

บทที่ 9

การวิเคราะห์หาปริมาณ H_3PO_4 และ $H_2PO_4^-$ ในสารละลายผสม

วัตถุประสงค์

เมื่อศึกษาและทำปฏิบัติการบทเรียนบทนี้จบแล้ว ควรจะสามารถ

1. บอกความหมายของกรดแก่ กรดอ่อน และเบสแก่ เบสอ่อน
2. บอกข้อแตกต่างของปฏิกิริยาการสะเทินแบบต่าง ๆ
3. คำนวณหา pH ของสารละลายกรด-เบสชนิดต่าง ๆ
4. คำนวณ pH ที่จุดยุติของปฏิกิริยาการไทเทรตแบบต่าง ๆ
5. เลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมกับการไทเทรตแต่ละชนิดได้
6. บอกความหมายของ pH-range
7. เตรียมสารละลายไซเคียมไฮดรอกไซด์ให้ปราศจากคาร์บอเนต
8. บอกความแตกต่างของคำว่า M.O. formality และ P.P. formality
9. ทำปฏิบัติการทดลองหาปริมาณ H_3PO_4 และ $H_2PO_4^-$ ในสารละลายผสม
10. คำนวณหาความเข้มข้นของ H_3PO_4 และ $H_2PO_4^-$ ในสารละลายผสม

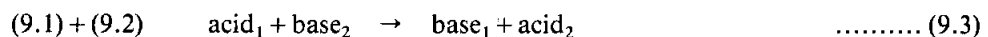
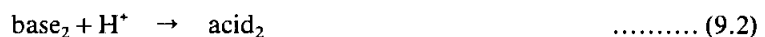
บทที่ 9

การหาปริมาณ H_3PO_4 และ $H_2PO_4^-$ ในสารละลายผสม

ในบทที่ 9 และ 10 จะเป็นการทดลองที่เกี่ยวข้องกับการไทเทรตกรด-เบส (acid-base titration) ซึ่งก่อนที่นักศึกษาจะได้ลงมือทำการทดลอง ควรจะต้องมีความรู้เกี่ยวกับทฤษฎีของปฏิกิริยากรด-เบสก่อน ดังนั้น ในบทนี้จึงได้นำทฤษฎีของปฏิกิริยากรด-เบส มาเขียนนำไว้ก่อน เพื่อจะได้เป็นพื้นฐานในการทำความเข้าใจเกี่ยวกับปฏิบัติการทดลอง ต่อจากนั้นจึงเป็นเนื้อเรื่องของการวิเคราะห์หาปริมาณของ H_3PO_4 และ $H_2PO_4^-$ ในสารละลายผสม ส่วนในบทที่ 10 จะเป็นเนื้อเรื่องของการวิเคราะห์หาปริมาณ OH^- และ CO_3^{2-} กับ HCO_3^- และ CO_3^{2-} ในสารละลายผสมเพียงอย่างเดียว โดยไม่กล่าวถึงทฤษฎีของปฏิกิริยากรด-เบสอีก

ทฤษฎีของปฏิกิริยากรด - เบส

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการไทเทรตระหว่างกรดกับเบส เรียกว่า ปฏิกิริยาสะเทิน (neutralization reaction) โดยมีกรดเป็นตัวให้โปรตอนและเบสเป็นตัวรับโปรตอน ดังนี้



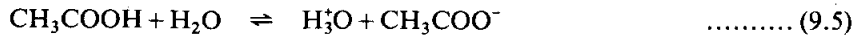
ปฏิกิริยาที่ (9.3) คือ ปฏิกิริยาของการสะเทินจะเกิดขึ้นได้เมื่อ acid_2 เป็นกรดที่อ่อนกว่า acid_1 และ base_1 เป็นเบสที่อ่อนกว่า base_2

กรดและเบสสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ กรดแก่หรือกรดอ่อน และเบสแก่หรือเบสอ่อน

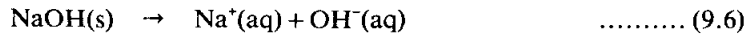
กรดแก่ คือ สารประกอบที่ละลายน้ำแล้วสามารถแตกตัวให้ H^+ ได้มาก เช่น กรดเกลือ



กรดอ่อน คือ สารประกอบที่ละลายน้ำแล้วสามารถแตกตัวให้ H^+ ได้น้อย เช่น กรดน้ำส้ม



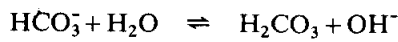
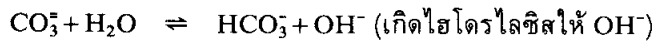
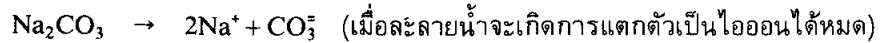
เบสแก่ คือ สารประกอบที่ละลายน้ำแล้วสามารถแตกตัวให้ OH^- ได้มาก เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์



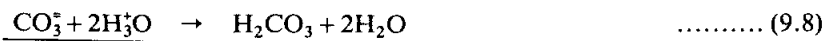
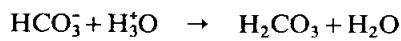
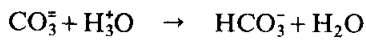
เบสอ่อน คือ สารประกอบที่ละลายน้ำแล้วสามารถแตกตัวให้ OH^- ได้น้อย เช่น แอมโมเนีย



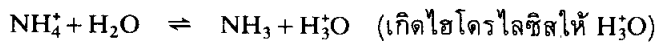
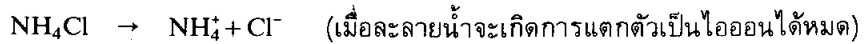
กรดและเบสที่กล่าวมา มิได้หมายถึง กรดและเบสที่มีหมู่ H^+ และ OH^- ในตัวมันเท่านั้น ยังมีความหมายถึงสารประกอบที่เป็นเกลือของกรดอ่อน หรือเกลือของเบสอ่อนด้วย เพราะเกลือนี้เมื่อละลายน้ำจะเกิดการไฮโดรไลซิสให้ H^+ และ OH^- ได้ เช่น เกลือ Na_2CO_3 , NH_4Cl



นั่นคือ สารประกอบเกลือของกรดอ่อนจะมีฤทธิ์เป็นเบส เพราะสามารถเกิดไฮโดรไลซิสให้ OH^- ได้ ดังนั้น สารประกอบเกลือของกรดอ่อนจึงสามารถทำปฏิกิริยากับกรดได้ ดังนี้



ถ้าเป็นสารประกอบเกลือของเบสอ่อน NH_4Cl เมื่อละลายน้ำจะเกิดไฮโดรไลซิสให้ H^+ ได้ดังนี้



นั่นคือ สารประกอบเกลือของเบสอ่อนจะมีฤทธิ์เป็นกรด เพราะสามารถเกิดไฮโดรไลซิสให้ H_3O^+ ได้ ดังนั้น สารประกอบเกลือของเบสอ่อน จึงสามารถทำปฏิกิริยากับเบสได้ ดังนี้



ในเมื่อมีสารประกอบหลายชนิด มีคุณสมบัติเป็นกรดและเบสได้แตกต่างกัน จึงทำให้เกิดคู่ของปฏิกิริยาสะเทินได้หลายแบบ ดังต่อไปนี้คือ

1. ปฏิกิริยาสะเทินของกรดแก่กับเบสแก่ (neutralization of strong acid and strong base) เมื่อนำสารละลายของกรดแก่มาทำปฏิกิริยาสะเทินกับเบสแก่ พบว่า pH ของสารละลายจะเปลี่ยนไป เราสามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลายเมื่อเติมเบสแก่เข้า ทำปฏิกิริยากับกรดแก่ได้โดยการคำนวณ ตัวอย่างเช่น กรดเกลือเข้มข้น 1 M จำนวน 100 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตกับ 1 M NaOH จะมีการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อเติมไทเทรนต์ NaOH ลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน ดังแสดงในตารางที่ 9.1 (สำหรับคอลัมน์ที่ 3 และ 4 คือ การเปลี่ยนแปลง pH เมื่อลดความเข้มข้นของ HCl และ NaOH เป็น 0.1 M และ 0.01 M ตามลำดับ) ค่าของ pH ที่แสดงในตารางที่ 9.1 ได้จากการคำนวณ ดังนี้

ที่จุดเริ่มต้น (เมื่อยังไม่เติม NaOH หรือปริมาตร NaOH = 0 ลบ.ซม.) นั่นคือ

$$[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 0.0$$

เมื่อเติม NaOH 50 ลบ.ซม.

$$[\text{H}^+] = \frac{(100 - 50) \times 1}{150} = 3.33 \times 10^{-1}$$

$$\text{pH} = 0.48$$

เมื่อเติม NaOH 75 ลบ.ซม.

$$[\text{H}^+] = \frac{(100 - 75) \times 1}{175} = 1.43 \times 10^{-1}$$

$$\text{pH} = 0.84$$

เมื่อเติม NaOH 90 สบ.ขม.

$$[\text{H}^+] = \frac{(100-90) \times 1}{190} = 5.26 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1.3$$

เมื่อเติม NaOH 98 สบ.ขม.

$$[\text{H}^+] = \frac{(100-98) \times 1}{198} = 1.01 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 2.0$$

เมื่อเติม NaOH 99 สบ.ขม.

$$[\text{H}^+] = \frac{(100-99) \times 1}{199} = 5.03 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.3$$

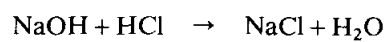
เมื่อเติม NaOH 99.9 สบ.ขม.

$$[\text{H}^+] = \frac{(100-99.9) \times 1}{199.9} = 5.00 \times 10^{-4}$$

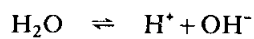
$$\text{pH} = 3.3$$

เมื่อเติม NaOH 100 สบ.ขม. (ที่จุดสมมูล)

ณ จุดนี้ HCl จะถูกสะเทินไปหมด ทำให้เกิดเกลือ NaCl กับ H₂O



ดังนั้น [H⁺] ที่มีอยู่ในสารละลายจะได้รับการแตกตัวของน้ำ



$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

เมื่อไม่มีปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสของเกลือ NaCl เกิดขึ้น แสดงว่าการแตกตัวของน้ำ จะให้ $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

$$\therefore [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

เมื่อเติม NaOH 100.1 ลบ.ซม.

$$[\text{OH}^-] = \frac{(100.1 - 100) \times 1}{200.1} = 5.00 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = 3.3$$

$$\text{pH} = 14 - 3.3 = 10.7$$

เมื่อเติม NaOH 101 ลบ.ซม.

$$[\text{OH}^-] = \frac{(101 - 100) \times 1}{201} = 5.00 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2.3$$

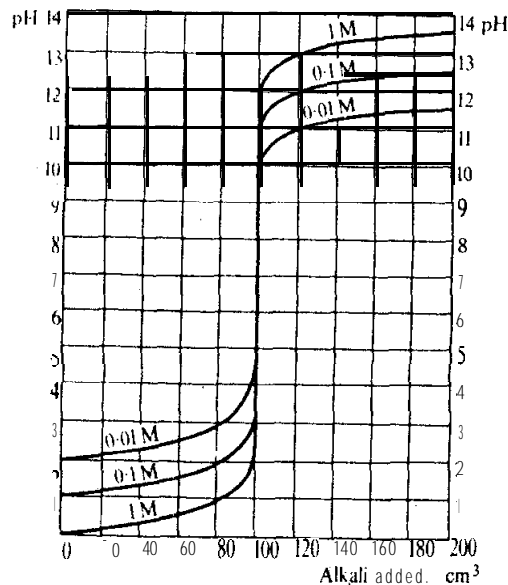
$$\text{pH} = 14 - 2.3 = 11.7$$

สำหรับการคำนวณเมื่อเติม NaOH เกิน 100 ลบ.ซม. ในช่วงต่อ ๆ ไป สามารถคำนวณได้แบบเดียวกันนี้ และมีข้อมูลดังแสดงในตารางที่ 9.1

ตารางที่ 9.1 การเปลี่ยนแปลง pH เมื่อทำการไทเทรต 100 ลบ.ซม. ของ HCl ด้วย NaOH ที่มีความเข้มข้นเท่ากัน

Cm ³ of NaOH added	M solution pH	0.1M solution pH	0.01 M solution pH
0	0.0	1.0	2.0
50	0.5	1.5	2.5
75	0.8	1.8	2.8
90	1.3	2.3	3.3
98	2.0	3.0	4.0
99	2.3	3.3	4.3
99.5	2.6	3.6	4.6
99.8	3.0	4.0	5.0
99.9	3.3	4.3	5.3
100.0	7.0	7.0	7.0
100.1	10.7	9.7	8.7
100.2	11.0	10.0	9.0
100.5	11.4	10.4	9.4
101	11.7	10.7	9.7
102	12.0	11.0	10.0
110	12.7	11.7	10.7
125	13.0	12.0	11.0
150	13.3	12.3	11.3
200	13.5	12.5	11.5

