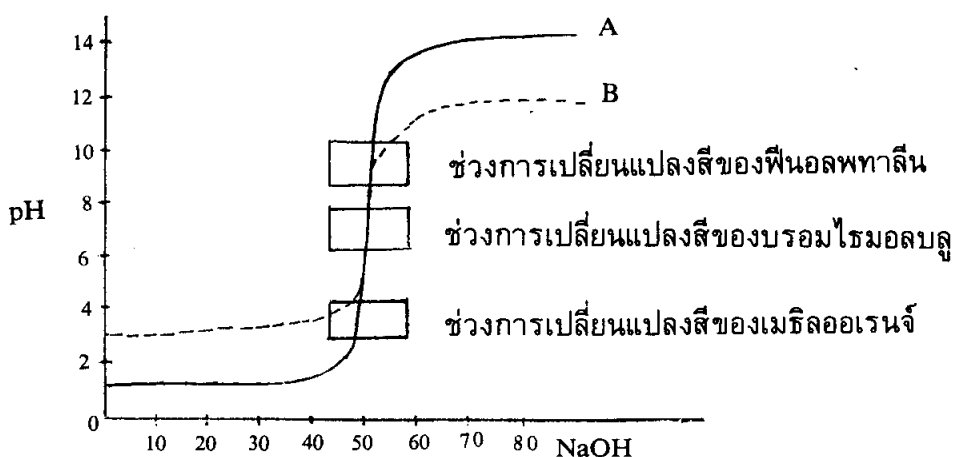
$$\begin{aligned} \text{no.m.mole. OH}^- \text{ ที่เหลือเกินพอ} &= 50.01 \times 0.100 - 50.0 \times 0.100 \\ \text{ปริมาตรทั้งหมดของสารละลาย} &= 50.01 + 50.0 \\ &= 100.01 \\ [\text{OH}^-] &= \frac{50.01 \times 0.100 - 50.0 \times 0.100}{100.01} \\ &\cong 1.0 \times 10^{-5} \text{ M} \\ \text{pOH} &= 5.00 \\ \text{pH} &= 14.00 - 5.00 = 9.00 \end{aligned}$$

ในทำนองเดียวกัน เราสามารถคำนวณค่า pH ของสารละลายแต่ละค่าที่เติมเบส (NaOH) ลงไปมากกว่านี้

เมื่อทำการคำนวณโดยวิธีนี้จะได้ค่า pH เมื่อเติมเบสปริมาณต่าง ๆ กันหลายค่า ดังข้อมูลที่แสดงไว้ในตารางที่ 9.1

ตารางที่ 9.1 การเปลี่ยนแปลง pH ขณะทำการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 F HCl ด้วย 0.100 F NaOH

ปริมาตร NaOH ที่เติม (cm ³)	pH
0.0	1.00
10.0	1.18
25.0	1.48
40.0	1.95
49.0	3.00
49.๐	4.00
49.99	5.00
50.00 จุดสมมูล	7.00
50.01	9.00
50.1	10.00
51.0	11.00
60.0	11.96
75.0	12.30
100.0	12.52



รูปที่ 9.2 กราฟของการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่ : เคอร์ฟ A คือ 0.100 F HCl ไทเทรต กับ 0.100 F NaOH เคอร์ฟ B คือ 0.00100 F HCl ไทเทรตกับ 0.00100 F NaOH

เคอร์ฟ A เป็นการไทเทรตระหว่าง 0.100 F HCl กับ 0.100 F NaOH ในการไทเทรตนี้จะใช้อินดิเคเตอร์ชนิดใดก็ได้ การเติมปริมาณของไทเทรนต์ลงไปมาก หรือน้อยเพียงหยดเดียวจากจุดสมมูล ($pH = 7$) ก็จะทำให้ pH เปลี่ยนไปได้มาก ดังนั้นจึงเลือกใช้อินดิเคเตอร์ได้ทั้ง 3 ชนิด เพราะช่วงการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ทั้ง 3 ชนิดนี้อยู่ในช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง pH มากที่สุดของการไทเทรต

เคอร์ฟ B เป็นการไทเทรตระหว่าง 0.00100 F HCl กับ 0.00100 F NaOH ในการไทเทรตนี้ถ้าจะให้ผลที่ถูกต้องแน่นอนควรใช้บรมิโธมอลบลูเป็นอินดิเคเตอร์ จะเห็นได้ว่าถ้าสารละลายเจือจางลงจะมีผลทำให้ช่วงของการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วแคบลง ทำให้การเลือกใช้อินดิเคเตอร์มีข้อจำกัดมากขึ้น

1.1) การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่

ในการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่ เช่น ไทเทรตกรด HCl ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ C_A กับเบสแก่ NaOH ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ C_B สามารถพิจารณาความผิดพลาดของการไทเทรต (titration error) ได้ดังนี้

ในสารละลายที่กรด HCl ถูกไทเทรตด้วยเบส NaOH จะมีสมการประจุสมดุลคือ :

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-] \quad \dots \dots (9.3)$$

สมการมวลสมดุลคือ

$$C_B = [Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \quad \dots \dots (9.4)$$

$$C_A = [Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \quad \dots \dots (9.5)$$

แทนค่าสมการ 9.4, 9.5 ลงในสมการ 9.3

$$C_B + [H_3O^+] = [OH^-] + C_A \quad \dots \dots (9.6)$$

C_B คือความเข้มข้นของเบส NaOH ในสารละลาย ณ จุดที่ทำการไทเทรตแล้ว

C_A คือความเข้มข้นของกรด HCl ในสารละลาย ณ จุดที่ทำการไทเทรตแล้ว จากสมการที่ 9.6 ย้ายข้างจะได้

$$C_B - C_A = [OH^-] - [H_3O^+]$$

นำ C_A หารตลอด

$$\left(\frac{C_B}{C_A} - 1 \right) = \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} \quad (9.7)$$

อัตราส่วน $\frac{C_B}{C_A}$ คือ ความเข้มข้นของไทเทรนต์ NaOH ต่อความเข้มข้นของสารที่ถูกไทเทรต ณ จุดที่ถูกไทเทรตนั้น ๆ (คือ $\frac{C_t}{C_s}$ ในสมการที่ 7.5)

นั่นคือ

$$\% \text{ titration error} = \left(\frac{C_B}{C_A} - 1 \right) \times 100 = \left(\frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} \right) \times 100 \quad \dots \dots (9.8)$$

ตัวอย่างที่ 9.3 จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต ถ้าไทเทรต 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.001 M HCl ด้วย 0.001 M NaOH เมื่อจุดยุติของสารละลายมี

a) pH = 4.5

b) pH = 10.0

วิธีทำ a) จากสมการที่ 9.8

$$\% \text{ titration error} = \frac{([OH^-] - [H_3O^+]) \times 100}{C_A}$$

จากโจทย์บอกว่าถึงจุดยุติเมื่อมี pH = 4.5 แสดงว่า

$$[H_3O^+] = 10^{-4.5}$$

$$[OH^-] = 10^{-(14-4.5)} = 10^{-9.5}$$

C_A คือความเข้มข้นของกรด ณ จุดที่ทำการไทเทรตแล้วนั้น ซึ่งคือจุดยุติ ดังนั้นปริมาตรของ NaOH ที่ใช้คือ 25.0 ลบ.ซม.

$$C_A = \frac{C_A^0 V_A}{V_A + V_B} = \frac{0.001 \times 25.0}{25.0 + 25.0} = \frac{0.001}{2} \text{ M}$$

$$\% \text{ titration error} = \frac{(10^{-9.5} - 10^{-4.5})}{(0.001)} \times 100 = 6.3 \%$$

$$\text{b) } \% \text{ titration error} = \frac{(10^{-4} - 10^{-10})}{(0.001)} \times 100 = +20 \%$$

2

การไทเทรตระหว่างกรดแก่ HCl และเบสแก่ NaOH ถ้าไม่มีความผิดพลาดของการไทเทรตเกิดขึ้นจะได้ pH ของสารละลายที่จุดยุติเท่ากับ 7 พอดี ซึ่งสารละลายที่มี pH = 7 จะมี $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$.

2) การไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่หรือเบสอ่อนด้วยกรดแก่

การคำนวณ pH ที่จุดต่าง ๆ ของการไทเทรตกรดอ่อน หรือเบสอ่อนจะยุ่งยากกว่ากรดแก่หรือเบสแก่ ทั้งนี้เพราะต้องคำนึงถึงการแตกตัวของกรดและเบสด้วย เราต้องคำนวณ pH อย่างน้อย 4 จุดต่อไปนี้ เพื่อนำมาสร้างไทเทรชันเคอร์ฟ คือ

1. ที่จุดเริ่มต้น เมื่อยังไม่เติมไทแทรนด์ลงไป สารละลายจะมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อนหรือเบสอ่อน ซึ่งสามารถคำนวณ pH ได้จากค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดหรือเบสนั้น ๆ

2. ที่จุดเมื่อเติมไทแทรนด์ก่อนถึงจุดสมมูล ขั้นนี้สารละลายจะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ การคำนวณ pH ใช้วิธีการเดียวกับการคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ ซึ่งเป็นสารละลายของเกลือของกรดอ่อนที่เกิดขึ้นกับกรดอ่อนที่เหลืออยู่ หรือเกลือของเบสอ่อนที่เกิดขึ้นกับเบสอ่อนที่เหลืออยู่

3. ที่จุดสมมูล (equivalence point) จะเกิดเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อนขึ้นทั้งหมด ให้คำนวณ pH จากสารละลายเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อนที่เกิดขึ้นนั้น

4. ที่จุดเมื่อเติมไทแทรนด์เกินจุดสมมูล ณ ที่จุดนี้จะมีกรดแก่หรือเบสแก่ที่ใช้เป็นไทแทรนด์เหลืออยู่มากเกินพอ ให้คำนวณ pH จากกรดแก่หรือเบสแก่ที่เกินพอนั้น ทั้งนี้เพราะ pH ที่เนื่องจากเกลือที่เกิดขึ้นจะมีผลน้อยกว่าที่เนื่องมาจากไทแทรนด์

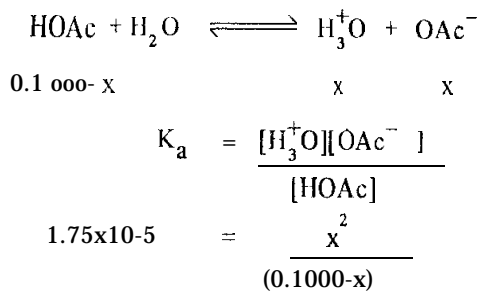
เคอร์ฟของการไทเทรตกรดอ่อน

(Titration curves for weak acids)

ตัวอย่างที่ 9.4 จงพิจารณาการไทเทรตและการสร้างกราฟของการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 F กรดแอสซิติค ($K_a = 1.75 \times 10^{-5}$) ด้วย 0.1000 F โซเดียมไฮดรอกไซด์

pH เริ่มต้น

ในสารละลายมีเพียง 0.1000 F HOAc เพียงอย่างเดียว



x น้อยมากเมื่อเทียบกับ 0.1000

$$x^2 = 1.75 \times 10^{-6}$$

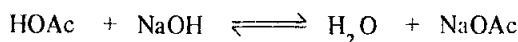
$$x = 1.32 \times 10^{-3} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log 1.3 \times 10^{-3}$$

$$= 2.88$$

ที่จุดเมื่อเติม NaOH = 10.00 ลบ.ซม.