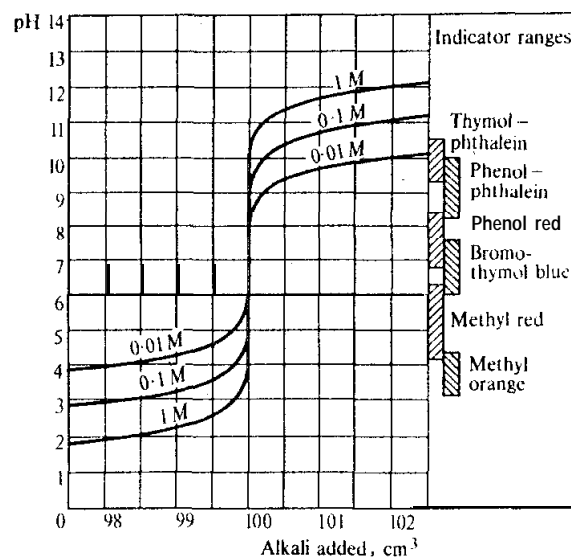
จากข้อมูลที่แสดงในตารางที่ 9.1 จะเห็นได้ว่า การเปลี่ยนแปลง pH ในช่วงก่อนถึง ปริมาตรของ NaOH 99.9 ลบ.ซม. และช่วงที่เลยปริมาตรของ NaOH 100.1 ลบ.ซม. จะ เปลี่ยนแปลงอย่างช้า ๆ แต่ในช่วงของปริมาตร NaOH ระหว่าง 99.9–100.1 ลบ.ซม. pH จะ เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วจาก 3.3 ถึง 10.7 เมื่อ HCl และ NaOH มีความเข้มข้น 1 M และ เปลี่ยนแปลงจาก 4.3 ถึง 9.7 เมื่อ HCl และ NaOH มีความเข้มข้น 0.1 M และเปลี่ยนแปลงจาก 5.3 ถึง 8.7 เมื่อ HCl และ NaOH มีความเข้มข้น 0.01 M ซึ่งในช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง pH อย่างมากนี้ คือช่วงของจุดสมมูล ข้อมูลในตารางที่ 9.1 เมื่อนำมาสร้างกราฟจะได้เคอร์ฟของการ สะเทิน (neutralization curve) หรือไทเทรชันเคอร์ฟ (titration curve) ที่มีลักษณะดังแสดง ในรูปที่ 9.1



รูปที่ 9.1 ไทเทรชันเคอร์ฟของการไทเทรต HCl 100 ลบ.ซม. ด้วย NaOH ที่มีความเข้มข้นเท่ากัน

ในการวิเคราะห์ทางปริมาณ เราสนใจการเปลี่ยนแปลง pH ที่ใกล้ ๆ จุดสมมูล เพื่อนำมาพิจารณาเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสีที่ใกล้เคียงกับจุดสมมูลมากที่สุด อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตต้องเป็นอินดิเคเตอร์ที่มีช่วงของการเปลี่ยนแปลงสีที่ pH เดียวกับการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วที่จุดสมมูล รูปที่ 9.2 คือ

เคอร์ฟของการสะเทิน ของข้อมูลในตารางที่ 9.1 เช่นกัน แต่ขยายสเกลให้กว้างขึ้นและแสดงช่วงการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ต่าง ๆ ไว้ด้วย (pH-range ของอินดิเคเตอร์) จะเห็นได้ว่า ถ้าเป็น HCl และ NaOH เข้มข้น 1 M จะสามารถเลือกใช้อินดิเคเตอร์ตัวใดก็ได้ ที่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสีได้ที่ pH ระหว่าง 3 ถึง 10.5 คือ จะใช้อินดิเคเตอร์ที่มี pH-range อยู่ในช่วง pH 3 ถึง 10.5 ตัวใดก็ได้ ตามรูปที่ 9.2 สามารถใช้ได้ทุกตัวที่แสดงไว้ในรูป ถ้าเป็น HCl และ NaOH เข้มข้น 0.1 M สามารถเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่มี pH-range อยู่ในช่วง pH 4.5 ถึง 9.5 ตามรูปที่ 9.2 สามารถเลือกใช้ได้เกือบทุกตัว ยกเว้นเมธิลออเรนจ์ เพราะเมธิลออเรนจ์สามารถเปลี่ยนสีจากสีของกรดมาเป็นสีของเบสได้ เมื่อไทเทรตไปเพียง 99.8 ลบ.ซม. นั่นคือ จะทำให้มีข้อผิดพลาดเกิดขึ้น 0.2% ถ้าเป็น HCl และ NaOH เข้มข้น 0.01 M สามารถเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่มี pH-range อยู่ในช่วง pH 5.5 ถึง 8.5 ซึ่งมีข้อจำกัดมากขึ้นตามรูปสามารถใช้อินดิเคเตอร์ เมธิลเรด บรอมไธมอลบลู หรือฟีนอลเรดเท่านั้น ถ้าใช้เมธิลออเรนจ์จะมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นได้ 1-2% สำหรับการเรียนรู้เรื่องอินดิเคเตอร์ การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์และ pH-range นักศึกษาจะได้เรียนในหัวข้อถัดไป ซึ่งจะให้นักศึกษาเข้าใจการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ให้เหมาะสมสำหรับการไทเทรตได้ดีขึ้น



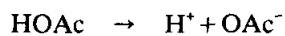
รูปที่ 9.2 ไทเทรชันเคอร์ฟของการไทเทรต HCl 100 ลบ.ซม. ด้วย NaOH ที่มีความเข้มข้นเท่ากัน (ขยายสเกล)

ในการไทเทรตกรดแก่ HCl ด้วยเบสแก่ NaOH ที่กล่าวมาข้างต้น ต้องพิจารณาถึงสารละลายที่ใช้ด้วยว่าต้องปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์ เพราะว่าถ้าสารละลายมีคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ จะทำให้โซเดียมไฮดรอกไซด์กลายเป็นโซเดียมคาร์บอเนต ซึ่งจะทำให้การไทเทรตมีข้อผิดพลาดจากการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ได้ ถ้าเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่มี pH-range สูงกว่า 5 จะมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นได้เล็กน้อย เช่น อินดิเคเตอร์ ฟีนอล์ฟทาลีน และโครมอลพทาลีน แต่ถ้าเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่มี pH-range อยู่ในช่วงที่ต่ำกว่า 5 เช่น เมธิลออเรนจ์ หรือ เมธิลเยลโล่ ผลของการไทเทรตที่ได้จะไม่ผิดพลาด ตามปกติข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นเนื่องจากมีคาร์บอนไดออกไซด์ละลายอยู่ในสารละลายจะไม่เกิน 0.15–0.2 ลบ.ซม. ของการไทเทรต HCl ด้วย NaOH ที่เข้มข้น 0.1 M เมื่อใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ การแก้ไขข้อผิดพลาดนี้ ทำได้โดยเลือกใช้อินดิเคเตอร์ให้ถูกต้อง คือ ใช้อินดิเคเตอร์ที่มี pH-range อยู่ในช่วง pH ต่ำกว่า 5 หรือทำการต้มสารละลายเพื่อไล่คาร์บอนไดออกไซด์

2. ปฏิกริยาสะเทินของกรดอ่อนกับเบสแก่ พิจารณาการไทเทรต 0.1 M กรดแอซีติก 100 ลบ.ซม. ด้วย 0.1 M NaOH การคำนวณหา pH ของสารละลายที่จุดต่าง ๆ เมื่อเติมไทเทรนต์ NaOH สามารถทำได้ดังนี้

ที่จุดเริ่มต้น (เมื่อเติม NaOH = 0 ลบ.ซม.)

สารละลายมี HOAc เข้มข้น = 0.1 M



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

การแตกตัวทำให้ $[\text{H}^+] = x$ แสดงว่าจะได้ $[\text{OAc}^-] = x$ ด้วย

$$\therefore K_a = \frac{x^2}{(0.1 - x)}$$

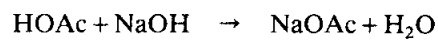
$$1.82 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.1 - x)}$$

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

$$\text{pH} = 2.9$$

เมื่อเติม NaOH 10 ลบ.ซม. (ทุก ๆ จุดที่เติม NaOH ก่อนถึงจุดสมมูลสามารถคำนวณหาค่า pH ได้ด้วยวิธีนี้)

ทุก ๆ จุดก่อนถึงจุดสมมูล สารละลายจะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย NaOAc ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาและ HOAc ที่เหลืออยู่



$$F_{\text{HOAc}} = \frac{100 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{110} = 8.18 \times 10^{-2}$$

$$F_{\text{NaOAc}} = \frac{10 \times 0.1}{110} = 9.09 \times 10^{-3}$$

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

$$1.82 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+] \times 9.09 \times 10^{-3}}{8.18 \times 10^{-2}}$$

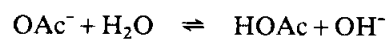
$$[\text{H}^+] = 1.64 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3.8$$

ที่จุดสมมูล (เมื่อเติม NaOH = 100 ลบ.ซม.)

ในสารละลายจะมีแต่เกลือ NaOAc

$$F_{\text{NaOAc}} = \frac{100 \times 0.1}{200} = 0.05$$



$$K'_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]}$$

$$\frac{1 \times 10^{-14}}{1.82 \times 10^{-5}} = \frac{x^2}{(0.05 - x)}$$

$$x = 5.24 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = 5.3$$

$$\text{pH} = 14 - 5.3 = 8.7$$

เมื่อเติม NaOH เกินจุดสมมูล ทุก ๆ จุดที่เติมเกินจุดสมมูลให้คิดค่า pH จาก NaOH ที่เติมเกินไป เช่น เติม NaOH = 101

$$\begin{aligned} F_{\text{NaOH}} &= \frac{(101 - 100) \times 0.1}{201} \\ &= 4.98 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

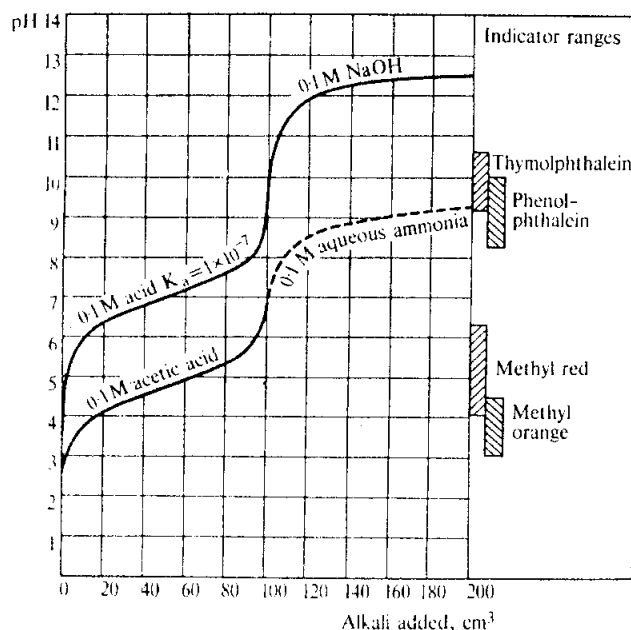
$$\text{pOH} = 3.3$$

$$\text{pH} = 14 - 3.3 = 10.7$$

ข้อมูลต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณแสดงไว้ในตารางที่ 9.2 เมื่อนำข้อมูลที่ได้ไปสร้างกราฟ จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 9.3 ถ้าเปลี่ยนกรดอ่อนที่ถูกไทเทรตให้เป็นกรดอ่อนที่มีค่า K_a น้อยลง เช่น กรด HA ที่มีค่า $K_a = 1 \times 10^{-7}$ จะได้เคอร์ฟที่มีช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่แคบกว่า เพราะ pH ช่วงก่อนถึงจุดสมมูลมีค่าสูงกว่า ดังแสดงในรูปที่ 9.3 และถ้าเปลี่ยนไทเทรนต์เป็นเบสอ่อน แอมโมเนียก็จะได้ช่วงของการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลแคบกว่าเช่นกัน เพราะ pH ช่วงเกินจุดสมมูลมีค่าต่ำกว่า การเปลี่ยนกรดที่ถูกไทเทรตให้มีค่า K_a น้อยลงพบว่าจะมีข้อจำกัดในการเลือกอินดิเคเตอร์มากกว่า ตามรูปที่ 9.3 อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรต คือ ไธมอลพทาลีน (pH range = 9.3–10.5) สามารถเห็นจุดยุติได้ชัดเจนมาก แต่ถ้าใช้ฟีนอลพทาลีนการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์จะเริ่มตั้งแต่เติมไทเทรนต์ไปได้ 92 ลบ.ซม. และสีจะค่อย ๆ เกิดการเปลี่ยนแปลง ทำให้สังเกตจุดยุติได้ไม่ชัดเจน ในขณะที่การไทเทรตกรดแอสติกสามารถใช้ได้ทั้งฟีนอลพทาลีนและไธมอลพทาลีน สำหรับการไทเทรตที่ใช้เบสอ่อนแอมโมเนียเป็นไทเทรนต์ พบว่าไม่มีอินดิเคเตอร์ชนิดใดเหมาะสมเลย สำหรับอินดิเคเตอร์เมธิลออเรนจ์และเมธิลเรด ไม่สามารถใช้ในการไทเทรตชนิดนี้ได้เลย

ตารางที่ 9.2 การไทเทรต 100 ลบ.ซม. ของ 0.1 M กรดแอสติก ($K_a = 1.82 \times 10^{-5}$) และ 100 ลบ.ซม. ของ 0.1 M HA ($K_a = 1 \times 10^{-7}$) ด้วย 0.1 M NaOH

Cm ³ of 0.1M-NaOH used	0.1M-acetic acid pH	0.1M-HA ($K_a = 1 \times 10^{-7}$) pH
0	2.9	4.0
10	3.8	6.0
25	4.3	6.5
50	4.7	7.0
90	5.7	8.0
99.0	6.7	9.0
99.5	7.0	9.3
99.8	7.4	9.7
99.9	7.7	9.8
100.0	8.7	9.9
100.2	10.0	10.0
100.5	10.4	10.4
101	10.7	10.7
110	11.7	11.7
125	12.0	12.0
150	12.3	12.3
200	12.5	12.5



รูปที่ 9.3 ไทเทรชันเคิร์ฟของการไทเทรต 0.1 M HOAc และ 0.1 M HA ($K_a = 1 \times 10^{-7}$) ด้วย 0.1 M NaOH และ 0.1 M NH_3

3. ปฏิกริยาสะเทินของเบสอ่อนกับกรดแก่ ตัวอย่างของการไทเทรตเบสอ่อนด้วยกรดแก่ เช่น ไทเทรต 100 ลบ.ซม. ของ 0.1 M NH_3 ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) ด้วย 0.1 M HCl การคำนวณ pH ของสารละลาย ณ จุดต่าง ๆ ที่เติมไทเทรนต์ลงไป สามารถทำได้คล้ายกับการไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่ คือ

ที่จุดเริ่มต้น ให้คำนวณ pH จากสารละลายเบสอ่อนที่มีอยู่

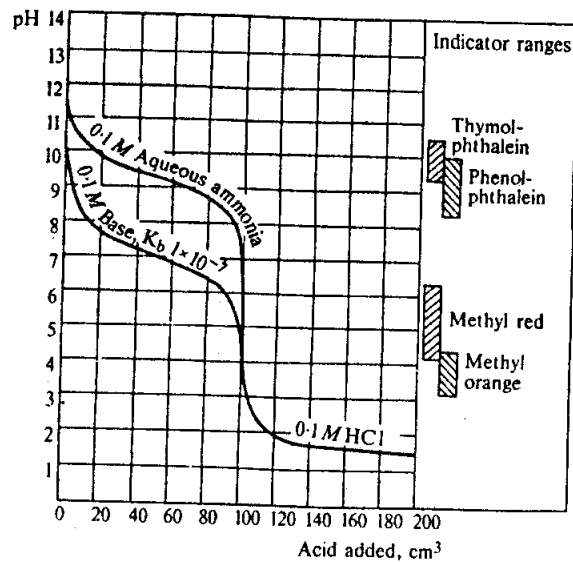
เมื่อเติมไทเทรนต์ก่อนถึงจุดสมมูล ให้คำนวณ pH จากสารละลายบัฟเฟอร์ที่เกิดจากเบสอ่อนที่เหลือกับเกลือของเบสอ่อนที่เกิดขึ้น

ที่จุดสมมูล ให้คำนวณ pH จากสารละลายเกลือของเบสอ่อน NH_4Cl ที่เกิดขึ้นเพียงอย่างเดียว

ที่เกินจุดสมมูล ให้คำนวณหา pH จากสารละลายกรดแก่ที่เติมเกินลงไป

เมื่อนำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟ จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 9.4 ถ้าการไทเทรตเปลี่ยนเบสเป็นเบสที่อ่อนกว่าแอมโมเนีย คือ เบสที่มีค่า $K_b = 1 \times 10^{-7}$ จะพบว่า ช่วงของการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลจะแคบลง มีข้อจำกัดในการเลือกใช้อินดิเคเตอร์มากขึ้น ตามรูปที่ 9.4 แสดงว่าสามารถเลือกใช้ได้เฉพาะเมธิลออเรนจ์ ถ้าใช้เมธิลเรดจุดยุติจะไม่คมชัด เพราะ

การเปลี่ยนแปลงสีค่อยเป็นค่อยไป ในขณะที่การไทเทรต 0.1 M NH₃ สามารถเลือกใช้ได้ทั้ง เมริลออเรนจ์และเมริลเรด ส่วนไธมอลฟทาซีนไม่สามารถเลือกใช้ได้เลย สำหรับการไทเทรต ทั้งสองแบบนี้



รูปที่ 9.4 ไทเทรชันเคิร์ฟของการไทเทรต 0.1 M NH₃ ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) และ 0.1 M เบสที่มี $K_b = 1 \times 10^{-7}$ ด้วย 0.1 M HCl

4. ปฏิกริยาสะเทินของกรดโพลีโปรติกกับเบสแก่ ความคมชัดของไทเทรชันเคิร์ฟ ที่ได้จากการไทเทรตแบบนี้ ขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่างค่าคงที่ของการแตกตัวแต่ละครั้ง สำหรับกรดไดโปรติก (H₂A) ควรมีค่าคงที่ของการแตกตัวครั้งที่ 1 กับครั้งที่ 2 ต่างกันอย่างน้อย 10⁴ เท่า ($K_1/K_2 > 10^4$) จึงจะทำให้หาจุดยุติทั้งสองได้ชัดเจน ตัวอย่างกรดคาร์บอนิก (H₂CO₃) มีค่า $K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$ และ $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$ ซึ่งมีค่า K ต่างกันประมาณ 10⁴ เท่า การไทเทรตน่าจะหาจุดยุติได้ทั้ง 2 ครั้ง เมื่อทำการไทเทรตกับเบสแก่ แต่ปรากฏว่าจะหาจุดยุติจุดแรกได้เพียงจุดเดียว ส่วนจุดยุติครั้งที่ 2 ไม่สามารถหาได้ ทั้งนี้เพราะค่า K_2 มีค่าน้อยมาก การเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดยุติ ไม่คมชัดพอที่จะเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ สำหรับจุดยุติจุดแรก สามารถสังเกตได้จากการใช้อินดิเคเตอร์ไธมอลบลูหรืออินดิเคเตอร์ผสมของ ไธมอลบลู 3 ส่วน และคลีซอลเรด 1 ส่วน ถ้าเลือกใช้อินดิเคเตอร์ฟีนอลฟทาซีน พบว่าการไทเทรตจะมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นหลายเปอร์เซ็นต์ pH ที่จุดสมมูลจุดแรกสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2} \quad \dots\dots\dots (9.11)$$

หรือ
$$pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) \quad \dots\dots\dots (9.12)$$

ในทำนองเดียวกัน ถ้าพิจารณาการไทเทรตกรดไตรโปรติก (H_3B) ค่าคงที่ของการแตกตัวแต่ละครั้ง ก็ต้องต่างกันถึง 10^4 เท่าเช่นกัน จึงจะทำให้เห็นจุดยุติได้ชัดเจน คือ $K_1/K_2 > 10^4$ และ $K_2/K_3 > 10^4$ ตัวอย่างของกรดชนิดนี้ คือกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ซึ่งมีค่า $K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$, $K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$ และ $K_3 = 5 \times 10^{-13}$ เมื่อพิจารณา K_1/K_2 จะได้เท่ากับ 1.2×10^5 และ K_2/K_3 เท่ากับ 1.2×10^5 แสดงว่า การไทเทรตน่าจะมองเห็นจุดยุติทั้ง 3 จุด แต่ปรากฏว่าจะมองเห็นเพียง 2 จุดเท่านั้น ทั้งนี้เพราะค่า K_3 มีค่าน้อยมาก ลักษณะไทเทรชันเคอร์ฟที่ได้ จะแสดงช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างมากที่จุดสมมูลเพียง 2 ครั้งเท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 9.5 จุดยุติจุดแรกหาได้โดยใช้อินดิเคเตอร์เมธิลออเรนจ์หรือคองโกเรด จุดยุติครั้งที่สอง หาได้จากการใช้อินดิเคเตอร์โรมอลพทาไลน์หรือฟีนอลพทาไลน์ สำหรับ pH ที่จุดสมมูลจุดแรก หาได้จากสมการ

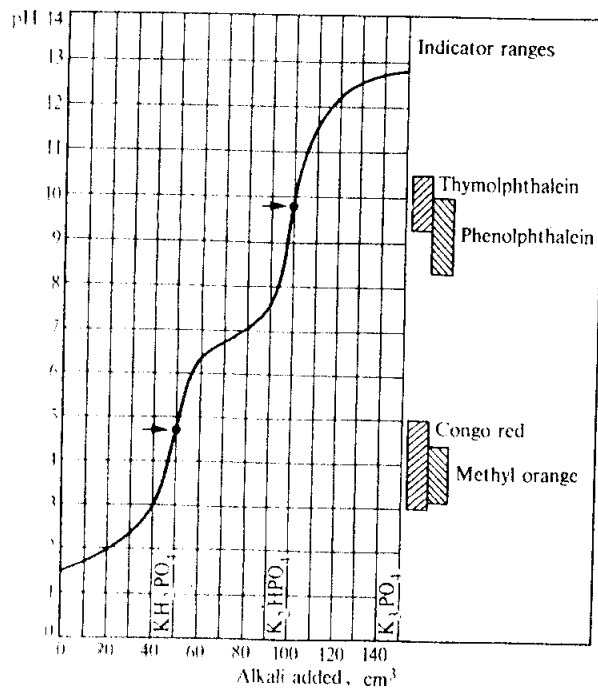
$$\begin{aligned} pH &= \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) \quad \dots\dots\dots (9.13) \\ &= 4.6 \end{aligned}$$

และ pH ที่จุดสมมูลครั้งที่สอง หาได้จากสมการ

$$\begin{aligned} pH &= \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) \quad \dots\dots\dots (9.14) \\ &= 9.7 \end{aligned}$$

ส่วน pH ที่จุดสมมูลครั้งที่สาม ตามทฤษฎีสามารถคำนวณได้อย่างประมาณ โดยใช้สมการ

$$\begin{aligned} pH &= \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_3 - \frac{1}{2}pC \quad \dots\dots\dots (9.15) \\ &= 7.0 + 6.15 - \frac{1}{2}(1.6) \\ &= 12.35 \quad \text{สำหรับสารละลาย } 0.1 \text{ M } H_3PO_4 \end{aligned}$$



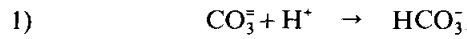
รูปที่ 9.5 การไทเทรต 50 ลบ.ซม. ของ 0.1 M H₃PO₄ ด้วย 0.1 M KOH

ในกรณีที่กรดโพลีโปรติกมีค่าคงที่ของการแตกตัวแต่ละครั้งใกล้เคียงกัน จะพบว่า H⁺ แต่ละตัวในกรดจะถูกไทเทรตได้ในเวลาเดียวกัน ทำให้เห็นจุดยุติครั้งสุดท้ายเพียงครั้งเดียวเท่านั้น เช่น กรดซิตริก (citric acid) $K_1 = 9.2 \times 10^{-4}$, $K_2 = 2.7 \times 10^{-5}$, $K_3 = 1.3 \times 10^{-6}$ ค่า K ทั้ง 3 ค่า มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้น จุดยุติจึงเห็นได้จากจุดสุดท้ายที่ใช้เบสไป 3 เท่าของกรดเพียงจุดเดียว

ด้วยหลักการเดียวกันกับการโพลีโปรติก เราสามารถทำการไทเทรตสารละลายของกรดผสมได้ กรดผสมที่มีค่า K_a ต่างกัน จะสามารถไทเทรตได้ในเวลาต่างกัน กรดที่มีค่า K_a สูง จะถูกไทเทรตก่อน จุดยุติจะสังเกตเห็นได้ชัดเจนเมื่อค่า K_a ของกรดทั้งสองต่างกันมากกว่า 10^4 เท่า เช่นกัน

5. ปฏิกริยาการไทเทรตเกลือของกรดอ่อนด้วยกรดแก่หรือเกลือของเบสอ่อนด้วยเบสแก่ การไทเทรตชนิดนี้ มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า การไทเทรตแบบแทนที่ (Displacement titration) เกลือของกรดอ่อนสามารถเกิดการไฮโดรไลซิสให้ OH⁻ จึงสามารถถูกไทเทรตได้ด้วยกรดแก่ ดังตัวอย่างสมการที่ (9.8) และเกลือของเบสอ่อนสามารถเกิดการไฮโดรไลซิสให้ H⁺ จึงสามารถถูกไทเทรตได้ด้วยเบสแก่ ดังตัวอย่างสมการที่ (9.9) เราลองมาพิจารณา

การไทเทรตเกลือของกรดอ่อน Na_2CO_3 ด้วยกรด HCl ปฏิกริยาสามารถเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน คือ



การเกิดปฏิกริยานี้จะแสดงจุดสมมูลจุดแรก ซึ่งสามารถคำนวณหา pH ที่จุดสมมูลได้จากสมการ

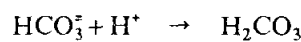
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