ณ. จุดนี้สารละลายจะเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย NaOAc ที่เกิดขึ้นกับ HOAc ที่เหลืออยู่



จำนวนโมล NaOAc ที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับจำนวนโมลของ NaOH ที่เติมลงไป และจำนวนโมลของ HOAc ที่เหลืออยู่มีค่าเท่ากับจำนวนโมลของ HOAc ทั้งหมดที่เริ่มต้นลบด้วยจำนวนโมลของ NaOH ที่เติมลงไป

$$C_{\text{NaOAc}} = \frac{10.00 \times 0.1000}{60.00} = \frac{1.000}{60.00}$$

$$C_{\text{HOAc}} = \frac{50.00 \times 0.1000 - 10.00 \times 0.1000}{60.00} = \frac{4.000}{60.00}$$

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

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][1.000/60.00]}{[4.000/60.00]}$$

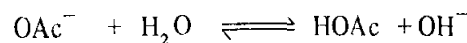
$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 7.00 \times 10^{-5} \\ \text{pH} &= 4.16 \end{aligned}$$

ทุก ๆ จุดที่เติมไทเทรนต์ก่อนถึงจุดสมมูล จะใช้วิธีการคำนวณแบบเดียวกับข้างต้น ซึ่งผลการคำนวณได้แสดงไว้แล้วในตารางที่ 9.2 ในการไทเทรตเมื่อถึง 50% ของการสะเทิน (เมื่อทำการไทเทรตโดยเติมเบสลงไปเท่ากับ 25.00 ลบ.ซม.) จะเห็นได้ว่า $[\text{NaOAc}]$ ที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับ $[\text{HOAc}]$ ที่เหลืออยู่ ดังนั้นการคำนวณจะได้ผลคือ $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$ หรือ $\text{pH} = \text{p}K_a$ ในทำนองเดียวกันการไทเทรตเบสอ่อนผลที่ได้เมื่อไทเทรตไปครึ่งหนึ่งก็คือ $\text{pOH} = \text{p}K_b$

pH ที่จุดสมมูล

ที่จุดนี้ HOAc ถูกทำปฏิกิริยาเกิดเป็น NaOAc ทั้งหมด สารละลายจะมีฤทธิ์เป็นเบสเพราะเป็นสารละลายเกลือของกรดอ่อน

$$C_{\text{NaOAc}} = \frac{0.1000 \times 50.00}{100.00} = 0.0500$$



$$K_b' = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HOAc}][\text{OH}^-]}{[\text{OAc}^-]}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{1.00 \times 10^{-14} \times 0.0500}{1.75 \times 10^{-5}}$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-14} \times 0.0500}{1.75 \times 10^{-5}}} \\ &= 5.34 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - (-\log 5.34 \times 10^{-6}) \\ &= 8.73 \end{aligned}$$

หลังจากเติมเบส 50.10 ลบ.ซม.

เมื่อเติมเบสเกินจุดสมมูล แสดงว่ามีเบสมากเกินพออยู่ในสารละลาย รวมกับเกลือของแอซีเตต ซึ่งเกลือของแอซีเตตจะแสดงฤทธิ์เป็นเบสด้วย แต่น้อยกว่าเบสโซเดียม

ไฮดรอกไซด์ ดังนั้นในการคำนวณสามารถใช้การคำนวณจากเบสที่มากเกินไป โดยถือว่า
แอสีเตตมีผลน้อยมากจนตัดทิ้งได้

$$[\text{OH}^-] \approx C_{\text{NaOH}} = \frac{50.10 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.1000}{100.1}$$

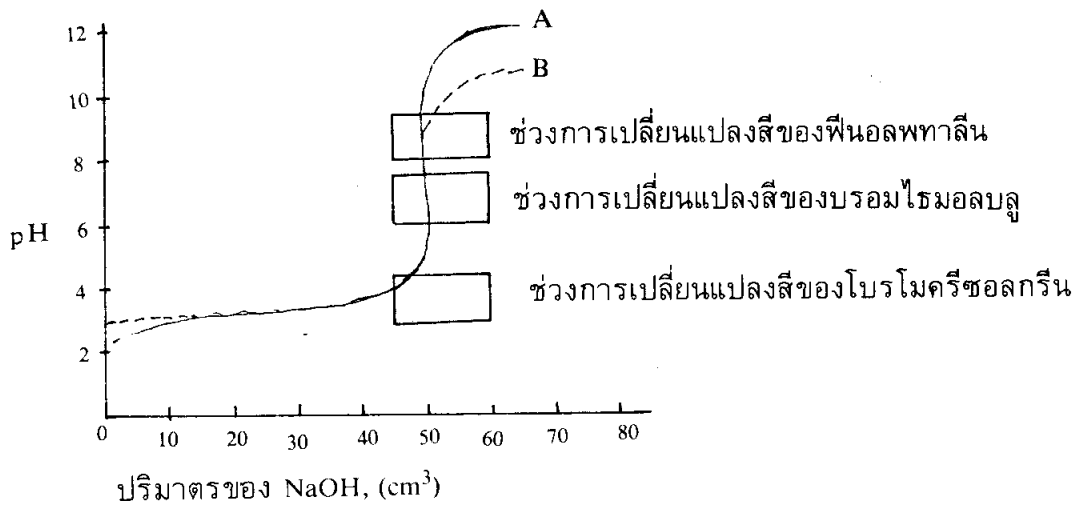
$$= 1.0 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = 4$$

$$\text{pH} = 14 - 4 = 10$$

ตารางที่ 9.2 ตารางการเปลี่ยนแปลง pH ระหว่างการไทเทรตกรดอ่อนกับเบสแก่

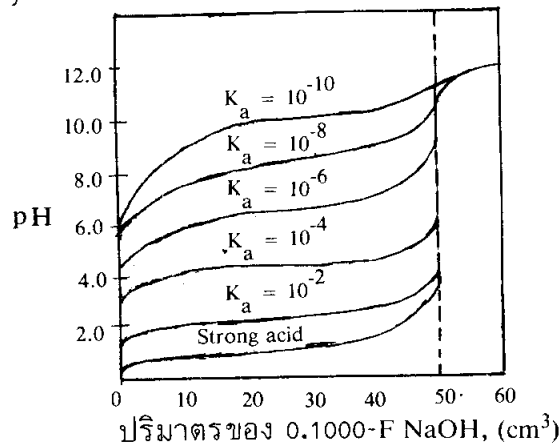
ปริมาตร NaOH (cm ³)	50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 F HOAc ถูกไทเทรตด้วย 0.1000 F NaOH (pH)	50.00 ลบ.ซม. ของ 0.00100 F HOAc ถูกไทเทรตด้วย 0.00100 F NaOH (pH)
0.00	2.88	3.91
10.00	4.16	4.30
25.00	4.76	4.80
40.00	5.36	5.38
49.00	6.45	6.45
49.90	7.46	7.46
50.00	8.73	7.73
50.10	10.00	8.00
51.00	11.00	9.00
60.00	11.96	9.96
75.00	12.30	10.30



รูปที่ 9.3 เคอร์ฟของการไทเทรตกรดแอซิดิกด้วย NaOH เคอร์ฟ A คือการไทเทรต 0.1000 F ของกรดด้วย 0.1000 F ของเบส เคอร์ฟ B คือการไทเทรต 0.00100 F ของกรดด้วย 0.00100 F ของเบส

จากรูปที่ 9.3 เป็นการสร้างกราฟ จากข้อมูลในตารางที่ 9.2 จะเห็นได้ว่า pH เริ่มต้นของเคอร์ฟ B สูงกว่าเคอร์ฟ A แต่จุดสมมูลของเคอร์ฟ B ต่ำกว่าเคอร์ฟ A ทั้งนี้เพราะสารละลายของเคอร์ฟ B เจือจางกว่า แต่อย่างไรก็ตาม pH จะต่างกันเล็กน้อยเท่านั้น ในจุดเริ่มต้นเคอร์ฟ B จะมี pH สูงกว่าเคอร์ฟ A แต่ช่วงถัดมาจะเท่ากัน ซึ่งเป็นช่วงของบัฟเฟอร์ และจะเป็นการชี้ให้เห็นว่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่นำมาไทเทรต

รูปที่ 9.4 คือ เคอร์ฟของการไทเทรต สารละลาย 0.1000 F ของกรดที่มีค่าคงที่ของการแตกตัวต่าง ๆ กัน



รูปที่ 9.4 ผลของการไทเทรตจะขึ้นอยู่กับความแรงของกรด

แสดงให้เห็นว่าช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูล จะแคบลงเมื่อเป็นสารละลายของกรดอ่อนมากขึ้น จะเห็นได้ว่าถ้าค่าคงที่ของการแตกตัวน้อยกว่า 1×10^{-8} แล้ว ไม่สามารถไทเทรตหาปริมาณได้ ต้องใช้วิธีการไทเทรตในสารละลายที่ไม่ใช้น้ำแทน (ดูรายละเอียดบทที่ 10)

การเลือกอินดิเคเตอร์ในการไทเทรต จากรูปที่ 9.3 และ 9.4 แสดงให้เห็นว่าอินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตกรดอ่อน จะมีข้อจำกัดมากกว่าการไทเทรตกรดแก่ ตัวอย่างเช่น การไทเทรต 0.1000 F ของกรด HOAc บรอมไธมอลบลู จะเหมาะสมมากกว่าโบรโมครีซอลกรีน เพราะว่าช่วงของการเปลี่ยนแปลงสีของบรอมไธมอลบลูจะอยู่ระหว่าง 4.7-5.0 ลบ.ชม. ของ 0.100 F NaOH ที่เติมลงไป ส่วนของโบรโมครีซอลกรีนจะต่ำกว่า ซึ่งใช้ไม่ได้ ดังนั้นควรไทเทรตโดยใช้บรอมไธมอลบลู ถ้าจะให้ผลที่ถูกต้องควรให้สีของอินดิเคเตอร์ที่ปรากฏเป็นจุดยุติเป็นสีของเบสฟอร์มมากกว่าเป็นสีที่อยู่ในช่วงที่เกิดการเปลี่ยนแปลง ในการไทเทรต ควรทำมาตรฐานของสีอินดิเคเตอร์บรอมไธมอลบลู ที่อยู่ในสารละลายที่เป็นเบสไว้คอยเปรียบเทียบสีในการไทเทรต จะทำให้ผลที่ได้ถูกต้องกว่า ถ้าจะให้ผลในการไทเทรตถูกต้องควรเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่มีการเปลี่ยนแปลงสีในช่วงที่เป็นเบส เช่น ฟีนอล์ฟทาลีน ซึ่งเป็นอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่สุดในการไทเทรตนี้

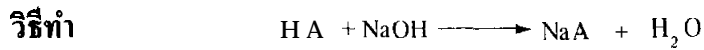
สำหรับการไทเทรต 0.00100 F ของกรด HOAc (เคอร์ฟ B ในรูปที่ 9.3) ซึ่งจะมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลแคบกว่า เคอร์ฟ A อินดิเคเตอร์ทั้งฟีนอล์ฟทาลีนและโบรโมไธมอลบลู จะใช้ได้ผลดีก็ต่อเมื่อต้องทำมาตรฐานของสีอินดิเคเตอร์ไว้เปรียบเทียบในการไทเทรต