K_1 และ K_2 คือ ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด H_2CO_3

$$\begin{aligned} \therefore \text{pH} &= \frac{1}{2}(6.35 + 10.3) \\ &= 8.3 \end{aligned}$$

เมื่อ pH ที่จุดสมมูลมีค่าเป็นเบส คือ เท่ากับ 8.3 อินดิเคเตอร์ที่ใช้ได้เหมาะสมที่สุดคือ ไธมอลบลู และอินดิเคเตอร์ที่สามารถเลือกใช้อีก แต่ไม่ดีเท่า คือ ฟีนอล์ฟทาลีนและอินดิเคเตอร์ผสม

2. เมื่อ CO_3^{2-} ทำปฏิกริยาพอดีกับ H^+ แล้วให้ HCO_3^- ทั้งหมดที่จุดสมมูลครั้งที่ 1 ถ้าทำการไทเทรตต่อจะเกิดปฏิกริยาขึ้นอีก ดังนี้



จุดสมมูลของปฏิกริยานี้สามารถคำนวณได้จากปริมาณของกรด H_2CO_3 ที่เกิดขึ้น สมมติว่าในการไทเทรตใช้ Na_2CO_3 เข้มข้น 0.1 M จำนวน 100 ลบ.ซม. ไทเทรตกับ 0.1 M HCl

$$\text{ที่จุดสมมูลจุดแรกจะมี } \text{HCO}_3^- = \frac{0.1 \times 100}{200} = 0.05 \text{ M}$$

$$\text{ที่จุดสมมูลจุดที่ 2 จะมี } \text{H}_2\text{CO}_3 = \frac{0.1 \times 100}{300} = 0.033 \text{ M}$$

$$K_1 \text{ ของ } \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ มีค่า} = 4.3 \times 10^{-7}$$

$$\therefore 4.3 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

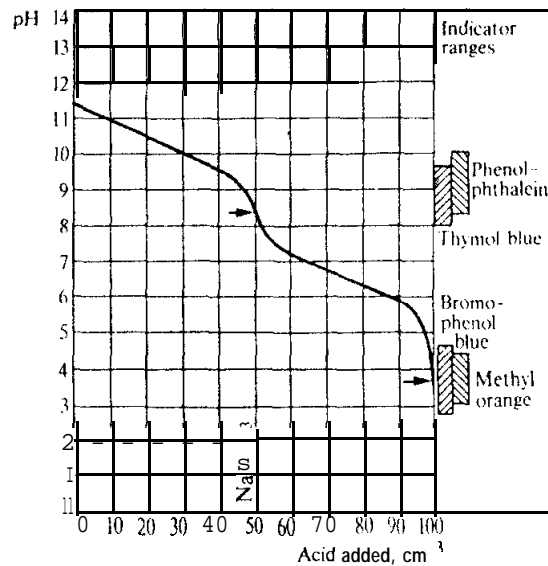
$$\text{เพราะว่า} \quad [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{H}^+]^2 = 4.3 \times 10^{-7} \times 0.033$$

$$[\text{H}^+] = 1.19 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3.92$$

ถ้าทำการคำนวณ pH ที่จุดต่าง ๆ ของการไทเทรตทั้งหมดแล้วนำมาสร้างไทเทรชันเคอร์ฟ จะได้เคอร์ฟดังแสดงในรูปที่ 9.6 เมื่อ pH ที่จุดสมมูลครั้งที่สองมีค่าประมาณ 3.9 ดังนั้นอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรต คือ เมธิลออเรนจ์และโบรโมฟีนอลบลู



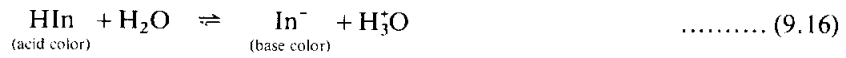
รูปที่ 9.6 การไทเทรต 100 ลบ.ซม. ของ 0.1 M Na_2CO_3 ด้วย 0.1 M HCl

อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตกรด-เบส

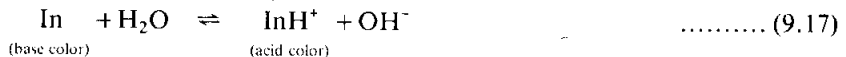
เมื่อนำสาร 2 ชนิด มาทำปฏิกิริยากัน โดยกระบวนการไทเทรต เราสามารถสังเกตจุดที่สาร 2 ตัวนั้น ทำปฏิกิริยากันพอดีได้จากการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ ซึ่งเรียกว่าจุดยุติ (end point) อินดิเคเตอร์ที่ดีต้องสามารถแสดงจุดยุติได้เท่ากับจุดยุติตามทฤษฎีหรือจุดสมมูล (equivalence point) ดังนั้น การเรียนรู้ถึงชนิดของอินดิเคเตอร์และการเปลี่ยนแปลงของอินดิเคเตอร์ เพื่อให้เลือกใช้อินดิเคเตอร์ได้เหมาะสม จึงเป็นสิ่งสำคัญมากที่สุดในการไทเทรต เนื่องจากการไทเทรตกรด-เบส เกิดการเปลี่ยนแปลง pH ขณะทำการไทเทรต ดังนั้น อินดิเคเตอร์จึงควรเป็นสารประกอบที่มีคุณสมบัติให้สีได้ต่างกันว่า pH ต่างกัน สารประกอบที่มีคุณสมบัติให้สีได้ต่างกันว่า pH ต่างกัน คือสารประกอบอินทรีย์จำพวกสีย้อม (dye) ที่เป็นพวกกรดอ่อนหรือเบสอ่อน ซึ่งการแตกตัวของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนจะขึ้นอยู่กับ pH ดังนั้น ใน

สารละลายที่มี pH ต่างกัน จะมีผลทำให้คู่กรดและคู่เบสของอินดิเคเตอร์มีปริมาณต่างกัน ซึ่งทำให้สารละลายมีสีต่างกัันนั่นเอง

ถ้าให้ HIn คือ อินดิเคเตอร์ชนิดกรดอ่อนเมื่ออยู่ในสารละลายของน้ำ โมเลกุลของ HIn จะแตกตัวและเกิดสมดุลขึ้น ดังนี้



ถ้าให้ In คือ อินดิเคเตอร์ชนิดเบสอ่อนที่อยู่ในรูปของอะมิโนอิสระเมื่ออยู่ในสารละลายของน้ำ โมเลกุลของ In จะแตกตัวและเกิดสมดุลขึ้น ดังนี้



ถ้าเป็นอินดิเคเตอร์ชนิดเบสอ่อนที่อยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ จะเกิดการแตกตัว ดังนี้



อินดิเคเตอร์ที่อยู่ในรูปของกรด HIn, InH⁺ และ In⁺ จะให้สีที่เรียกว่า สีของกรด (acid color) ซึ่งแตกต่างจากสีของอินดิเคเตอร์ที่อยู่ในรูปของเบส In⁻, In และ InOH ซึ่งมีสีที่เรียกว่าสีของเบส (base color) สมดุลของอินดิเคเตอร์ชนิดกรดอ่อน และเบสอ่อน คือ

$$K_{I_a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \dots\dots\dots (9.19)$$

$$K_{I_b} = \frac{[\text{InH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{In}]} \quad \text{และ} \quad \frac{[\text{In}^+][\text{OH}^-]}{[\text{InOH}]} \quad \dots\dots\dots (9.20)$$

ถ้าพิจารณาอินดิเคเตอร์ชนิดกรดอ่อน เมื่อนำมาใส่ลงในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรด จะเห็นว่าสมดุลของปฏิกิริยาจะมาทางซ้ายมือมากกว่า แสดงว่าในสารละลายจะมี HIn เป็นส่วนใหญ่ ดังนั้น สารละลายจึงปรากฏสีของกรด (acid color) ของ HIn แต่ถ้าใส่อินดิเคเตอร์ลงในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นเบส ปฏิกิริยาจะมาทางขวามือได้มากกว่า แสดงว่าในสารละลายจะมี In⁻ เป็นส่วนใหญ่ ทำให้เห็นสีของสารละลายเป็นสีของเบส (basic color) ของ In⁻ สารละลายจะปรากฏสีของกรดได้ชัดเจนเมื่อ [HIn] > [In⁻] 10 เท่า และจะปรากฏสีของเบสได้ชัดเจน เมื่อ [In⁻] > [HIn] 10 เท่า

จากสมการที่ (9.19) ย้ายข้างจะได้

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{I_a}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \dots\dots\dots (9.21)$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq \frac{10}{1} \quad \text{จะเห็นสีของเบส} \dots\dots\dots (9.23)$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10} \quad \text{จะเห็นสีของกรด} \dots\dots\dots (9.24)$$

อัตราส่วนของ $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ $K_{I_a}/[\text{H}_3\text{O}^+]$ ในเมื่อ K_{I_a} เป็นค่าคงที่สำหรับอินดิเคเตอร์ตัวหนึ่ง ๆ แสดงว่าอัตราส่วนของ $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ จะขึ้นอยู่กับ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ หรือ pH นั้นเอง

ช่วง pH ของสารละลายที่อินดิเคเตอร์ค่อย ๆ เปลี่ยนสีจากสีของกรดมาเป็นสีของเบส หรือช่วงที่อินดิเคเตอร์มีสีของกรดผสมอยู่กับสีของเบส $(\frac{10}{1} \geq \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq \frac{1}{10})$ จะเรียกว่า ช่วงการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ (pH range หรือ transition pH range) อินดิเคเตอร์แต่ละตัวจะมีสีและช่วงการเปลี่ยนแปลงสีแตกต่างกัน

- ในกรณีที่เห็นสีของกรด (acid color)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 K_{I_a}$$

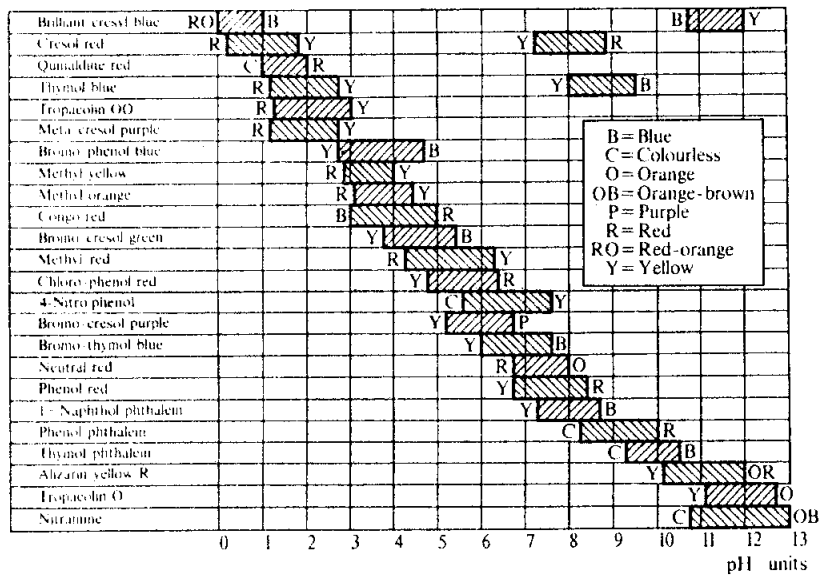
- ในกรณีที่เห็นสีของเบส (basic color)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \leq \frac{1}{10} K_{I_a}$$

นั่นคือ ช่วงของการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ คือ มีความเข้มข้นของ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ เท่ากับ $\frac{1}{10} K_{I_a}$ ถึง $10 K_{I_a}$

$$\begin{aligned} \therefore \text{pH range} &= -\log 10K_{I_a} \quad \text{ถึง} \quad -\log \frac{1}{10} K_{I_a} \\ &= -1 + \text{p}K_{I_a} \quad \text{ถึง} \quad -(-1) + \text{p}K_{I_a} \\ &= \text{p}K_{I_a} \pm 1 \quad \dots\dots\dots (9.25) \end{aligned}$$

ถ้าอินดิเคเตอร์มีค่าคงที่ของการแตกตัว (K_{I_a}) เท่ากับ 1×10^{-6} แสดงว่าการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์จะมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อสารละลายมี pH ระหว่าง 5 ถึง 7 รูปและตารางข้างล่างนี้ แสดงการเปลี่ยนแปลงสีหรือ pH range ของอินดิเคเตอร์ชนิดต่าง ๆ



รูปที่ 9.7 แสดงการเปลี่ยนแปลงสีและ pH range ของอินดิเคเตอร์บางตัว

ตารางที่ 9.3 การเปลี่ยนแปลงสีและ pH range ของอินดิเคเตอร์บางตัว

Indicator	Chemical name	pH range	Colour in Acid Solution	Colour in Alkaline Solution	pK _{in}
Brilliant cresyl blue (acid)	Amino-diethylamino-methyl-diphenazonium chloride	0.0-1.0	Red-orange	Blue	—
Cresol red (acid)	1-Cresolsulphone-phthalein	0.2-1.8	Red	Yellow	—
Quinaldine red	1-(<i>p</i> -Dimethyl-amino-phenyl-ethylene)-quinoline ethiodide	1.5-2.5	Colourless	Red	—
Thymol blue (acid)	Thymol-sulphone-phthalein	1.2-2.8	Red	Yellow	1.7
<i>m</i> -Cresol purple	<i>m</i> -Cresolsulphone-phthalein	1.2-2.8	Red	Yellow	—
Pentamethoxy red	2,4,2',4'2"-Pentamethoxy triphenyl carbinol	1.2-3.2	Red-violet	Colourless	—
Tropaeolin OO	Diphenylamino- <i>p</i> -benzene-sodium sulphonate	1.3-3.0	Red	Yellow	—
Bromo-phenol blue	Tetrabromophenol-sulphone-phthalein	3.0-4.6	Yellow	Blue	4.1
Methyl yellow	Dimethylamino-azo-benzene	2.9-4.0	Red	Yellow	3.3
Ethyl orange	Dimethylamino-azo-benzene sodium sulphonate	3.0-4.5	Red	Orange	—
Methyl orange	Dimethylamino-azo-benzene sodium sulphonate	3.1-4.4	Red	Orange	3.7
Congo red	Diphenyl-bis-azo-1-naphthylamine-4-sulphonic acid	3.0-5.0	Blue	Red	—
Bromo-cresol green	Tetrabromo- <i>m</i> -cresol-sulphone-phthalein	3.8-5.4	Yellow	Blue	4.7
Methyl red	<i>o</i> -Carboxybenzene-azodimethyl-aniline	4.2-6.3	Red	Yellow	5.0
Ethyl red	—	4.5-6.5	Red	Orange	—
Propyl red	—	4.6-6.6	Red	Yellow	—
Chlorophenol red	Dichloro-phenol-sulphone-phthalein	4.8-6.4	Yellow	Red	6.1
4-Nitrophenol	4-Nitrophenol	5.6-7.6	Colourless	Yellow	7.1
Bromocresol purple	Dibromo- <i>o</i> -cresol-sulphone-phthalein	5.2-6.8	Yellow	Purple	6.1
Bromophenol red	Dibromo-phenol-sulphone-phthalein	5.2-6.8	Yellow	Red	—
Azolitmin (litmus)	—	5.0-8.0	Red	Blue	—
Bromo-thymol blue	Dibromo-thymol-sulphone-phthalein	6.0-7.6	Yellow	Blue	7.1
Neutral red	Amino-dimethyl-amino-tolu-phenazonium chloride	6.8-8.0	Red	Orange	—
Phenol red	Phenol-sulphone-phthalein	6.8-8.4	Yellow	Red	7.8
Cresol red (base)	1-Cresolsulphone-phthalein	7.2-8.8	Yellow	Red	8.2
1-Naphthol phthalein	1-Naphtholphthalein	7.3-8.7	Yellow	Blue	8.4
<i>m</i> -Cresol purple	<i>m</i> -Cresolsulphone-phthalein	7.6-9.2	Yellow	Purple	—
Thymol blue (base)	Thymol-sulphone-phthalein	8.0-9.6	Yellow	Blue	8.9
<i>o</i> -Cresol-phthalein	Di- <i>o</i> -cresol-phthalide	8.2-9.8	Colourless	Red	—
Phenol-phthalein	Phenolphthalein	8.3-10.0	Colourless	Red	9.6
Thymolphthalein	Thymolphthalein	8.3-10.5	Colourless	Blue	9.3
Alizarin yellow R	<i>p</i> -Nitrobenzene-azo-salicylic acid	10.1-12.0	Yellow	Orange red	—
Brilliant cresyl blue (base)	Amino-diethylamino-methyl-diphenazonium chloride	10.8-12.0	Blue	Yellow	—
Tropaeolin O	<i>p</i> -Sulphobenzene-azoresorcinol	11.1-12.7	Yellow	Orange	—
Nitramine	2,4,6-Trinitro-phenyl-methyl-nitroamine	10.8-13.0	Colourless	Orange-brown	—

ในการทำงานเดียวกัน ถ้าเป็นอินดิเคเตอร์ชนิดเบสอ่อน เมื่อใส่ลงในสารละลายของกรด ในสารละลายจะมี InH^+ (acid color) เป็นส่วนใหญ่ แต่ถ้าใส่ลงในสารละลายของเบส ในสารละลายจะมี In (base color) เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งสีจะปรากฏขึ้นชัดเมื่อสีใดสีหนึ่งมากกว่าอีกสีหนึ่ง 10 เท่า

จากสมการที่ (9.20) ย้ายข้างจะได้

$$\begin{aligned} \frac{[\text{InH}^+]}{[\text{In}]} &= \frac{K_{I_a}}{[\text{OH}^-]} && \dots\dots\dots (9.26) \\ &= \frac{K_{I_b} [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_w} \end{aligned}$$

นั่นคือ กรณีที่เห็นสีของกรด

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \geq \frac{10K_w}{K_{I_b}}$$

กรณีที่เห็นสีของเบส

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \leq \frac{1}{10} \frac{K_w}{K_{I_b}}$$

$$\begin{aligned} \text{pH range} &= -\log \frac{10K_w}{K_{I_b}} \quad \text{ถึง} \quad -\log \frac{K_w}{K_{I_b}} \\ &= -1 - \text{p}K_{I_b} + \text{p}K_w \quad \text{ถึง} \quad -(-1) - \text{p}K_{I_b} + \text{p}K_w \\ &= \pm 1 - \text{p}K_{I_b} + \text{p}K_w && \dots\dots\dots (9.27) \end{aligned}$$

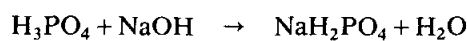
กิจกรรมที่ 9.1

เตรียมสารละลายกรดเกลือใส่หลอดทดลองให้มี pH ต่าง ๆ กัน ดังนี้ 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5 และ 5.5 แล้วหยดอินดิเคเตอร์เมธิลออเรนจ์ลงในหลอดทดลองทุก ๆ หลอด ๆ ละ 2-3 หยด ให้สังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ และบอก pH-range ของอินดิเคเตอร์

อินดิเคเตอร์ผสม (mixed indicator) ตามที่กล่าวมาแล้วว่า อินดิเคเตอร์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อมีช่วง pH เท่ากับ $pK_a \pm 1$ หรือ $\pm 1 - pK_a + pK_w$ แสดงว่าช่วงของ pH ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์จะกว้างถึง 2 หน่วย ดังนั้น ถ้าใช้อินดิเคเตอร์ชนิดนี้สังเกตจุดยุติของปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลแคบจะสังเกตได้ไม่คมชัด ถ้าต้องการให้สังเกตจุดยุติได้คมชัด ต้องใช้อินดิเคเตอร์ที่มีช่วง pH แคบ อินดิเคเตอร์ที่มีช่วง pH แคบ คือ อินดิเคเตอร์ผสม ตัวอย่างของอินดิเคเตอร์ผสม ได้แก่

ก. อินดิเคเตอร์ผสมของ neutral red+methylene blue ผสมกันในอัตราส่วน 1 : 1 โดยใช้สารละลายของอินดิเคเตอร์ทั้งสองเข้มข้นอย่างละ 0.1% ในเอทานอล อินดิเคเตอร์ผสมชนิดนี้จะให้การเปลี่ยนแปลงที่คมชัด จากสีม่วงไปเป็นสีน้ำเงินถึงเขียว ในการไทเทรตเบสด้วยกรดที่มี $pH = 7$ ที่จุดสมมูล สามารถใช้อินดิเคเตอร์ชนิดนี้กับการไทเทรตเบสแอมโมเนียด้วยกรดแอสติก ซึ่งมี pH ที่จุดสมมูลประมาณ 7 ได้ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลไม่คมชัด เพราะเกิดปรากฏการณ์ไฮโดรไลซิส จึงจำเป็นต้องใช้อินดิเคเตอร์ที่มีช่วง pH แคบ ๆ ที่สามารถเปลี่ยนแปลงสีได้คมชัด

ข. อินดิเคเตอร์ผสมของฟีนอล์ฟทาลีนเข้มข้น 0.1% ในเอทานอล 3 ส่วน ผสมกับ 1-naphtholphthalein เข้มข้น 0.1% ในเอทานอล 1 ส่วน อินดิเคเตอร์ชนิดนี้จะเปลี่ยนแปลงสีที่ $pH = 8.7$ จากสีแดงไปเป็นสีม่วง เหมาะสำหรับการไทเทรตกรดฟอสฟอริกด้วยเบส โดยเกิดปฏิกิริยาให้ไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ดังนี้



K_2 ของกรดฟอสฟอริกเท่ากับ 6.3×10^{-8} ดังนั้น ที่จุดสมมูลของปฏิกิริยานี้ จะมี $pH \cong 8.7$

ค. อินดิเคเตอร์ผสมของโรมอลบลูเข้มข้น 0.1% ในสารละลายของน้ำจำนวน 3 ส่วน ผสมกับครีซอลเรดเข้มข้น 0.1% ในสารละลายของน้ำจำนวน 1 ส่วน การเปลี่ยนแปลงสีจะเกิดขึ้นที่ $pH = 8.3$ โดยเปลี่ยนจากสีเหลืองไปเป็นสีม่วง เหมาะสำหรับการไทเทรตคาร์บอเนตด้วยกรดไปเป็นไบคาร์บอเนต

สำหรับตัวอย่างอินดิเคเตอร์ผสมชนิดอื่น ๆ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 9.4

p = part

w = water

e = ethanol

Na = Na Salt

ตารางที่ 9.4 อินดิเคเตอร์ผสมบางตัว

Indicator mixture	pH	Colour change	Composition
Bromocresol green; methyl orange	4.3	Orange → blue-green	1 p. 0.1% (Na) in w.; 1 p. 0.2% in w.
Bromocresol green; chlorophenol red	6.1	Pale green → blue violet	1 p. 0.1% (Na) in w.; 1 p. 0.1% (Na) in w.
Bromothymol blue; neutral red	7.2	Rose pink → green	1 p. 0.1% in e.; 1 p. 0.1% in e.
Bromothymol blue; phenol red	7.5	Yellow → violet	1 p. 0.1% (Na) in w.; 1 p. 0.1% (Na) in w.
Thymol blue; cresol red	8.3	Yellow → violet	3 p. 0.1% (Na) in w.; 1 p. 0.1% (Na) in w.
Thymol blue; phenolphthalein	9.0	Yellow → violet	1 p. 0.1% in 50% e.; 3 p. 0.1% in 50% e.
Thymolphthalein; phenolphthalein	9.9	Colourless → violet	1 p. 0.1% in e.; 1 p. 0.1% in w.

การเลือกใช้อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรต

ตามกฎทั่ว ๆ ไปของการไทเทรตที่ดี คือ ต้องมีการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลอย่างน้อย 2 หน่วย เมื่อทำการไทเทรตไปได้ 99.9–100.1% ของการไทเทรต (การไทเทรต 100% คือ ที่จุดสมมูล) จึงจะทำให้สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ได้ชัดเจน และได้ผลถูกต้อง โดยที่อินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้นั้นต้องมีการเปลี่ยนแปลงสีในช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูล 2 หน่วยนั้น ถ้าอินดิเคเตอร์มีช่วง pH ไม่ตรงกับการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูล ผลของการไทเทรต จะได้ผลผิดพลาด ดังนั้น การเลือกใช้อินดิเคเตอร์ให้เหมาะสม จึงเป็นสิ่งสำคัญมาก เราสามารถพิจารณาเลือกใช้อินดิเคเตอร์ให้เหมาะสมสำหรับการไทเทรตคู่หนึ่ง ๆ ได้โดยศึกษาจากไทเทรชันเคอร์ฟหรือจากการคำนวณ การสร้างไทเทรชันเคอร์ฟ สามารถทำได้โดยคำนวณหาค่า pH ณ จุดต่าง ๆ ที่เติมไทเทรนต์ลงไป ดังที่แสดงมาแล้วในหัวข้อของปฏิกิริยาสะเทินของกรด-เบสชนิดต่าง ๆ ซึ่งทำให้ได้ไทเทรชันเคอร์ฟ ดังแสดงในรูปที่ 9.1, 9.2, 9.3, 9.4, 9.5 และ 9.6 หรืออาจใช้วิธีการของโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชันสร้างไทเทรชันเคอร์ฟ หรืออาจใช้วิธีการคำนวณหา pH เฉพาะจุดสมมูลเท่านั้นก็ได้ เมื่อได้ช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลจากไทเทรชันเคอร์ฟ หรือได้ pH ที่จุดสมมูลจากการคำนวณแล้ว ให้เลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่มีช่วง pH (pH-range) เท่ากับหรือใกล้เคียงกับ pH ที่จุดสมมูล ก็จะทำให้ได้ผลการไทเทรตถูกต้อง เราสามารถสรุปการเลือกใช้อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตกรด-เบสต่าง ๆ ได้ดังนี้

ก. การไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่ pH ที่จุดสมมูลจะมีค่าเท่ากับ 7 ถ้าสารละลายเข้มข้น 0.1 M หรือมากกว่า สามารถเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่มีช่วง pH อยู่ระหว่าง pH 4.5 ถึง 8.5 ถ้าสารละลายมีคาร์บอนไดออกไซด์ปน ต้องต้มไล่ก่อนแล้วไทเทรตเมื่อสารละลายเย็น