ในการไทเทรตถ้าสารละลายเป็นกรดอ่อนมากขึ้นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลก็จะแคบลง ทำให้การเลือกใช้อินดิเคเตอร์มีข้อจำกัดมากขึ้น มีโอกาสเลือกใช้ได้น้อยลง กรดที่มีค่า K_a ต่ำ ความเข้มข้นของสารละลายที่จะใช้ไทเทรตควรมีมาก จึงจะทำให้ผลที่ได้ถูกต้อง

ในกรณีของตัวอย่างที่กล่าวมาข้างต้น การคำนวณ pH หลังจากที่ได้เติมเบสเกินจุดสมมูล จะคำนวณจากเบสที่เติมเกินลงไปเท่านั้น เกลือของกรดอ่อนที่เกิดขึ้นจะไม่นำมาคิดด้วย แต่ถ้าเป็นกรณีที่ปริมาตรของเบสที่เติมลงไปเกินจุดสมมูลเพียงเล็กน้อยเท่านั้นต้องนำเกลือของกรดมาคิดด้วย จะตัดทิ้งไปไม่ได้ หรือถ้าเป็นกรณีที่กรดเป็นกรดอ่อนมาก (K_a มีค่าน้อยมาก) จะทำให้เกลือของกรดอ่อนที่เกิดขึ้นมีความเป็นเบสมาก จึงต้องนำมาคิดด้วยทุกครั้ง

ตัวอย่างที่ 9.5 จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่ผสมด้วย 50.00 ลบ.ชม. ของ 0.100 F

HA ($K_a = 1.0 \times 10^{-7}$) และ 50.05 ลบ.ซม. ของ 0.100 F NaOH

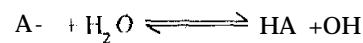


$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรรวมทั้งหมด} &= 50.00 + 50.05 \\ &= 100.05 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{NaA} &= \frac{50.00 \times 0.100}{100.05} \\ &\cong 0.0500 \text{ F} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{NaOH} &= \frac{50.05 \times 0.100 - 50.00 \times 0.100}{100.05} \\ &\cong 5.0 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

เนื่องจาก A^- ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำ



ให้ $[HA] = y = [OH^-]$

$$[A^-] = 0.0500 - y$$

$$[OH^-] \text{ ทั้งหมด} = 5.0 \times 10^{-5} + y$$

$$K_b' = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]}$$

$$\frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-7}} = \frac{y(5 \times 10^{-5} + y)}{(0.0500 - y)}$$

$$y^2 + 5.01 \times 10^{-5} y - 5.0 \times 10^{-9} = 0$$

$$y = 5.0 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [HA] = 5.0 \times 10^{-5}$$

$$[OH^-] = 5.0 \times 10^{-5} + y$$

$$= 1.0 \times 10^{-4}$$

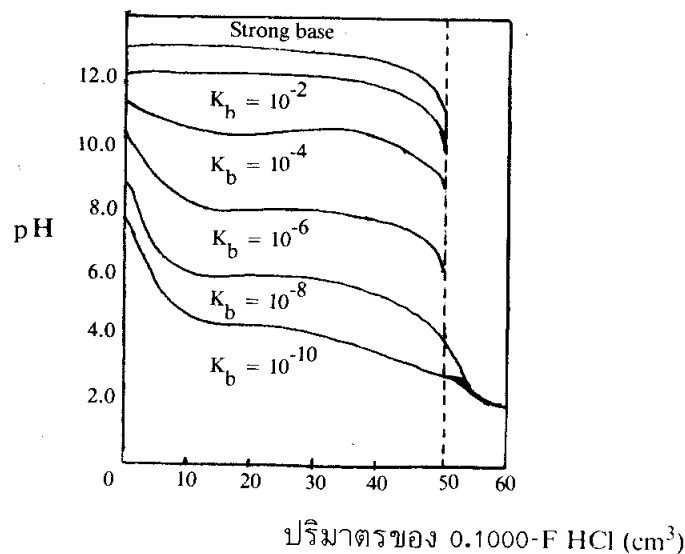
$$pOH = 4$$

$$pH = 10$$

เคอร์ฟของการไทเทรตเบสอ่อน

(Titration curves for weak bases)

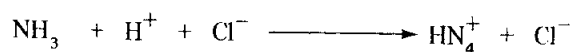
การคำนวณหาค่า pH และการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตจะคล้ายคลึงกับของกรดอ่อน แต่ลักษณะกราฟที่ได้จะตรงข้ามกัน ความเข้มข้นของสารละลายและ K_b จะมีผลต่อเคอร์ฟ เช่นเดียวกัน ดังรูปที่ 9.5



รูปที่ 9.5 ผลของการไทเทรตขึ้นอยู่กับความแรงของเบส

ตัวอย่างที่ 9.6 จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 100 ลบ.ซม. ของ 0.10 M NH_3 ด้วย 0.10 M HCl

วิธีทำ



pH ที่จุดเริ่มต้น

ในสารละลายมีเพียง 0.10 M NH_3



$$0.10 - y \qquad \qquad y \qquad y$$

$$K_b = 1.76 \times 10^{-5} = \frac{y^2}{(0.10 - y)}$$

$$y \ll 0.10 \quad \therefore y^2 = 1.76 \times 10^{-6}$$

$$Y = 1.33 \times 10^{-3}$$

$$pOH = -\log 1.33 \times 10^{-3}$$

$$= 2.88$$

$$pH = 11.12$$

เมื่อเติม HCl = 10.00 ลบ.ซม.

HCl จะทำปฏิกิริยากับ NH_3 ได้ NH_4Cl ซึ่งทำให้เกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์

ขึ้น

$$C_{NH_4Cl} = \frac{10.00 \times 0.10}{110} = \frac{1}{110}$$

$$C_{NH_3} = \frac{100 \times 0.10 - 10 \times 0.10}{110} = \frac{9}{110}$$

$$K_b = \frac{[OH^-] C_{NH_4Cl}}{C_{NH_3}}$$

$$[OH^-] = 1.76 \times 10^{-5} \times \frac{9/110}{1/110}$$

$$= 1.58 \times 10^{-4}$$

$$pOH = -\log 1.58 \times 10^{-4}$$

$$= 3.80$$

$$pH = 14 - 3.80 = 10.20$$

เมื่อเติม HCl = 50.00 ลบ.ซม.

ที่จุดนี้คือจุดกึ่งกลางของการไทเทรต

$$\therefore C_{NH_3} = C_{NH_4Cl}$$

$$pOH = pK_b$$

$$= -\log 1.76 \times 10^{-5}$$

$$= 4.75$$

$$pH = 14 - 4.75 = 9.25$$

ทุก ๆ จุดก่อนถึงจุดสมมูลสามารถคำนวณ pH ได้แบบเดียวกัน

ที่จุดสมมูล (equivalence point)

ที่จุดนี้คือจุดเมื่อเติม HCl = 100 ลบ.ซม. และในสารละลายจะมีแต่ NH_4Cl เกิดขึ้น

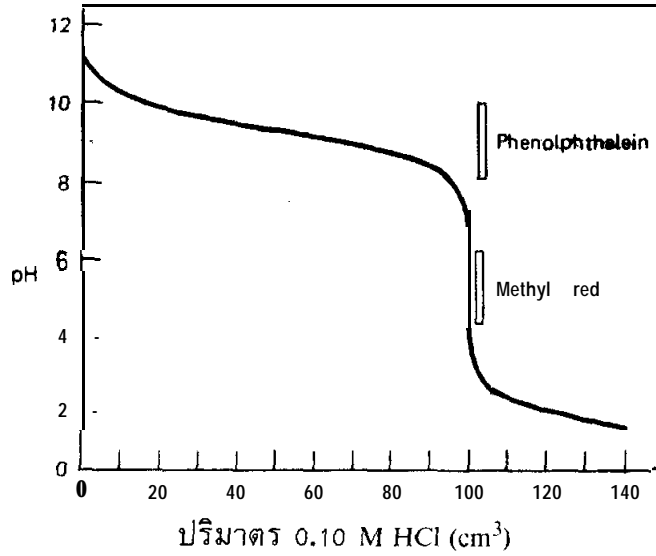
$$\begin{aligned} \text{NH}_4\text{Cl} &= \frac{0.100 \times 100}{200} = 0.050 \\ \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \\ 0.05 - x & \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x \\ K_{a'} &= \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \\ \frac{1 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} &= \frac{x^2}{(0.05 - x)} \\ x^2 &= 2.84 \times 10^{-11} \\ x &= 5.33 \times 10^{-5} \\ \text{pH} &= 4.27 \end{aligned}$$

เมื่อเติม HCl = 105 ลบ.ซม. คือเมื่อเติมเกินจุดสมมูล

$$\begin{aligned} \therefore [\text{HCl}] &= \frac{105 \times 0.10 - 100 \times 0.10}{205} \\ &= 2.44 \times 10^{-3} \\ \text{pH} &= -\log 2.44 \times 10^{-3} \\ &= 2.61 \end{aligned}$$

ทุก ๆ จุดที่เกินจุดสมมูลคำนวณ pH ได้จาก HCl ที่เติมเกินไป

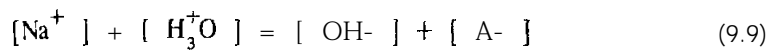
เมื่อคำนวณ pH ของสารละลายได้หลาย ๆ จุด ดังที่แสดงในตัวอย่างเมื่อนำค่าเหล่านั้นมาสร้างกราฟจะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 9.6



รูปที่ 9.6 เฮอร์ฟของการไทเทรต 100 ลบ.ซม. ของ 0.10 M NH₃ ด้วย 0.10 M HCl

2.1 การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่ ในการไทเทรตกรดอ่อน HA ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ C_A ด้วยเบสแก่ NaOH ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ C_B สามารถคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตได้ดังนี้

สมการประจุมดุล ณ จุดต่าง ๆ ที่ทำการไทเทรต คือ



สมการมวลสมดุล คือ

$$C_A = [HA] + [A^-] = \frac{C_A^0 V_A}{V_A + V_B} \quad (9.10)$$

$$C_B = [Na^+] = \frac{C_B^0 V_B}{V_A + V_B} \quad (9.11)$$

แทนค่า C_B = [Na⁺] ลงในสมการที่ 9.9

$$C_B + [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (9.12)$$

นำค่า C_A หาดลอด

$$\frac{C_B}{C_A} + \frac{[H_3O^+]}{C_A} = \frac{[OH^-]}{C_A} + \frac{[A^-]}{C_A} \quad \dots \dots (9.13)$$

ในเมื่อ $\frac{C_B}{C_A}$ คือ X (เศษส่วนของการถูกไทเทรตของกรด HA)

$$\therefore x + \frac{[H_3O^+]}{C_A} = \frac{[OH^-]}{C_A} + \frac{[A^-]}{C_A} \quad \dots \dots (9.14)$$

ย้ายข้าง

$$x = \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} + \frac{[A^-]}{C_A} \quad \dots \dots (9.15)$$

นำ 1 ลบออกทั้งสองข้าง

$$(x - 1) = \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} + \frac{[A^-]}{C_A} - 1 \quad (9.16)$$

จากสมการที่ 9.10

$$C_A - [A^-] = [HA] \quad (9.17)$$

$$1 - \frac{[A^-]}{C_A} = \frac{[HA]}{C_A} \quad (9.18)$$

$$\frac{[A^-]}{C_A} - 1 = -\frac{[HA]}{C_A} \quad (9.19)$$

แทนค่าสมการที่ 9.19 ลงในสมการที่ 9.16

$$(x - 1) = \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} - \frac{[HA]}{C_A} \quad (9.20)$$

$$(x - 1) = \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} - \alpha_0 \quad (9.21)$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ} \quad \alpha_o &= \frac{[HA]}{C_A} \\ &= \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \end{aligned}$$

เทอม $x-1$ คือ ความผิดพลาดของการไทเทรต สามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตได้ดังนี้

$$\% \text{ titration error} = \left(\frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} - \alpha_o \right) \times 100 \quad \dots \dots (9.22)$$

ตัวอย่างที่ 9.7 จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตกรดแอสซิติคเข้มข้น 0.150 M จำนวน 25.0 ลบ.ซม. ด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.200 M โดยใช้เมธิลเรด (Methyl red) เป็นอินดิเคเตอร์ จุดยุติสังเกตเห็นเมื่อสารละลายมี pH เท่ากับ 5.0 (pK_a ของกรดแอสซิติค = 4.76)

วิธีทำ

ณ จุดสมมูลที่กรดแอสซิติคทำปฏิกิริยาพอดีกับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์จะต้องใช้เบสโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ $\frac{0.150 \times 25.0}{0.200} = 18.75$ ลบ.ซม.

\therefore ปริมาตรรวมของสารละลาย ณ จุดสมมูล = 25.0 + 18.75 = 43.75

$$\text{นั่นคือ} \quad C_A = \frac{C_A^0 V_A}{V_A + V_B} = \frac{0.150 \times 25.0}{43.75} = \mathbf{0.0875 \text{ M}}$$

จากสมการที่ 9.22

$$\% \text{ titration error} = \left(\frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} - \alpha_o \right) \times 100$$

$$[H_3O^+] = 10^{-5.0}$$

$$[OH^-] = 10^{-9.0}$$

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \\ &= \frac{10^{-5.0}}{10^{-5.0} + 10^{-4.76}} = \frac{10^{-5.0}}{10^{-5.0} + 1.74 \times 10^{-5}} \\ &= \mathbf{0.365} \end{aligned}$$

แทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการของ % titration error

$$\begin{aligned} \% \text{ titration error} &= \left[\frac{(10^{-9.0} - 10^{-5.0})}{\mathbf{0.0857}} - 0.365 \right] \times 100 \\ &= (-1.17 \times 10^{-4} - 0.365) \times 100 \\ &= \mathbf{-0.365 \times 100} \\ &= \mathbf{-36.5} \end{aligned}$$

การคำนวณได้เครื่องหมายเป็นลบแสดงว่าจุดยุติถึงก่อนจุดสมมูล จะเห็นได้ว่าการไทเทรตที่เลือกใช้อินดิเคเตอร์ไม่เหมาะสมจะมีผลทำให้มีความผิดพลาดของการไทเทรตเกิดขึ้นมาก

ตัวอย่างที่ 9.8 จากตัวอย่างที่ 9.7 ถ้าเปลี่ยนเป็นใช้อินดิเคเตอร์ฟีนอลฟทาลีน ซึ่งจุดยุติสังเกตเห็นเมื่อสารละลายมี pH เท่ากับ 9.0 จะมีความผิดพลาดของการไทเทรตเท่าไร

วิธีทำ เช่นเดียวกับตัวอย่างที่ 9.7

$$C_A = \mathbf{0.0857}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-9.0}$$

$$\therefore [OH^-] = 10^{-5.0}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_2O]}{[H_3O^+] + K_a}$$

$$\alpha_0 = \frac{10^{-9.0}}{10^{-9.0} + 10^{-4.76}} = 5.75 \times 10^{-5}$$

แทนค่า $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, C_A และ α_0 ลงในสมการที่ 9.22

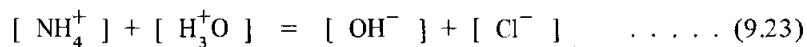
$$\begin{aligned} \% \text{ titration error} &= \left[\frac{(10^{-5} - 10^{-9})}{0.0857} - 5.75 \times 10^{-5} \right] \times 100 \\ &= (11.67 \times 10^{-5} - 5.75 \times 10^{-5}) \times 100 \\ &= (5.92 \times 10^{-5}) \times 100 \\ &= 5.92 \times 10^{-3} = 0.0059 \end{aligned}$$

จากตัวอย่างที่ 9.7 และ 9.8 สรุปได้ว่าควรใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ สำหรับการไทเทรตกรดแอซิดกับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ เพราะมีความผิดพลาดของการไทเทรตเกิดขึ้นน้อยเพียง 0.0059% ในขณะที่ใช้เมธิลเรดจะมีความผิดพลาดถึง -36.5%

2.2 การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรตเบสอ่อนด้วยกรดแก่

ในการไทเทรตเบสอ่อนแอมโมเนีย ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ C_B^0 ด้วยกรดแก่ HCl ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ C_A^0 สามารถคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตได้ดังนี้

สมการประจุสมดุล



สมการมวลสมดุล

$$C_B = [NH_4^+] + [NH_3] = \frac{C_B^0 V_B}{V_A + V_B} \quad (9.24)$$

$$C_A = [Cl^-] = \frac{C_A^0 V_A}{V_A + V_B} \quad (9.25)$$

แทนค่า C_A ลงในสมการ 9.23 แล้วนำ C_B หารดลอด จะได้

$$\frac{[NH_4^+]}{C_B} + \frac{[H_3O^+]}{C_B} = \frac{[OH^-]}{C_B} + \frac{C_A}{C_B} \quad (9.26)$$

$\frac{C_A}{C_B}$ คือ x (เศษส่วนของการถูกไทเทรตของเบส NH_3)

$$\therefore x = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} + \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_B} \quad (9.27)$$

จากสมการที่ 9.24

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= C_B - [\text{NH}_3] \\ \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_B} &= 1 - \frac{[\text{NH}_3]}{C_B} \end{aligned} \quad (9.28)$$

แทนค่าสมการ 9.28 ลงในสมการ 9.27

$$x - 1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} - \frac{[\text{NH}_3]}{C_B} \quad (9.29)$$

เพราะว่า

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[\text{NH}_3]}{C_B} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_b} \\ \therefore (x - 1) &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} - \alpha_0 \end{aligned} \quad (9.30)$$

$$\% \text{ titration error} = \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} - \alpha_0 \right) \times 100 \quad (9.31)$$

ตัวอย่างที่ 9.9 จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต 0.222 M NH_3 จำนวน 500 ลบ.ซม. ด้วย 0.115 M HCl เมื่อใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งสังเกตเห็นจุดยุติเมื่อสารละลายมี $\text{pH} = 8.50$ ($\text{p}K_b \text{ NH}_3 = 4.74$)

วิธีทำ ที่จุดสมมูลของปฏิกิริยาใช้ HCl ไปเท่ากับ $\frac{50 \times 0.222}{0.115} = 71.61$ ลบ.ซม.

$$\text{ปริมาตรรวมที่จุดสมมูล} = 50 + 71.61 = 121.61 \text{ ลบ.ซม.}$$

$$C_B = \frac{50 \times 0.222}{121.61} = 0.0913$$

จากโจทย์ สารละลายมี pH = 8.50

$$[H_3O^+] = 10^{-8.50} \quad , \quad [OH^-] = 10^{-5.50}$$

จากสมการที่ 9.31

$$\begin{aligned} \% \text{ titration error} &= \left(\frac{[H_3O^+] + [OH^-]}{C_B} - \alpha_0 \right) \times 100 \\ &= \left(\frac{[H_3O^+] - [OH^-]}{C_B} - \frac{[OH^-]}{[OH^-] + I} \right) \times 100 \\ &= \left(\frac{10^{-8.50} - 10^{-5.50}}{0.0913} - \frac{10^{-5.50}}{10^{-5.50} + 10^{-4.74}} \right) \times 100 \\ &= \left(\frac{-10^{-5.50}}{0.0913} - 0.148 \right) \times 100 \\ &= -14.8 \end{aligned}$$

3) เคอร์ฟของการไทเทรตสารละลายเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อน (Titration curves of solution of salts of weak acids or bases)

เกลือของกรดอ่อนสามารถถูกไทเทรตได้กับกรดแก่ และให้กรดอ่อนที่ไม่แตกตัว (undissociated weak acid) เกลือของเบสอ่อนสามารถถูกไทเทรตได้กับเบสแก่ และให้เบสอ่อนที่ไม่แตกตัว (undissociated weak base) เราต้องคำนวณ pH อย่างน้อย 4 จุดต่อไปนี้ เพื่อนำมาสร้างไทเทรชันเคอร์ฟ คือ

1. ก่อนเติมไทเทรนต์สารละลายเป็นสารละลายของเกลืออย่างเดียว ให้คิด pH จากสารละลายนี้

2. เมื่อเติมไทเทรนต์กรดแก่หรือเบสแก่ลงไปยังไม่ถึงจุดสมมูล สารละลายจะเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ คำนวณ pH ได้จากเกลือที่เหลือกับกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่เกิดขึ้น

3. ที่จุดสมมูลสารละลายมีเพียงกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่เกิดขึ้นเท่านั้น ให้คำนวณ pH จากความเข้มข้นของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่เกิดขึ้น

4. เมื่อเติมไทแทนต์เกินจุดสมมูล สารละลายจะประกอบด้วยกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่เกิดขึ้นกับกรดแก่ หรือเบสแก่ที่เติมลงไปมากกว่าจุดสมมูล ให้คำนวณ pH จากกรดแก่หรือเบสแก่ที่เติมเกินลงไปนั้น

ตัวอย่างที่ 9.10 สารละลาย 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.0500 F ของ NaCN ถูกไทเทรตด้วย 0.100 F HCl จงคำนวณหา pH หลังจากเติม

(1) 0.00, (2) 10.00, (3) 25.00 และ (4) 26.00 ลบ.ซม. ของกรด

วิธีทำ (1) เมื่อเติม 0.100 F HCl จำนวน 0.00 ลบ.ซม.