ข. การไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่ pH ที่จุดสมมูลคำนวณได้จากสมการ

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_w + \frac{1}{2}\text{pK}_a - \frac{1}{2}\text{pC} \quad \dots\dots\dots (9.28)$$

ถ้ากรดมีค่า $K_a > 10^{-5}$ สามารถเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่มี pH-range อยู่ระหว่าง pH 7 ถึง 10.5 ถ้ากรดมีค่า $K_a > 10^{-6}$ อินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้ต้องมี pH-range อยู่ระหว่าง 8 ถึง 10 ในช่วง pH ระหว่าง 8 ถึง 10.5 จะเป็นช่วง pH ของอินดิเคเตอร์ ไธมอลบลู ไธมอลฟทาลีน และฟีนอล์ฟทาลีน ดังนั้น การไทเทรตชนิดนี้จะเลือกใช้อินดิเคเตอร์ตัวใดก็ได้ใน 3 ตัวนี้

ค. การไทเทรตเบสอ่อนด้วยกรดแก่ pH ที่จุดสมมูลคำนวณได้จากสมการ

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_w - \frac{1}{2}\text{pK}_b + \frac{1}{2}\text{pC} \quad \dots\dots\dots (9.29)$$

ถ้าเบสมีค่า $K_b > 10^{-5}$ สามารถเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่มี pH-range อยู่ระหว่าง pH 3 ถึง 7 ถ้าเป็นเบสอ่อนกว่า $K_b > 10^{-6}$ อินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้ต้องมี pH-range อยู่ระหว่าง pH 3 ถึง 5 อินดิเคเตอร์ที่มี pH ในช่วงนี้ ซึ่งเหมาะสำหรับใช้ในการไทเทรต ได้แก่ เมธิลเรด เมธิลออเรนจ์ เมธิลเยลโล โบรโมครีซอลกรีน และโบรโมฟีนอลบลู

ง. การไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสอ่อน เนื่องจากการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลของการไทเทรตแบบนี้ไม่คมชัด เพราะเกิดไฮโดรไลซิสขึ้น ดังนั้น อินดิเคเตอร์ธรรมดาไม่สามารถใช้กับการไทเทรตได้ ต้องใช้อินดิเคเตอร์ผสมที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสีที่ pH ที่จุดยุติได้พอดี pH ที่จุดยุติสามารถคำนวณได้อย่างประมาณจากสมการ

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_w + \frac{1}{2}\text{pK}_a - \frac{1}{2}\text{pK}_b \quad \dots\dots\dots (9.30)$$

เช่น การไทเทรตกรดแอสติติกกับเบสแอมโมเนีย ต้องใช้อินดิเคเตอร์ผสมของ neutral red-methylene blue

จ. การไทเทรตกรดโพลีโปรติกกับเบสแก่ pH ที่จุดสมมูลจุดแรกสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_1 + \text{pK}_2) \quad \dots\dots\dots (9.31)$$

pH ที่จุดสมมูลครั้งที่ 2 สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_2 + \text{pK}_3) \quad \dots\dots\dots (9.32)$$

การเลือกใช้อินดิเคเตอร์ให้เลือกชนิดที่มี pH-range ตรงกับ pH ที่จุดสมมูลแต่ละครั้งนั้น

ฉ. การไทเทรตเกลือของกรดอ่อนด้วยกรดแก่ pH ที่จุดสมมูลคำนวณได้จากสมการ

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_w - \frac{1}{2}\text{pK}_a - \frac{1}{2}\text{pC} \quad \dots\dots\dots (9.33)$$

ช. การไทเทรตเกลือของเบสอ่อนด้วยเบสแก่ pH ที่จุดสมมูลคำนวณได้จากสมการ

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_w - \frac{1}{2}\text{pK}_b - \frac{1}{2}\text{pC} \quad \dots\dots\dots (9.34)$$

ในการไทเทรตบางครั้งอินดิเคเตอร์อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงสีได้ไม่คมชัด ทำให้สังเกตจุดยุติได้ยาก เราควรทำมาตรฐานของสีขึ้นเทียบ เช่น การไทเทรตคาร์บอเนตด้วยกรดเกลือ ผลที่ได้ที่จุดยุติ คือ ไบคาร์บอเนต ตามสมการ



เมื่อทราบว่ามีผลที่ได้ คือ NaHCO_3 ให้เตรียมสารละลายของ NaHCO_3 ที่มีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของสารละลายที่ถูกไทเทรตที่จุดยุติแล้วหยดอินดิเคเตอร์จำนวนเท่ากับที่ใช้ในการไทเทรตลงไป จากนั้นไทเทรตสารละลายจนกระทั่งได้สีของสารละลาย เหมือนกับสารละลาย NaHCO_3 ที่เตรียมขึ้นมาเปรียบเทียบสี การกระทำเช่นนี้จะทำให้ได้ผลของการทดลองถูกต้องขึ้น

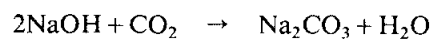
การวิเคราะห์หาปริมาณ H_3PO_4 และ H_2PO_4^- ในสารละลายผสม

การทดลองสามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน คือ การเตรียมสารละลายมาตรฐานและหาความเข้มข้นที่แน่นอนโดยการไทเทรตกับสารปฐมภูมิ กับการวิเคราะห์สารตัวอย่าง

1. การเตรียมสารละลายมาตรฐานและหาความเข้มข้นที่แน่นอน สารละลายมาตรฐานกรดและเบสที่ใช้ในการทดลอง คือ สารละลายมาตรฐานกรดเกลือและเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ หาได้จากการไทเทรตกับสารปฐมภูมิ (primary standard solution) ของโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (potas-

sium hydrogen phthalate, KHP) และความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานกรดเกลือ จะหาได้จากการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์อีกทีหนึ่ง

สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ เตรียมได้จากโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เป็นของแข็ง ควรชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์อย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันไม่ให้ดูดความชื้นและคาร์บอนไดออกไซด์จากอากาศ และเมื่อนำไปละลายน้ำ ควรใช้น้ำกลั่นที่ปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์ (เตรียมได้โดยต้มน้ำกลั่นให้เดือด เพื่อไล่คาร์บอนไดออกไซด์เป็นเวลา 10–15 นาที แล้วเก็บไว้ให้เย็นโดยปิดฝาไว้) ถ้าในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ด้วย จะทำให้เกิดสารประกอบของโซเดียมคาร์บอเนตซึ่งมีฤทธิ์เป็นเบสอ่อน



เมื่อนำสารละลายนี้ไปไทเทรตหาปริมาณ จะทำให้ผลที่ได้ผิดพลาดไปได้บ้าง เช่น ถ้านำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีคาร์บอเนตผสมอยู่จำนวนหนึ่งมาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานกรดเกลือ (ใช้กรดเกลืออยู่ในบิวเรต) ก่อนอื่นให้พิจารณาก่อนว่า ถ้าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารละลายที่บริสุทธิ์ปราศจากคาร์บอเนต การไทเทรตกับกรดเกลือจะเป็นการไทเทรตระหว่างกรดแก่กับเบสแก่ อินดิเคเตอร์ที่ใช้สามารถเลือกใช้ได้ทั้งเมธิลออเรนจ์และฟีนอลฟทาไลน์ แต่ถ้าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เกิดมีคาร์บอเนตปนอยู่ แสดงว่าในสารละลายนี้จะเป็นสารละลายผสมระหว่างเบสแก่กับเบสอ่อน เมื่อนำมาไทเทรตกับสารละลายกรดเกลือ โดยใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ ผลที่ได้จะเท่ากับการไทเทรตเมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปราศจากคาร์บอเนต (เพราะการไทเทรตเบสอ่อนกับกรดแก่ pH ที่จุดสมมูลจะมีค่าน้อยกว่า 7 อินดิเคเตอร์ที่ใช้ควรมีช่วง pH อยู่ในช่วงน้อยกว่า 7) แต่ถ้าการไทเทรตเปลี่ยนเป็นใช้ฟีนอลฟทาไลน์เป็นอินดิเคเตอร์ ผลที่ได้จะปรากฏว่าจุดยุติจะถึงเร็วกว่าปกติ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่คำนวณได้จะน้อยกว่าปกติ ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ขึ้นใช้ ควรมีการทดสอบปริมาณของคาร์บอเนตในสารละลายด้วย ถ้า MO. formality และ p.p. formality ต่างกันเกิน 0.005 F แสดงว่า ปริมาณคาร์บอเนตที่มีอยู่ในสารละลายมีมากเกินไป อาจจะรบกวนการทดลอง ดังนั้น ในการเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ต้องเพิ่มความระมัดระวังเป็นพิเศษ ถ้าการใช้ น้ำกลั่นที่ปราศจาก CO₂ ยังปรากฏว่ามีคาร์บอเนตสูง ซึ่งอาจเป็นเพราะว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เป็นของแข็งสัมผัสกับอากาศนานและดึงเอา CO₂ จากอากาศมาทำให้เกิด Na₂CO₃ ขึ้น วิธีการแก้ทำได้

โดยเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารละลายสต็อก (Stock solution) ที่มีความเข้มข้น 50% ขึ้นมาก่อน เพราะ Na_2CO_3 ไม่สามารถละลายได้ใน 50% NaOH แล้วนำส่วนใส ๆ ของสารละลายสต็อกมาเตรียมเป็นสารละลายด้วยน้ำกลั่นที่ปราศจาก CO_2 ต่อไป เมื่อเตรียมสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์ได้แล้ว ให้หาความเข้มข้นที่แน่นอน โดยไทเทรตกับสารปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ได้ เรียกว่า p.p. formality

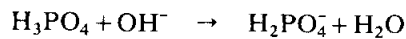
สารละลายมาตรฐานกรดเกลือเตรียมได้จากละลายกรดเกลือเข้มข้น (เข้มข้นประมาณ 12 M) ลงในน้ำตามปริมาณที่เหมาะสม แล้วหาความเข้มข้นที่แน่นอนโดยไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ได้หาความเข้มข้นที่แน่นอนแล้วจากการไทเทรตกับ KHP โดยให้ใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์เช่นกัน ความเข้มข้นของ HCl ที่หาได้จากการไทเทรตนี้ คือความเข้มข้นที่แน่นอน ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นสารมาตรฐานต่อไปได้

เราสามารถทดสอบว่า สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมขึ้น และหาความเข้มข้นที่แน่นอนแล้ว จากการไทเทรตกับ KHP โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์นั้น ปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์ได้ โดยนำโซเดียมไฮดรอกไซด์ไปไทเทรตกับ HCl ที่หาความเข้มข้นที่แน่นอนได้แล้ว โดยใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่หาได้จากการไทเทรตนี้เรียกว่า M.O. formality ถ้าปรากฏว่า M.O. formality มีค่าเท่ากับ p.p. formality หรือต่างกันไม่เกิน 0.005 F แสดงว่า สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมขึ้นนี้ ปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถนำไปใช้เป็นสารละลายมาตรฐานต่อไปได้

2. การวิเคราะห์สารตัวอย่าง

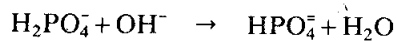
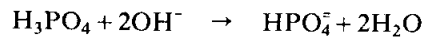
H_3PO_4 เป็นกรดชนิดโพลีโปรติก ดังนั้น จึงสามารถถูกไทเทรตเป็นขั้น ๆ ได้ด้วยเบส เนื่องจากค่า K_3 ของกรด H_3PO_4 มีค่าน้อยมาก ($K_3 = 4.7 \times 10^{-13}$) การไทเทรตกรด H_3PO_4 จึงสามารถแสดงจุดสมมูลได้เพียง 2 จุด จุดยุติของการไทเทรตจุดแรก จะมี $\text{pH} = 4.7$ และจุดที่ 2 จะมี $\text{pH} = 9.8$ โดยไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย ที่จุดยุติจุดแรก ($\text{pH} = 4.7$) จะอยู่ในช่วงของการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์โบรโมครีซอลกรีน (BCG) และจุดยุติจุดที่ 2 ($\text{pH} = 9.8$) จะอยู่ในช่วงของการเปลี่ยนแปลงของอินดิเคเตอร์ไทมอลฟทาลีน

(Thp) ถ้าในสารละลายเป็นสารผสมระหว่าง H_3PO_4 และ NaH_2PO_4 เราสามารถวิเคราะห์หาปริมาณของ H_3PO_4 และ NaH_2PO_4 ได้ โดยใช้อินดิเคเตอร์ BCG และ Thp การไทเทรตเมื่อใช้ BCG เป็นอินดิเคเตอร์ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นคือ



\therefore จำนวนโมลของ H_3PO_4 = จำนวนโมลของ OH^-

การไทเทรตเมื่อใช้ Thp เป็นอินดิเคเตอร์ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นคือ