ไซยาไนด์ (CN^-) คือเกลือของกรดอ่อนที่มีฤทธิ์เป็นเบสอ่อนสามารถคำนวณหา pH ของสารละลายได้แบบเดียวกับตัวอย่างที่ 8.16 หน้า 300

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b C_{\text{NaCN}}} \\
 &= \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_{\text{NaCN}}} \\
 &= \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10^{-9}} \times 0.05} \\
 &= \sqrt{2.38 \times 10^{-7}} \\
 &= 4.88 \times 10^{-3} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.88 \times 10^{-3}} \\
 \text{pH} &= 10.69
 \end{aligned}$$

(2) **เมื่อเติม 0.100 F HCl จำนวน 10.00 ml.**

การเติม HCl ก่อนถึงจุดสมมูลจะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ขึ้น

$$\begin{aligned}
 C_{\text{NaCN}} &= \frac{50.00 \times 0.0500 - 10.00 \times 0.1000}{60.00} \\
 &= \frac{1.500}{60.00}
 \end{aligned}$$

$$C_{\text{HCN}} = \frac{10.00 \times 0.1000}{60.00}$$

$$= \frac{1.000}{60.00}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \cdot C_{\text{HCN}}}{C_{\text{NaCN}}}$$

$$= \frac{2.1 \times 10^{-9} \times 1.000/60.00}{1.500/60.00}$$

$$= 1.4 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8.85$$

(3) เมื่อเติม 0.100 HCl จำนวน 25.00 ลบ.ซม. (ที่จุดสมมูล)

เมื่อเติมกรดเกลือจำนวน 25.00 ลบ.ซม. จะทำปฏิกิริยาพอดีกับเบส NaCN ในสารละลายจะมีกรดอ่อน HCN เกิดขึ้น



$$C_{\text{HCN}}^{\text{ที่เกิดขึ้นทั้งหมด}} = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.00}$$

$$= 0.0333$$

การคำนวณหา pH ของสารละลายสามารถใช้สมการที่ 8.42 หน้า 288

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong \sqrt{K_a \cdot C_{\text{HCN}}} = \sqrt{2.1 \times 10^{-9} \times 0.0333}$$

$$\cong 8.37 \times 10^{-6}$$

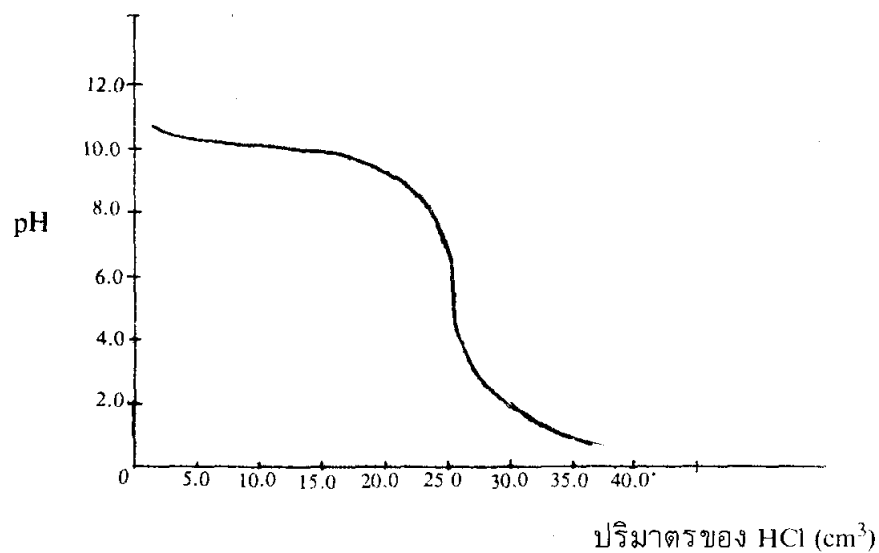
$$\text{pH} = 5.08$$

(4) เมื่อเติม 0.100 F HCl จำนวน 26.00 ลบ.ซม.

ในสารละลายจะมีกรดแก่ HCl มากเกินพอ ความเข้มข้นของ $[H_3O^+]$ จึงเนื่องมาจาก HCl เป็นส่วนใหญ่ที่มาจาก HCN จะน้อยมากจนตัดทิ้งได้

$$\begin{aligned}
 [H_3O^+] &= C_{HCl} = \frac{26.00 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{76.00} \\
 &= 1.32 \times 10^{-3} \\
 \text{pH} &= 2.88
 \end{aligned}$$

ถ้าคำนวณ pH หลาย ๆ จุดของการไทเทรต เมื่อนำมาสร้างกราฟจะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 9.7



รูปที่ 9.7 เคอร์ฟของการไทเทรต 0.0500 F NaCN 50.0 สบ.ชม. ด้วย 0.100 F HCl

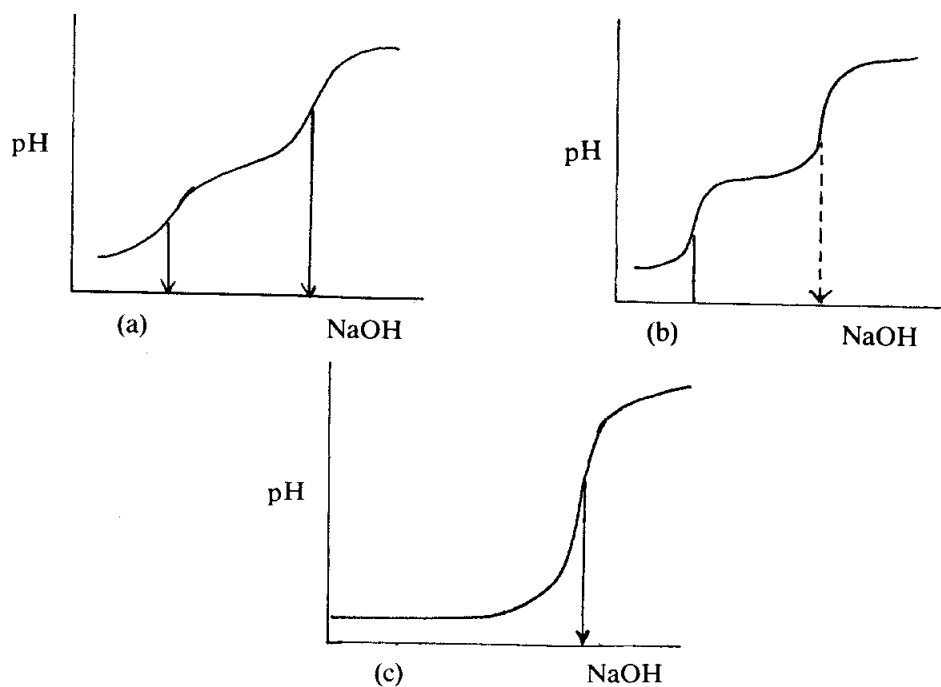
เคอร์ฟของการไทเทรตกรดหลายโปรตอน

(Titration curves for polyprotic acids)

เคอร์ฟของการไทเทรตสารละลายที่เป็นกรดหลายโปรตอนจะซับซ้อนกว่ากรดหนึ่งโปรตอน โดยจะเกิดช่วงเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็ว (inflection point หรือ equivalence point region) มากกว่าหนึ่งช่วงซึ่งขึ้นอยู่กับจำนวนโปรตอนของกรดที่สามารถแตกตัว และทำปฏิกิริยากับเบส ถ้าเป็นกรดที่มีโปรตอน 2 ตัว ก็จะมีช่วงที่เปลี่ยนแปลง

pH อย่างรวดเร็วอยู่ 2 ช่วง ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนนั่นต้องขึ้นอยู่กับอัตราส่วน K_{a1}/K_{a2} ของกรด ซึ่งควรมีค่ามากกว่า 10^3 ถ้าอัตราส่วนมีค่าน้อยกว่านี้พบว่าช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วของการแตกตัวครั้งแรกไม่ชัดเจน ถ้าต้องการหาจุดสมมูลในช่วงนี้จะมีข้อผิดพลาดมาก

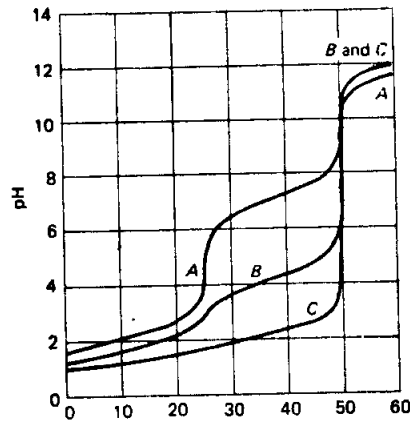
เมื่อกรดชนิดสองโปรตอน H_2A ถูกนำมาไทเทรตกับ NaOH จะมีจุดสมมูลเกิดขึ้น 2 จุด จุดแรกจำนวนมิลลิโมลของ NaOH มีค่าเท่ากับจำนวนมิลลิโมลของ H_2A จุดสมมูลจุดที่สองต้องใช้ปริมาณของ NaOH เป็นสองเท่าของ H_2A ที่มีอยู่ ลักษณะและรูปร่างของเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรต จะเป็นอย่างไรขึ้นอยู่กับค่า K_{a1} และ K_{a2} ของ H_2A ถ้าค่า K_{a1} มีค่าต่างจาก K_{a2} ไม่ถึง 10^3 เท่า ลักษณะของเคอร์ฟสามารถเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วได้ 2 จุด แต่ไม่ชัดเจนนัก การหาจุดสมมูลยังมีข้อผิดพลาดดังแสดงในรูปที่ 9.8 (a) แต่ถ้า K_{a1} และ K_{a2} ต่างกันมาก ๆ (มากกว่า 10^4 เท่า) ลักษณะของเคอร์ฟสามารถเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วทั้ง 2 ช่วงอย่างชัดเจนดังรูปที่ 9.8 (b) อย่างไรก็ตามค่า K_{a1} และ K_{a2} ต้องมีค่าไม่น้อยจนเกินไป คือไม่ควรน้อยกว่า 10^{-8} ถ้าค่า K_a มีค่าน้อยกว่า 10^{-8} แล้ว จะทำให้ไม่สามารถหาจุดสมมูลจากเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรต และถ้า K_{a2} มีค่าใกล้เคียงกับ K_{a1} ทำให้ในขณะที่ $[H_3O^+]$ จากการแตกตัวครั้งแรกถูกไทเทรตยังไม่หมด ก็สามารถเกิดการแตกตัวครั้งที่สองให้ $[H_3O^+]$ ได้ทำให้เคอร์ฟที่ได้มีลักษณะที่สามารถหาจุดสมมูลครั้งที่สองได้เพียงอย่างเดียว ดังรูปที่ 9.8 (c) กรณีของกรดสามโปรตอน ก็เช่นเดียวกัน ถ้าค่า K_{a1} มีค่ามากพอ ๆ กับ K_{a2} และต่างจาก K_{a3} ก็จะมีจุดสมมูลที่ 2 กับ 3 หรือ K_{a1} ต่างจาก K_{a2} และ K_{a3} มีค่าน้อยเกินไปคือน้อยกว่า 10^{-8} ก็จะมีจุดสมมูลที่ 1 และ 2 เท่านั้น เช่นกรด H_3PO_4 ในช่วงการไทเทรตกรด H_2A ก่อนถึงจุดสมมูลทั้งสองจุด สารละลายจะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ โดยที่ช่วงแรกเป็นบัฟเฟอร์ที่เกิดจากกรดและเกลือ H_2A/HA^- ส่วนช่วงที่สองเป็นสารละลายบัฟเฟอร์เนื่องจากกรดและเกลือ HA^-/A^{2-} pH ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรตของจุดสมมูลครั้งแรกมีค่าเท่ากับ pK_{a1} และที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่สองมีค่าเท่ากับ pK_{a2}



รูปที่ 9.8 ลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรต แบบต่าง ๆ

- a) $K_{a_1} > K_{a_2}$ เล็กน้อย
- b) $K_{a_1} > K_{a_2}$ มากกว่า 10^4 เท่า
- c) $K_{a_1} \cong K_{a_2}$ และมีค่าสูง

ตัวอย่างของการไทเทรตกรด $H_2C_2O_4$, H_2SO_4 และ H_3PO_4 จะเป็นตัวอย่างที่ทำให้เข้าใจถึงลักษณะของเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตที่เกิดขึ้นตามที่อธิบายข้างต้นได้ดี ดังแสดงในรูปที่ 9.9



ปริมาตรของ 0.1000 F NaOH (cm³)