$\therefore 2$ (จำนวนโมล H_3PO_4) + (จำนวนโมล $H_2PO_4^-$) = จำนวนโมลของ OH^-

ปฏิบัติการทดลอง

การทดลองหาปริมาณ H_3PO_4 และ $H_2PO_4^-$ ในสารละลายผสม สามารถทำเป็นขั้นตอน ได้ดังนี้

1. เตรียมสารเคมีและอุปกรณ์เพื่อใช้ในการทดลอง

1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่

- ก. สารตัวอย่างผสมของ H_3PO_4 และ NaH_2PO_4
- ข. กรดเกลือเข้มข้น
- ค. โซเดียมไฮดรอกไซด์
- ง. อินดิเคเตอร์โบรโมคลีซอลกรีน
- จ. อินดิเคเตอร์ไธมอลฟทาซีน

1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่

- ก. บีเปต
- ข. บิวเรตพร้อมที่ตั้ง
- ค. ขวดรูปกรวย
- ง. ขวดวัดปริมาตร

2. วิธีทำการทดลอง

2.1 เตรียมสารละลายกรดเกลือเข้มข้นประมาณ 0.1 M

ใช้กระบอกตวงอย่างละเอียด ตวงกรดเกลือเข้มข้นมา 9 ลบ.ซม. เทใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1 ลบ.ดม. ที่มีน้ำกลั่นอยู่แล้วประมาณ 500 ลบ.ซม. จากนั้นเติมน้ำกลั่นลงไปอีกจนพอดีขีดของขวดวัดปริมาตร แล้วเขย่าสารละลายในขวดให้ผสมกันอย่างทั่วถึง

2.2 เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เข้มข้นประมาณ 0.1 M

ชั่ง NaOH อย่างรวดเร็ว 4.0 กรัม โดยใช้เครื่องชั่งอย่างหยาบ ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยน้ำกลั่นที่ต้มจนเดือดและทิ้งไว้ให้เย็น จนได้ปริมาตร 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร สารละลายที่เตรียมได้จะมีความเข้มข้นประมาณ 0.1 M

หมายเหตุ :-

ถ้าปรากฏว่าการเตรียมโดยวิธีนี้ ยังคงทำให้สารละลายมีคาร์บอนเนตอยู่มาก จะต้องใช้วิธีเตรียมดังต่อไปนี้คือ ชั่ง NaOH อย่างรวดเร็วจำนวน 20 กรัม ละลายในน้ำ 20 ลบ.ซม. (เตรียม 50% ของสารละลายสต็อกโซเดียมไฮดรอกไซด์) ตั้งทิ้งไว้จนตะกอนนอนก้นและสารละลายส่วนบนใส ใช้ปิเปตดูดสารละลายที่ใสส่วนบนมา 6.5 ลบ.ซม. ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1 ลบ.ดม. ที่มีน้ำกลั่นต้มสุกอยู่ส่วนหนึ่ง ให้เติมน้ำกลั่นต้มสุกจนมีปริมาตรครบ เขย่าสารละลายให้ทั่ว

2.3 หาค่าความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยการไทเทรตกับสารละลายปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโครเจนพทาเลต (KHP)

นำ KHP ที่บริสุทธิ์ 99.9% หนัก 120°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เก็บให้เย็นในโถอบ ชั่ง KHP อย่างละเอียด 3 ส่วน โดยให้แต่ละส่วนหนัก 0.6–0.7 กรัม ใส่ลงในขวดรูปกรวยขนาด 250 ลบ.ซม. 3 ใบ เติมน้ำกลั่นต้มที่เย็นแล้วลงในขวดรูปกรวยแต่ละใบ จำนวน 75 ลบ.ซม. เขย่าจน KHP ในแต่ละขวดละลายหมด ไทเทรตสารละลายแต่ละขวดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมไว้ในข้อ 2.2 (ใช้สารละลาย NaOH ใส่ไว้ในบิวเรต) โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ ให้คำนวณหา pp. formality ของสารละลาย NaOH จากผลที่ได้จากการไทเทรตทั้ง 3 ครั้ง หาค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (pp. formality)

2.4 หาค่าความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย HCl ด้วยการไทเทรตกับ NaOH

ปิเปตสารละลาย HCl ที่เตรียมได้จากข้อ 2.1 มา 25 ลบ.ซม. ใส่ลงในขวดรูปกรวยขนาด 250 ลบ.ซม. หยดฟีนอล์ฟทาลีน 3–5 หยด ไทเทรตสารละลายด้วยสารละลาย NaOH

ที่ทราบความเข้มข้นแล้ว (จากข้อ 2.3) จนกระทั่งสารละลายเป็นสีชมพูอ่อน ทำการทดลองซ้ำอีก 2 ครั้ง บันทึกผลการทดลองและคำนวณผลที่ได้ หาความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลาย HCl เก็บสารละลายนี้ไว้ทำการทดลองต่อไป

2.5 ทำการทดลองหา M.O. formality ของสารละลาย NaOH

ปิเปตสารละลาย HCl ที่เตรียมจากข้อ 2.1 มา 25 ลบ.ซม. ใส่ลงในขวดรูปกรวยขนาด 250 ลบ.ซม. หยดเมธิลออเรนจ์ 3-5 หยดลงในสารละลาย ไทเทรตสารละลายนี้ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมจากข้อ 2.2 จนกระทั่งปรากฏสารละลายเป็นสีส้ม ทำการทดลองซ้ำอีก 2 ครั้ง บันทึกผลการทดลอง และคำนวณหาความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ความเข้มข้นของกรดเกลือที่คำนวณได้จากการทดลองข้อ 2.4 มาคำนวณ จะได้ความเข้มข้นเป็น M.O. formality

นำความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ที่คำนวณได้จากการทดลองข้อ 2.3 เป็น p.p. formality เทียบกับที่คำนวณได้จากการทดลองข้อ 2.5 เป็น M.O. formality ถ้าผลปรากฏว่าแตกต่างกันมาก แสดงว่ามีคาร์บอนเนตอยู่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มาก ไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการทดลอง สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ดี ต้องมี M.O. formality เท่ากับ p.p. formality เมื่อได้สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ดีแล้ว สามารถเก็บไว้สำหรับการทดลองต่อไป

2.6 ทำการทดลองหาปริมาณ H_3PO_4 และ $H_2PO_4^-$ ในสารละลายผสม

ก. ปิเปตสารละลายตัวอย่างมา 25.0 ลบ.ซม. ใส่ลงในขวดรูปกรวยขนาด 250 ลบ.ซม. เติมอินดิเคเตอร์โปรโมครีซอลกรีน 3-5 หยด แล้วนำมาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์จากบิวเรต จนสารละลายเปลี่ยนจากสีแดงเหลืองไปเป็นสีน้ำเงิน ทำการทดลองซ้ำอีก 2 ครั้ง

ข. ทำการทดลองแบบข้อ ก แต่เปลี่ยนเป็นใช้อินดิเคเตอร์ไธมอลพทาซีน ทำการไทเทรตจนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน ทำการทดลองซ้ำอีก 2 ครั้ง

กิจกรรมที่ 9.2

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 2.6 แต่เปลี่ยนอินดิเคเตอร์เป็นเมธิลออเรนจ์ และฟีนอล์ฟทาลีน จากนั้น เปรียบเทียบผลที่ได้กับผลของข้อ ก. และ ข. พร้อมกับอธิบายเหตุผลว่าทำไมจึงได้ผลที่แตกต่างกันหรือเหมือนกัน เพราะเหตุใด

ให้บันทึกข้อมูลที่ได้จากการทดลองทั้งหมด ลงในตารางข้อมูลที่ได้เตรียมไว้แล้วล่วงหน้าในการวางแผนงาน ดังแสดงในตัวอย่างที่ 9.1

ตัวอย่างที่ 9.1 การบันทึกข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ลงในตารางข้อมูลที่ได้เตรียมไว้แล้วล่วงหน้า

1. ชั่งสารปฐมภูมิ KHP

	ขวดที่ 1	ขวดที่ 2	ขวดที่ 3
น.น.ขวดชั่ง + น.น. KHP (กรัม)	32.3085	32.2911	32.2869
น.น.ขวดชั่ง (กรัม)	31.5925	31.5925	31.5925
น.น.สาร KHP (กรัม)	0.7160	0.6968	0.6944

2) หาคความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย NaOH โดยไทเทรตกับสารปฐมภูมิ KHP

น้ำหนัก KHP ในขวด	ปริมาณไทเทรนต์ NaOH (ลบ.ชม.)	อินดิเคเตอร์	การเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์
1) 0.7160 กรัม	35.05	p.p.	ไม่มีสี → สีชมพู
2) 0.6986 กรัม	34.10	p.p.	ไม่มีสี → สีชมพู
3) 0.6944 กรัม	33.90	p.p.	ไม่มีสี → สีชมพู

3) หาคความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย HCl โดยไทเทรตกับสารละลาย NaOH ในข้อ 2

สารละลาย ในขวด	ปริมาณไทเทรนต์ NaOH (ลบ.ชม.)				อินดิเคเตอร์	การเปลี่ยนแปลงสี ของอินดิเคเตอร์
	1	2	3	เฉลี่ย		
HCl 25.0 ลบ.ชม.	24.80	24.65	24.60	24.63	p.p.	ไม่มีสี → สีชมพู

4) หาคความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย NaOH โดยไทเทรตกับสารละลาย HCl ในข้อ 3

สารละลาย ในขวด	ปริมาณไทเทรนต์ NaOH (ลบ.ชม.)				อินดิเคเตอร์	การเปลี่ยนแปลงสี ของอินดิเคเตอร์
	1	2	3	เฉลี่ย		
HCl 25.0 ลบ.ชม.	24.70	24.70	24.75	24.72	M.O.	แดง → ส้ม

5) ไทเทรตสารละลายตัวอย่างโดยใช้อินดิเคเตอร์โบรโมครีซอลกรีน

ปริมาณสาร ตัวอย่างในขวด	ปริมาณไทเทรนต์ NaOH (ลบ.ชม.)				อินดิเคเตอร์	การเปลี่ยนแปลงสี ของอินดิเคเตอร์
	1	2	3	เฉลี่ย		
25.0 ลบ.ชม.	11.45	11.40	11.40	11.42	BCG	เหลือง → น้ำเงิน

6) ไทเทรตสารละลายตัวอย่างโดยใช้อินดิเคเตอร์ไธมอลพทาไลน์

ปริมาณสาร ตัวอย่างในขวด	ปริมาณไทเทรนต์ NaOH (ลบ.ชม.)				อินดิเคเตอร์	การเปลี่ยนแปลงสี อินดิเคเตอร์
	1	2	3	เฉลี่ย		
25.0 ลบ.ชม.	29.20	29.25	29.25	29.23	Thp	ไม่มีสี → น้ำเงิน

3. การคำนวณผล ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง สามารถนำมาคำนวณหาปริมาณ H_3PO_4 และ $H_2PO_4^-$ ได้ จากตัวอย่างของข้อมูลในตารางตัวอย่างที่ 9.1 สามารถทำการคำนวณได้ดังนี้

3.1) คำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน NaOH จากการไทเทรต
กับ KHP โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์

น้ำหนักโมเลกุล KHP = 204.23

ขวดที่ 1 ปริมาตร NaOH ที่ใช้เท่ากับ 35.05 ลบ.ซม.

จำนวนโมลของ KHP = $\frac{0.7160}{204.23}$

จำนวนโมล NaOH ที่ใช้ = จำนวนโมล KHP

$$\therefore \frac{M_{\text{NaOH}} \times 35.05}{1,000} = \frac{0.7160}{204.23}$$

$$\therefore M_{\text{NaOH}} = \frac{0.7160 \times 1,000}{204.23 \times 35.05}$$

$$= 0.1000$$

ขวดที่ 2 ปริมาตร NaOH ที่ใช้เท่ากับ 34.10 ลบ.ซม.

จำนวนโมล NaOH ที่ใช้ = จำนวนโมล KHP

$$\frac{M_{\text{NaOH}} \times 34.10}{1,000} = \frac{0.6986}{204.23}$$

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{0.6986 \times 1,000}{204.23 \times 34.10}$$

$$= 0.1003$$

ขวดที่ 3 ปริมาตร NaOH ที่ใช้เท่ากับ 33.90 ลบ.ซม.

จำนวนโมล NaOH ที่ใช้ = จำนวนโมล KHP

$$\frac{M_{\text{NaOH}} \times 33.90}{1,000} = \frac{0.6944}{204.23}$$

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{0.6944 \times 1,000}{204.23 \times 33.90}$$

$$= 0.1002 \text{ M}$$

\therefore ความเข้มข้นเฉลี่ยของ NaOH

$$\text{NaOH (p.p. formality)} = \frac{0.1000 + 0.1003 + 0.1002}{3}$$

$$= 0.1002 \text{ M}$$

3.2) คำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน HCl จากการไทเทรตกับสารละลาย NaOH

HCl จำนวน 25.0 ลบ.ซม. จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ NaOH 24.63 ลบ.ซม.

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

$$\frac{M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{1,000} = \frac{M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{1,000}$$

$$\frac{M_{\text{HCl}} \times 25.0}{1,000} = \frac{0.1002 \times 24.63}{1,000}$$

$$M_{\text{HCl}} = \frac{0.1002 \times 24.63}{25.0}$$

∴ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน HCl = 0.0987 M

3.3) คำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน NaOH เมื่อใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์

HCl จำนวน 25 ลบ.ซม. จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ NaOH 24.72 ลบ.ซม.

$$\frac{M_{\text{HCl}} \times 25.0}{1,000} = \frac{M_{\text{NaOH}} \times 24.72}{1,000}$$

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{0.0987 \times 25.0}{24.72}$$

$$= 0.0998$$

∴ ความเข้มข้นของ NaOH = 0.0998 M

(M.O. formality)

เปรียบเทียบความเข้มข้น p.p. formality กับ M.O. formality ของ NaOH ปรากฏว่าต่างกันเท่ากับ $0.1002 - 0.0998 = 0.0004$ M ซึ่งต่างก็น้อยกว่า 0.005 M ย่อมแสดงว่าสารละลาย NaOH นี้สามารถนำไปใช้ในการทดลองได้ โดยให้เลือกใช้ความเข้มข้น 0.0998 M.

3.4) คำนวณหาความเข้มข้นของกรด H_3PO_4 และ H_2PO_4^-

ก. จากข้อมูลในตัวอย่างที่ 9.1 ข้อ 5 สารละลายตัวอย่าง 25.0 ลบ.ซม. จะทำปฏิกิริยาพอดีกับไทเทรนต์โซเดียมไฮดรอกไซด์ 11.42 ลบ.ซม. เมื่อใช้ BCG เป็นอินดิเคเตอร์

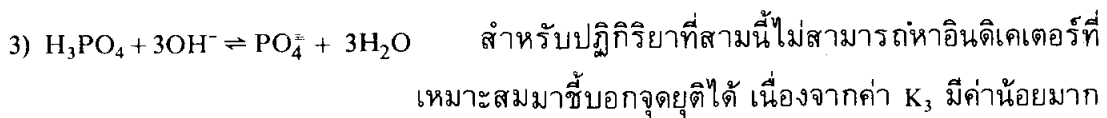
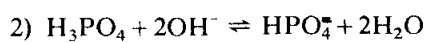
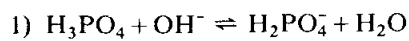
$$\begin{aligned}
\therefore \text{จำนวนโมล } \text{H}_3\text{PO}_4 &= \text{จำนวนโมล } \text{OH}^- \\
&= \frac{11.42 \times 0.0998}{1,000} \\
&= 1.14 \times 10^{-3} \text{ โมล/25.0 ลบ.ซม.} \\
\therefore \text{สารละลายตัวอย่างมี } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ เข้มข้น} &= \frac{1.14 \times 10^{-3} \times 10^3}{25.0} \\
&= 0.0456 \text{ M} \quad \text{.....**}
\end{aligned}$$

ข. จากข้อมูลในตัวอย่างที่ 9.1 ข้อ 6 สารละลายตัวอย่าง 25.0 ลบ.ซม. จะทำปฏิกิริยาพอดีกับไทแทนต์โซเดียมไฮดรอกไซด์ 29.23 ลบ.ซม. เมื่อใช้ Thp เป็นอินดิเคเตอร์

$$\begin{aligned}
2(\text{จำนวนโมล } \text{H}_3\text{PO}_4) + \text{จำนวนโมล } \text{H}_2\text{PO}_4^- &= \text{จำนวนโมล } \text{OH}^- \\
2 \times 1.14 \times 10^{-3} + \text{จำนวนโมล } \text{H}_2\text{PO}_4^- &= \frac{29.23 \times 0.0998}{1,000} \\
\text{จำนวนโมล } \text{H}_2\text{PO}_4^- &= 2.92 \times 10^{-3} - 2.28 \times 10^{-3} \\
&= 0.64 \times 10^{-3} \text{ โมล/25.0 ลบ.ซม.} \\
\therefore \text{สารละลายตัวอย่างมี } \text{H}_2\text{PO}_4^- \text{ เข้มข้น} &= \frac{0.64 \times 10^{-3} \times 10^3}{25.0} \\
&= 0.0256 \text{ M} \quad \text{.....**}
\end{aligned}$$

บทสรุป

จากบทเรียนที่ได้ศึกษามาจะพบว่าปฏิกิริยาการสะเทินระหว่างกรดกับเบสมียหลายชนิด และแต่ละชนิดจะมี pH ของสารละลายที่จุดสมมูลต่าง ๆ กัน ซึ่งเป็นคุณสมบัติเฉพาะตัวของกรดและเบสที่ทำปฏิกิริยากันนั้น ๆ จากการศึกษาที่สามารถคำนวณหา pH ของสารละลาย ณ จุดสมมูลได้จะทำให้สามารถเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับเป็นตัวชี้บอกจุดสมมูลของปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญมากสำหรับการไทเทรตกรด-เบส ถ้าเลือกใช้อินดิเคเตอร์ผิดพลาดจะทำให้ได้ผลการทดลองคลาดเคลื่อนไม่ตรงตามที่ต้องการ ตัวอย่างเช่น ทำการไทเทรตกรดฟอสฟอริกด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าปฏิกิริยาของการไทเทรตสามารถเกิดขึ้นได้ 3 แบบ คือ



ถ้าการทดลองต้องการผลของการไทเทรตแบบที่ 1 ซึ่งมี pH ที่จุดสมมูลเท่ากับ 4.7 ก็ควรเลือกใช้อินดิเคเตอร์โบรโมครีซอลกรีน ถ้าต้องการผลของการไทเทรต แบบที่ 2 ซึ่งมี pH ที่จุดสมมูลเท่ากับ 9.8 ก็ควรเลือกใช้อินดิเคเตอร์โรมอลพทาซีน ถ้าเลือกใช้อินดิเคเตอร์ผิดพลาดก็จะไม่ได้ผลการทดลองตามที่ต้องการ ดังนั้นในบทนี้จึงต้องการเน้นให้นักศึกษาเห็นถึงความสำคัญของการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ด้วยนอกเหนือจากการฝึกหัดทำปฏิบัติการทดลอง

คำถามท้ายบท

1. จงอธิบายวิธีการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ในการไทเทรตกรด-เบส
2. จงอธิบายว่าเมื่อมีคาร์บอเนตอยู่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำให้ผลที่ได้จากการไทเทรตเมื่อใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์แตกต่างจากการใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์อย่างไร และการใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์จะให้ผลมากกว่าหรือน้อยกว่าความเป็นจริง
3. ทำไมจึงใช้ฟีนอล์ฟทาลีน เป็นอินดิเคเตอร์ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์โดยไทเทรตกับโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต
4. จะมีผลอย่างไรเกิดขึ้นถ้าในการเตรียมสารละลายกรดเกลือ (HCl) เกิดมีกรดอ่อน เช่น กรดน้ำส้มผสมมาด้วย จะให้ผลแตกต่างกันอย่างไรเมื่อใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ กับเมื่อใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ เมื่อไทเทรตกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปราศจากคาร์บอเนต
5. ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของกรดเกลือด้วยโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ถ้าปรากฏว่า Na_2CO_3 ที่นำมาใช้อบไม่แห้งยังมีน้ำปนอยู่ จะทำให้หาความเข้มข้นของกรดเกลือได้มากกว่าหรือน้อยกว่าความเป็นจริง
6. ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของกรดเกลือ พบว่ากรดเกลือจำนวน 47.26 ลบ.ซม. จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ Na_2CO_3 ที่บริสุทธิ์จำนวน 1.216 กรัมโดยใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ จงคำนวณหาความเข้มข้นของกรดเกลือเป็นนอร์แมล
7. ถ้า 47.97 ลบ.ซม. ของ HCl ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 45.75 ลบ.ซม. ของ NaOH และถ้า 49.14 ลบ.ซม. ของเบส NaOH ชนิดนี้ถูกทำให้สะเทินด้วย 0.2162 กรัมของ $\text{KH}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จะต้องเติมน้ำลงไปเท่าไรในกรดเกลือ 1 ลบ.ดม. จึงจะทำให้สารละลายกรดเกลือ นั้นเข้มข้น 0.0500 N พอดี
8. จงอธิบายวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณ H_3PO_4 และ H_2PO_4^- ในสารละลายผสม
9. ทำไมจึงใช้อินดิเคเตอร์โบรโมครีซอลกรีนและไซมอลฟทาลีนในการวิเคราะห์หาปริมาณ H_3PO_4 และ H_2PO_4^- ในสารละลายผสม
10. ถ้านำอินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาลีนมาใช้ในการไทเทรตสารละลายผสมของ H_3PO_4 และ H_2PO_4^- จะได้ผลอย่างไร เพราะเหตุใด

11. ถ้าต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ Na_2HPO_4 ในสารละลายตัวอย่างควรใช้ไทเทรนต์และอินดิเคเตอร์ชนิดใด
 12. สารละลายผสมของกรด H_3PO_4 กับ HCl จำนวน 25.0 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.100 M โดยใช้ BCG เป็นอินดิเคเตอร์ปรากฏว่าใช้ไทเทรนต์ไปเท่ากับ 18.75 ลบ.ซม. แต่ถ้าทำการทดลองแบบเดียวกันโดยเปลี่ยนอินดิเคเตอร์เป็น Thp ปรากฏว่าใช้ไทเทรนต์ไปเท่ากับ 30.20 ลบ.ซม. จงคำนวณหาปริมาณ H_3PO_4 และ HCl ในสารตัวอย่างผสมนี้
-

ตารางสำหรับบันทึกข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

ผลการทดลองบทที่ 9

เรื่อง การวิเคราะห์หาปริมาณ H_3PO_4 และ $H_2PO_4^-$ ในสารละลายผสม

ผู้ทดลอง 1. รหัส.....
 2. รหัส.....
 3. รหัส.....

ตอนที่..... กลุ่มที่.....

ทำการทดลองวันที่.....

1) ชั่งสารปฐุมภูมิ KHP

	ขวดที่ 1	ขวดที่ 2	ขวดที่ 3
น.น.ขวดชั่ง+น.น. KHP (กรัม)			
น.น.ขวดชั่ง (กรัม)			
น.น. KHP (กรัม)			

2) หาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย NaOH โดยไทเทรตกับสารปฐุมภูมิ KHP

น้ำหนัก KHP ในขวด	ปริมาณไทเทรนต์ NaOH (ลบ.ชม.)	อินดิเคเตอร์	การเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์
1) กรัม			
2) กรัม			
3) กรัม			

ตารางสำหรับบันทึกข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

ผลการทดลองบทที่ 9

เรื่อง การวิเคราะห์หาปริมาณ H_3PO_4 และ $H_2PO_4^-$ ในสารละลายผสม

ผู้ทดลอง 1. รหัส.....
 2. รหัส.....
 3. รหัส.....

ตอนที่..... กลุ่มที่.....

ทำการทดลองวันที่.....

1) ชั่งสารปฐมภูมิ KHP

	ขวดที่ 1	ขวดที่ 2	ขวดที่ 3
น.น.ขวดชั่ง + น.น. KHP (กรัม)			
น.น.ขวดชั่ง (กรัม)			
น.น. KHP (กรัม)			

2) หาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย NaOH โดยไทเทรตกับสารปฐมภูมิ KHP

น้ำหนัก KHP ในขวด	ปริมาณไทเทรนต์ NaOH (ลบ.ชม.)	อินดิเคเตอร์	การเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์
1) กรัม			
2) กรัม			
3) กรัม			

3) หาคความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย HCl โดยไทเทรตกับสารละลาย NaOH ในข้อ 2)

สารละลายในขวด	ปริมาณไทเทรนต์ NaOH (ลบ.ชม.)				อินดิเคเตอร์	การเปลี่ยนแปลงสี ของอินดิเคเตอร์
	1	2	3	เฉลี่ย		
HCl 25.0 ลบ.ชม.						

4) หาคความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย NaOH โดยไทเทรตกับสารละลาย HCl ในข้อ 3)

สารละลายในขวด	ไทเทรนต์ NaOH (ลบ.ชม.)				อินดิเคเตอร์	การเปลี่ยนแปลงสี ของอินดิเคเตอร์
	1	2	3	เฉลี่ย		
HCl 25.0 ลบ.ชม.						

5) ไทเทรตสารละลายตัวอย่างโดยใช้อินดิเคเตอร์โบรโมครีซอลกรีน

ปริมาณสารตัวอย่าง ในขวด	ปริมาณไทเทรนต์ NaOH (ลบ.ชม.)				อินดิเคเตอร์	การเปลี่ยนแปลงสี ของอินดิเคเตอร์
	1	2	3	เฉลี่ย		
25.0 ลบ.ชม.						

6) ไทเทรตสารละลายตัวอย่างโดยใช้อินดิเคเตอร์โรมอลพทาลีน

ปริมาณสารตัวอย่าง ในขวด	ปริมาณไทเทรนต์ NaOH (ลบ.ชม.)				อินดิเคเตอร์	การเปลี่ยนแปลงสี ของอินดิเคเตอร์
	1	2	3	เฉลี่ย		
25.0 ลบ.ชม.						