รูปที่ 9.9 กราฟของการไทเทรตกรดหลายโปรตอน

เคอร์ฟ A คือ 0.1000 F H₃PO₄ ไทเทรตกับ 0.1000 F NaOH

เคอร์ฟ B คือ 0.1000 F H₂C₂O₄ ไทเทรตกับ 0.1000 F NaOH

เคอร์ฟ C คือ 0.1000 F H₂SO₄ ไทเทรตกับ 0.1000 F NaOH

เคอร์ฟ A คือการไทเทรต 0.1000 F H₃PO₄ ด้วย 0.1000 F NaOH จะเห็นได้ว่า H₃PO₄ มีโปรตอนอยู่ 3 ตัว นำที่จะเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็ว 3 ช่วง แต่จากการทดลองจริง ๆ จะเห็นแค่ 2 ช่วง โดยไม่สามารถเห็นช่วงที่ 3 ทั้งนี้เพราะว่า K_{a3} มีค่าน้อยมาก K_{a1} = 7.5 × 10⁻³, K_{a2} = 6.3 × 10⁻⁸, K_{a3} = 4.2 × 10⁻¹³ สำหรับช่วงที่เกิดจุดสมมูลครั้งที่ 2 จะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ของ HPO₄²⁻ กับ PO₄³⁻ ดังนั้น pH จึงเนื่องจากสารละลายบัฟเฟอร์ไม่ใช่เนื่องจากเบสจึงเป็นผลทำให้เคอร์ฟ A ต่ำกว่าเคอร์ฟ B และ C ในช่วงนี้

เคอร์ฟ B คือการไทเทรต 0.1000 F H₂C₂O₄ ด้วย 0.1000 F NaOH สำหรับอัตราส่วน K_{a1}/K_{a2} ของกรดออกซาลิก มีค่าประมาณ 10³ เคอร์ฟของการไทเทรตจึงแสดงช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ได้ชัดเจนทั้งสองช่วงแต่ช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลช่วงแรกมีการเปลี่ยนแปลง pH ไม่มากพอที่จะทำให้การเลือกใช้อินดิเคเตอร์ได้ผลดี คือไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ได้ชัดเจน ทำให้จุดสมมูลจุดนี้ใช้ประโยชน์ไม่ได้จุดสมมูลชุดที่สองเท่านั้นที่จะเป็นประโยชน์ในการหาปริมาณ (K_{a1} = 1.2 × 10⁻², K_{a2} = 6.1 × 10⁻⁵)

เคอร์ฟ C คือการไทเทรต 0.1000 F H₂SO₄ ด้วย 0.1000 F NaOH H₂SO₄ เป็นกรดแก่ซึ่งการแตกตัวครั้งแรกจะเกิดขึ้นทั้งหมด 100% และเนื่องจากค่า K_{a2} ยังมีค่ามาก

อยู่ สามารถแตกตัวให้โปรตอนทำปฏิกิริยากับเบสได้ในขณะที่โปรตอนตัวแรกยังทำปฏิกิริยาไม่หมด จึงทำให้ไม่สามารถเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วช่วงแรกได้

ตัวอย่างที่ 9.11 จงสร้างกราฟของการไทเทรต 25.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 F กรดมาเลอิกด้วย 0.1000 F โซเดียมไฮดรอกไซด์

วิธีทำ ที่จุดเริ่มต้น การคำนวณใช้วิธีการคำนวณคล้ายตัวอย่างที่ 8.39 หน้า 337 โดยคิดว่าการแตกตัวครั้งที่สองจะน้อยมาก เมื่อเทียบกับการแตกตัวครั้งที่หนึ่งให้ตัดทิ้งได้

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][HM^-]}{[H_2M]}$$

$$1.2 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0.1000 - x}$$

เมื่อกำหนดค่า $x(H_3O^+)$ แล้วกำหนดค่า pH จะได้ค่า $pH = 1.54$
 pH เมื่อเติม NaOH 5.00 ลบ.ซม. จะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วยกรดอ่อน H_2M และเกลือของกรดอ่อน HM^-

$$C_{H_2M} = \frac{25.00 \times 0.1000 - 5.00 \times 0.1000}{30.00}$$

$$= 6.67 \times 10^{-2}$$

$$C_{NaHM} = \frac{5.00 \times 0.1000}{30}$$

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

จากสมการที่ 8.101 หน้า 303 บทที่ 8

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a_1} C_{H_2M}}{C_{NaHM}}$$

$$= \frac{1.20 \times 10^{-2} \times 6.67 \times 10^{-2}}{1.67 \times 10^{-2}}$$

$$= 4.8 \times 10^{-2}$$

จะเห็นได้ว่า $[H_3O^+]$ ไม่ได้น้อยกว่า C_{H_2M} และ C_{NaHM} อยู่มาก ดังนั้นในการคำนวณจะตัดค่า $[H_3O^+]$ ทิ้งไม่ได้ ต้องใช้สมการที่ 8.99 หน้า 303 บทที่ 8

$$\begin{aligned}
 [\text{HM}^-] &= 1.67 \times 10^{-2} + [\text{H}_3\text{O}^+] \\
 [\text{H}_2\text{M}] &= 6.67 \times 10^{-2} - [\text{H}_3\text{O}^+] \\
 \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](1.67 \times 10^{-2} + [\text{H}_3\text{O}^+])}{6.67 \times 10^{-2} - [\text{H}_3\text{O}^+]} &= 1.2 \times 10^{-2} = K_{a1} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 2.87 \times 10^{-2} [\text{H}_3\text{O}^+] - 8.00 \times 10^{-4} &= 0 \\
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= 1.74 \times 10^{-2} \\
 \text{pH} &= 1.76
 \end{aligned}$$

ทุก ๆ จุดก่อนถึงจุดสมมูลครั้งแรกจะใช้วิธีการคำนวณแบบเดียวกันนี้

จุดสมมูลจุดแรก (เมื่อเติม NaOH 25.00 ลบ.ซม.) ในสารละลายจะมีแต่เกลือ NaHM เกิดขึ้น ซึ่งทำให้สารละลายเป็นสารละลายแอมฟิโพรติก แสดงฤทธิ์ได้ทั้งเป็นกรดและเบสสามารถคำนวณ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ได้เช่นเดียวกับสมการที่ 8.127 หน้า 330 บทที่ 8

$$[\text{HM}^-] = \frac{2.500}{50.00} = 5.0 \times 10^{-2}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_{a1}K_{a2} C_{\text{HM}^-} + K_{a1}K_w}{K_{a1} + C_{\text{HM}^-}} \\
 &= \frac{1.20 \times 10^{-2} \times 5.96 \times 10^{-7} \times 5.0 \times 10^{-2} + 1.20 \times 10^{-2} \times 1.00 \times 10^{-14}}{1.20 \times 10^{-2} + 5.0 \times 10^{-2}} \\
 &= 7.60 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 4.12$$

ช่วงเกิดสารละลายบัฟเฟอร์ครั้งที่ 2 (Second buffer region) เมื่อเติมสารละลาย NaOH เกินจุดสมมูลจุดแรก จะเป็นช่วงที่เกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วยกรดอ่อน HM^- กับเกลือของกรดอ่อน M^{2-} ขึ้น เช่นกรณีที่เติม NaOH จำนวน 25.50 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned}
 C_{\text{Na}_2\text{M}} &= \frac{(25.50 - 25.00) \times 0.1000}{50.50} \\
 &= \mathbf{0.050} \\
 &50.50
 \end{aligned}$$

$$C_{\text{NaHM}} = \frac{25.00 \times 0.1000 - (25.50 - 25.00) \times 0.1000}{50.50}$$

$$= 2.45$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{M}^{2-}]}{[\text{HM}^-]}$$

$$5.69 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][0.050/50.50]}{[2.45/50.50]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.92 \times 10^{-5}$$

จะเห็นว่าค่า $[\text{H}_3\text{O}^+]$ มีค่าน้อยกว่า $C_{\text{Na}_2\text{M}}$ และ C_{NaHM} อยู่มาก แสดงว่าการคำนวณวิธีนี้ให้ผลถูกต้อง

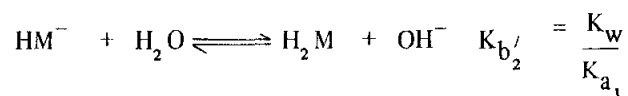
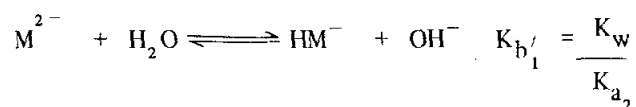
นั่นคือ $\text{pH} = 4.54$

จุดสมมูลครั้งที่ 2 (เมื่อเติม NaOH 50.00 ลบ.ซม.)

$$C_{\text{Na}_2\text{M}} = \frac{25.00 \times 0.1000}{75}$$

$$= 0.0333$$

M^{2-} คือเกลือของกรดอ่อนที่สามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำให้ฤทธิ์เป็นเบส



$K_{b_1} \gg K_{b_2}$ ดังนั้นการแยกสลายด้วยน้ำครั้งที่สองน้อยมากตัดทิ้งได้

$$K_{b_1} = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.96 \times 10^{-7}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HM}^-]}{[\text{M}^{2-}]}$$

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

$$[\text{M}^{2-}] = 0.0333 - [\text{OH}^-] \cong 0.0333$$

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{0.0333} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.96 \times 10^{-7}}$$

$$[\text{OH}^-] = 2.36 \times 10^{-5}$$

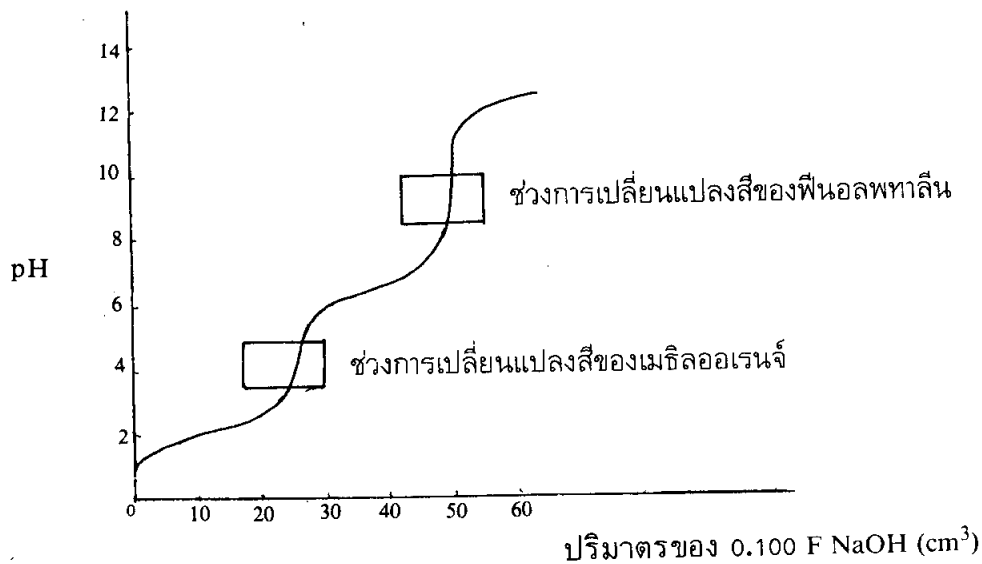
$$\text{pH} = 14.00 - (-\log 2.36 \times 10^{-5})$$

$$= 9.73$$

คำนวณ pH เมื่อเกินจุดสมมูลครั้งที่ 2

การคำนวณ pH ให้คำนวณจากปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่เติมเกินจุดที่ทำปฏิกิริยาพอดี

การไทเทรตสามารถสร้างกราฟได้ดังแสดงในรูป 9.10 ข้างล่างนี้จะปรากฏจุดยุติ 2 จุด ในการไทเทรตถ้าจะให้เห็นจุดยุติแต่ละจุดจะต้องเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม โดยเลือกอินดิเคเตอร์ที่มีช่วงการเปลี่ยนแปลงสีที่มี pH ตรงกับช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วที่จุดสมมูล



รูปที่ 9.10 เคอร์ฟของการไทเทรต 25.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 F กรดมาเลอิก

การไทเทรตสารละลายผสมของกรดหรือเบส

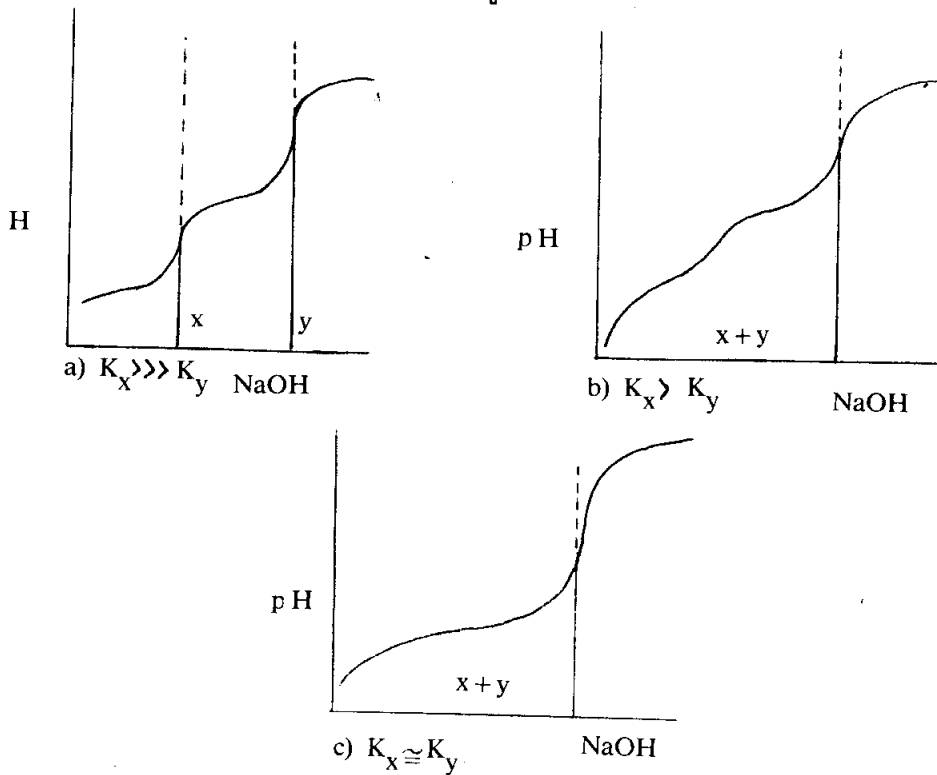
(Titration of a Mixture of Acids or Bases)

การไทเทรตสารละลายผสมของกรด 2 ชนิดที่มีค่า K_a ต่างกันจะได้ลักษณะของเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตเหมือนกับการไทเทรตกรดสองโปรตอน เช่น มีกรด 2

ชนิดผสมกันอยู่ คือ HX และ HY ถูกนำมาไทเทรตด้วยสารละลาย NaOH ถ้า HX เป็นกรดที่แรงกว่า HY พบว่าเบสส่วนแรกที่เติมลงไปจะทำปฏิกิริยากับกรด HX ก่อน โดยที่ HY ยังไม่ถูกทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยาจะดำเนินไปเช่นนี้เรื่อย ๆ จนกระทั่ง HX ถูกทำปฏิกิริยาหมด เมื่อ HX หมดแล้ว HY จึงจะถูกทำปฏิกิริยาซึ่งอัตราส่วนระหว่างค่าคงที่ของการแตกตัวของ HX กับ HY จะต้องมามีค่ามาก (มากกว่า 10^4 เท่า) จึงจะเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 9.11 (a) ทั้งนี้ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด HY ต้องมีค่าไม่น้อยจนเกินไปด้วย

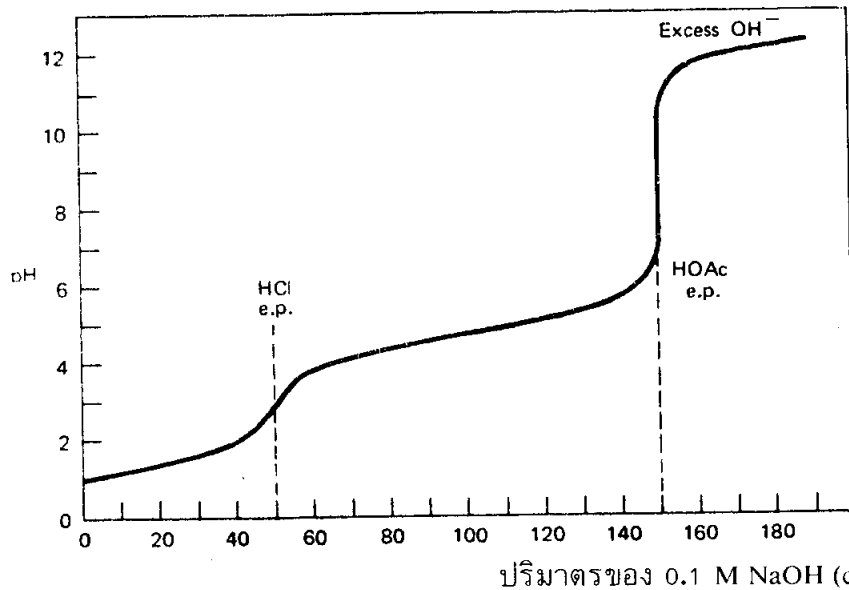
ถ้าค่าคงที่ของการแตกตัวของ HX มากกว่า HY เพียงเล็กน้อยจะพบว่า NaOH ที่เติมลงไปสามารถทำปฏิกิริยากับ HY ได้ในขณะที่ HX ยังไม่หมด เคอร์ฟที่ได้จะไม่ชัดเจน ไม่สามารถหาจุดสมมูลของกรด HX ได้ เมื่อมี HY ปนอยู่ด้วย ดังแสดงในรูป 9.11 (b) หาได้แต่จุดสมมูลของ $HX + HY$

ถ้าค่าคงที่ของการแตกตัวของ HX ใกล้เคียงกับ HY มากช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็ว ของกรดทั้งสองจะไม่สามารถแยกออกจากกันได้สามารถหาจุดสมมูลจุดที่สองได้เพียงอย่างเดียว ดังแสดงในรูป 9.11 (c)



รูปที่ 9.11 การไทเทรตสารละลายผสมของกรด HX และ HY ด้วย NaOH

ตัวอย่างสารผสมของกรดเกลือ ซึ่งเป็นกรดแก่นำมาผสมกับกรดแอสติก ซึ่งเป็นกรดอ่อน สามารถถูกไทเทรตเป็นขั้นได้ด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ ไฮโดรเจนไอออนที่ได้จากการแตกตัวของกรด HCl จะเป็นตัวทำให้ HOAc แตกตัวได้ยากขึ้นตามหลักของอิทธิพลของไอออนในสารประกอบ ดังนั้นในขั้นแรกไฮโดรเจนไอออนจากกรดเกลือจะถูกไทเทรตก่อน เมื่อการไทเทรตกรดเกลือสมบูรณ์ pH ของสารละลายจะสูงขึ้นทำให้เกิดการแตกตัวของกรดน้ำส้ม และสามารถถูกไทเทรตต่อไปด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ รูปที่ 9.12 คือ เคอร์ฟของการไทเทรตสารละลายผสมที่มี 0.1 M HCl และ 0.2 M HOAc จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.1 M NaOH ช่วงที่เคอร์ฟมีความชันช่วงแรกคือ จุดสมมูลของกรด HCl ส่วนช่วงที่ 2 คือจุดสมมูลของ HOAc จากลักษณะของเคอร์ฟ จะเห็นว่าจุดสมมูลของ HCl ไม่ชัดเจนเท่าไร ทั้งนี้เพราะว่าเมื่อถึงจุดสมมูลของ HCl แล้วเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อไปอีก จะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ระหว่าง OAc^- กับ HOAc ขึ้น ซึ่งทำให้ pH ลดต่ำลงเป็นเหตุให้การเปลี่ยนแปลง pH ในช่วงนี้ไม่มากเท่าที่ควรจะเป็น เคอร์ฟจึงมีความชันน้อย



รูปที่ 9.12 เคอร์ฟของการไทเทรตสารละลายผสม 0.1 M HCl และ 0.2 M HOAc จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.10 M NaOH

ถ้าเป็นการไทเทรตสารละลายผสมของกรด 2 ชนิดที่เป็นกรดแก่เหมือนกัน หรือกรดอ่อนเหมือนกัน การไทเทรตจะไม่เห็นจุดสมมูลแยกจากกันจะเห็นจุดสมมูลเพียงจุดเดียว ซึ่งเป็นของกรดทั้งสองชนิดรวมกัน ซึ่งลักษณะของเคอร์ฟจะคล้ายคลึงกับการไทเทรตกรดซัลฟิวริก

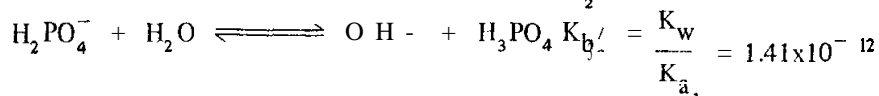
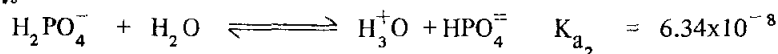
การไทเทรตสารละลายผสมของเบสก็เช่นเดียวกับกรด เช่นมีเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ผสมกับแอมโมเนีย หรือไฮดราซีน (N₂H₄) ถูกนำมาไทเทรตกับกรดเกลือ (HCl) ลักษณะเคอร์ฟที่ได้จะคล้ายคลึงกับการไทเทรต HCl + HOAc ด้วย NaOH แต่จะกลับข้างกัน

สำหรับไฮดรอกไซด์ของแคลเซียมที่มีประจุมากกว่าหนึ่ง ยกเว้นไฮดรอกไซด์ของแอลคาไลน์เอิร์ท (เช่น Ca, Sr, Ba) โดยปกติจะเป็นเบสอ่อนที่ละลายน้ำยาก ดังนั้นการที่จะไทเทรตก่อนไฮดรอกไซด์ด้วยกรดจึงทำได้ยาก เพราะว่าปฏิกิริยาจะถึงสมดุลได้ช้ามากเมื่อเติมไทเทรนต์ลงไป เราจึงไม่ทำการไทเทรตเบสที่ละลายน้ำยากด้วยกรด ถ้าต้องการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีนี้ต้องใช้วิธีการไทเทรตย้อนกลับ (back titration) คือเติมสารละลายมาตรฐานของกรดลงไปให้มากเกินพอ และทิ้งไว้ให้นานพอที่ทำปฏิกิริยากันโดยสมบูรณ์ หลังจากนั้นจึงไทเทรตกรดที่มากเกินพอด้วยสารละลายมาตรฐานเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ วิธีการนี้ใช้ได้กับเบสทุกชนิดรวมทั้งพวกเบสอ่อนของสารอินทรีย์ที่มีไนโตรเจน (weak organic nitrogen base) เช่น อะนิลีน (C₆H₅NH₂) และ ฟีนิลไฮดราซีน (C₆H₅NHNH₂)

การไทเทรตสารประกอบพวกแอมฟิโพรติก (Titration of amphiprotic substance)

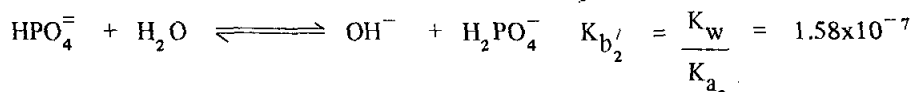
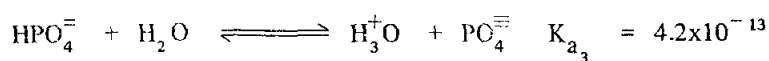
ดังที่กล่าวมาแล้ว สารประกอบพวกแอมฟิโพรติก หมายถึงสารที่แสดงฤทธิ์ได้ทั้งเป็นกรดอ่อนและเบสอ่อน เมื่อละลายในสารละลายที่เหมาะสม ซึ่งสารละลายนี้อาจถูกไทเทรตได้ทั้งกรดแก่และเบสแก่

ตัวอย่างเช่น



จะเห็นได้ว่า K_{b_1} มีค่าน้อยกว่า K_{a_2} อยู่มาก ดังนั้นสารละลายจะมีฤทธิ์เป็นกรด ซึ่งควรจะทำไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานของเบสแก่

เมื่อพิจารณาเกลือไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต



จะเห็นได้ว่า K_{a_3} มีค่าน้อยกว่า K_{b_2} อยู่มาก ดังนั้นสารละลายจะมีฤทธิ์เป็นเบสจึงควรไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานของกรดเกลือ

แบบฝึกหัดบทที่ 9

- 1) จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่จุดต่าง ๆ ของการไทเทรต 25.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 N ของกรดด้วย 0.1000 N ของเบส เมื่อเติมเบสดังนี้
- (1) 5.00 ลบ.ซม., (2) 12.50 ลบ.ซม., (3) 17.50 ลบ.ซม., (4) 30.00 ลบ.ซม.
- a) กรดเกลือด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์
 b) กรดเบนโซอิกด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์
 c) โซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ (เพื่อให้เกิดเป็นไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต)
- 2) จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้
- a) 50 ลบ.ซม. ของ 0.12 M H_3PO_4 + 60 ลบ.ซม. ของ 0.20 M NaOH
 b) 50 ลบ.ซม. ของ **0.10** M Na_3PO_4 + 50 ลบ.ซม. ของ 0.20 M HCl
 c) **3.00** มิลลิโมลของ Na_2CO_3 + 40 ลบ.ซม. ของ H_2O + 60 ลบ.ซม. ของ **0.10** M HCl
 d) 40 ลบ.ซม. ของ 0.20 M H_2CO_3 + 20 ลบ.ซม. ของ 0.80 M NaOH
 e) **50.0** ลบ.ซม. ของ 0.10 M Na_3PO_4 + 50 ลบ.ซม. ของ 0.30 M HCl
 f) 40.00 ลบ.ซม. ของ 0.10 M NaH_2PO_4 + 50 ลบ.ซม. ของ 0.080 M NaOH
- 3) **(9.1) 50.0** ลบ.ซม. ของ **0.250** M กรดแอสติติก ถูกนำมาไทเทรตกับ 0.250 M โซเดียมไฮดรอกไซด์
- จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อเติม NaOH ลงไป
- a) 0.00 ลบ.ซม. b) 5.0 ลบ.ซม. c) **25.0** ลบ.ซม.
 d) 49.0 ลบ.ซม. e) **50.0** ลบ.ซม. f) **50.1** ลบ.ซม.
 g) **51.0** ลบ.ซม.
- ตอบ a) 2.68 b) **3.81** c) **4.76** d) 6.45 e) 8.93 f) **10.60** g) **11.39**
- 4) **(9.2) 40.0** ลบ.ซม. ของ **0.1500** N แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ถูกนำมาไทเทรตกับ **0.1200** N HCl จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อเติม HCl ลงไป
- a) 0.0 ลบ.ซม. b) **10.0** ลบ.ซม. c) **24.0** ลบ.ซม.
 d) 49.0 ลบ.ซม. e) **50.0** ลบ.ซม. f) **52.0** ลบ.ซม.
 ตอบ a) **11.11** b) 9.85 c) 9.28 d) 7.56 e) **5.21** f) **2.58**

- 5) จงคำนวณหาค่า K_a ของกรดอ่อนหรือ K_b ของเบสอ่อน จากข้อมูลที่ให้ดังต่อไปนี้
- สารละลายของกรดอ่อนที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับเบส 40.0 ลบ.ซม. ที่จุดสมมูลแต่ถ้าใช้เบส 30.0 ลบ.ซม. สารละลายจะมี $\text{pH} = 4.70$
 - pH ของสารละลายเป็น 5.15 เมื่อไทเทรตได้ 30%
 - สารละลายกรดเข้มข้น 0.100 N ถูกไทเทรตด้วย 0.100 N NaOH ที่จุดสมมูลมี pH เท่ากับ 9.55
 - สารละลายเบสอ่อนมี $\text{pH} 8.20$ เมื่อเติมกรดลงไป 22.0 ลบ.ซม. แต่ถ้าจะให้ถึงจุดสมมูลต้องเติมกรด 33.0 ลบ.ซม.
 - pH ของสารละลายเป็น 11.30 เมื่อไทเทรตได้ 20.0%
 - เบสอ่อน MOH ถูกไทเทรตด้วย HCl ที่จุดสมมูล $[M^+] = 0.500$ และสารละลายมี $\text{pH} = 4.00$

- 6) (9.3) การไทเทรตต่อไปนี้ จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อไทเทรตไปได้ 0, 10, 50, 90, 95, 99, 100, 101, 105 และ 110 เปอร์เซ็นต์ และสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตโดยการพลอตระหว่าง pH กับเปอร์เซ็นต์ของไทแทรนด์ที่เติม

สารละลายที่ถูกไทเทรต	ไทแทรนต์
a) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0100 N HCl	0.0100 N NaOH
b) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.001000 N HCl	0.00100 N NaOH
c) 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N NaOH	0.0500 N H_2SO_4
d) 100.0 ลบ.ซม. ของ 0.0100 N NaOH	0.100 N HCl
e) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 N $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	0.200 N NaOH
f) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0200 N $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	0.0200 N NaOH^-
g) 200 ลบ.ซม. ของ 0.0250 N $\text{NH}_4\text{OH}(\text{NH}_3)$	0.250 N HCl
h) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.500 N NH_2OH	0.500 N HCl
i) 100 ลบ.ซม. ของ 0.100 N HBO_2	0.200 N NaOH
j) 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 N KCN	0.100 N HCl
k) 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.0200 iv $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$	0.0200 N NaOH
l) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 N NaBO_2	0.400 N HCl

- 7) (9.4) สารละลายผสมของ HCl กับ CH_3COOH จำนวน 25 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตกับ 0.100 N NaOH ได้ดังนี้

ลบ.ซม.ของ NaOH ที่เติม : 11.35 20.00 32.00 40.00

pH ของสารละลาย : 2.0 4.27 5.50 11.88

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

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

- 9) สารตัวอย่างประกอบด้วย Na_2CO_3 และ NaHCO_3 หนัก 0.500 กรัมเมื่อละลายในน้ำ 50.0 ลบ.ซม. จะทำให้สารละลายมี pH = 9.70 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ Na_2CO_3 ในสารตัวอย่าง

- 10) (9.5) สารละลายที่ให้ต่อไปนี้ถูกนำมาไทเทรตกับ NaOH หรือ HCl ตามความเหมาะสม โดยที่ NaOH และ HCl ที่ใช้มีความเข้มข้นเท่ากับของสารละลายที่ให้มา จงคำนวณหา pH ของสารละลาย เมื่อทำการไทเทรตที่จุดต่าง ๆ คือ

(1) จุดเริ่มต้น, (2) จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งแรก (first equivalence point), (3) จุดสมมูลครั้งแรก, (4) จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 2 (second equivalence point), (5) จุดสมมูลครั้งที่ 2

a) 0.0300 M oxalic acid

b) 0.200 M tartaric acid

c) 0.0600 M sulfurous acid

d) 0.333 M phthalic acid

e) 0.0500 M hydrosulfuric acid (H_2S)

f) 0.15 M phosphoric acid (คำนวณหา pH ที่จุดกึ่งกลางและจุดสมมูลครั้งที่ 3 ด้วย)

g) 0.210 M sodium carbonate

h) 0.180 M sodium sulfide

i) 0.240 M sodium sulfite

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

- 11)** (9.6) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต **50.00** ลบ.ซม. ของ 0.1000 F ของสาร A ด้วย **0.2000** F ของสาร B โดยคำนวณที่จุดเมื่อเติมสาร B เท่ากับ **0.00, 12.50, 20.00, 24.00, 25.00, 26.00, 37.50, 45.00, 49.00, 50.00, 51.00** และ **60.00**

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

- 12) 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 M H₃PO₄ ถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.100 M NaOH จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อเติมไทเทรนต์ลงไปจำนวน

- | | | |
|-----------|-----------|----------|
| a) 0.00 | b) 10.00 | c) 25.00 |
| d) 50.00 | e) 65.00 | f) 75.00 |
| g) 100.00 | h) 110.00 | |

จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตจากข้อมูลที่คำนวณได้ และเลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่ใช้ในการไทเทรตที่จุดสมมูลจุดแรกและจุดที่ 2

- 13) จงพิสูจน์สูตรที่ใช้ในการคำนวณหา pH ของสารละลายที่จุดสมมูลจุดแรกของการไทเทรตสารละลายผสมของกรดอ่อน 2 ชนิด (HA และ HB) กรด HA เป็นกรดที่แรงกว่ามีค่าสมมูลของการแตกตัวเป็น K_{a1} และความเข้มข้น C₁; กรด HB เป็นกรดที่อ่อนกว่ามีค่าสมมูลของการแตกตัวเป็น K_{a2} และความเข้มข้นเป็น C₂ จะได้

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) - \frac{1}{2} \log \frac{C_2}{C_1}$$

- 14)** จงคำนวณหา pH ที่จุดสมมูลของการไทเทรตต่อไปนี้
- 50.0** ลบ.ซม. ของ **0.200 M** CH₃COOH (pK_a = 4.76) ด้วย 0.100 M NaOH
 - 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 M NH₃ (pK_b = 4.74) ด้วย 0.250 M HCl
 - 30.0** ลบ.ซม. ของ **0.50 M** ClCH₂COOH (pK_a = 2.85) ด้วย 0.150 M NaOH
 - 50.0 ลบ.ซม. ของ 2.50 x 10⁻³ M HOCl (pK_a = 7.55) ด้วย 0.100 M NaOH

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