

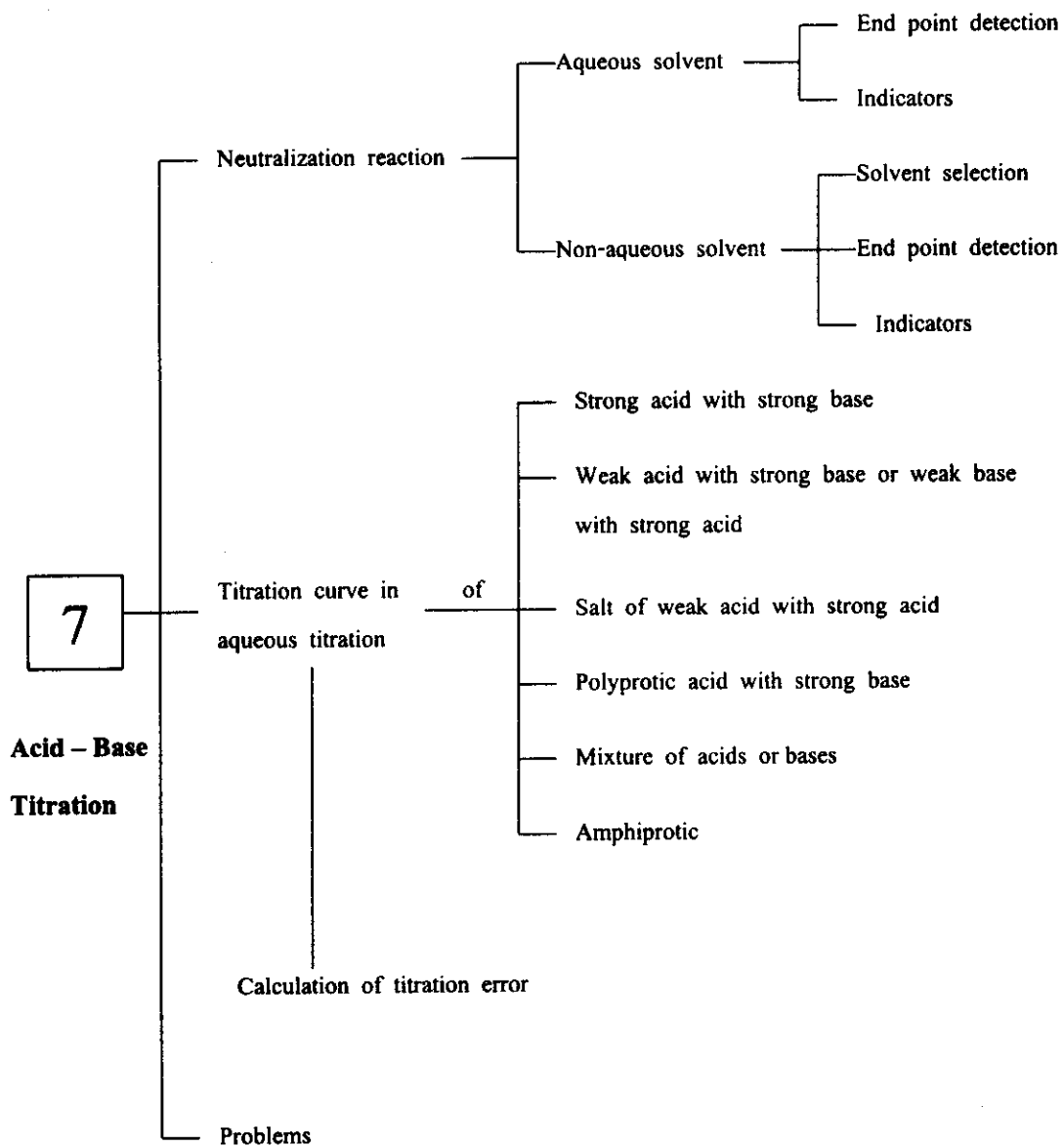
# บทที่ 7

การไทเทรต กรด – เบส

**Acid – Base Titration**



# เค้าโครงเรื่อง





## สาระสำคัญ

การไทเทรต กรด - เบส เป็นเทคนิคหนึ่งของการวิเคราะห์หาปริมาณกรด - เบส โดยวิธีวิเคราะห์ที่เรียกว่า ปริมาตรวิเคราะห์ (Volumetric analysis) เมื่อใช้สารละลายมาตรฐานของกรดหรือเบสที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนใส่ไว้ในบิวเรต แล้วดำเนินการไทเทรตสารละลายที่ต้องการหาปริมาณ จะเกิดการเปลี่ยนแปลง pH ในสารละลายที่ถูกไทเทรตขึ้น การเปลี่ยนแปลง pH จะขึ้นอยู่กับปริมาณของไทเทรนต์ที่เติม เมื่อถึงจุดสมมูลคือกรดกับเบสทำปฏิกิริยาสะเทินพอดี จะเกิดการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็ว จนสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงนั้นได้จากตัวชี้บอกหรืออินดิเคเตอร์ (Indicator) จุดที่สังเกตการเปลี่ยนแปลงของอินดิเคเตอร์เรียกว่า จุดยุติ จุดยุติจะเท่ากับหรือใกล้เคียงกับจุดสมมูลมากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับทางเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่ถูกต้อง โดยทฤษฎีเมื่อทราบความเข้มข้นของไทเทรนต์ (titrant) และสารละลายที่ถูกไทเทรต (titrand) จะสามารถคำนวณหา pH ของสารละลายแต่ละจุดที่เติมไทเทรนต์ลงไปได้ หรือใช้เครื่องมือ pH - meter วัดค่า pH ของสารละลายแต่ละจุดที่เติมไทเทรนต์ลงไป เมื่อนำค่าการเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลายที่ถูกไทเทรตมาสร้างกราฟโดยพลอตระหว่างปริมาณไทเทรนต์ที่เติมเป็นแกน x กับ pH ของสารละลายเป็นแกน y จะได้กราฟที่เรียกว่า เคอร์ฟของการไทเทรต (titration curve) จากลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรตที่ได้ สามารถศึกษาจุดสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรตและการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม ลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรตจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายกรด - เบส และค่า  $K_a$ ,  $K_b$  ของกรด - เบสนั้น สารละลายของกรด - เบสที่มีความเข้มข้นและค่า  $K_a$ ,  $K_b$  ต่ำเกินไปจะวิเคราะห์หาปริมาณโดยการไทเทรตไม่ได้ วิธีการเพิ่มค่า  $K_a$ ,  $K_b$  ของสารละลายกรด - เบส เพื่อให้สามารถวิเคราะห์โดยการไทเทรตได้นั้น ทำได้โดยทำการไทเทรตในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำ (non aqueous solution)

กรดที่เป็นชนิด polyprotic acid จะให้เคอร์ฟของการไทเทรตที่มีจุดเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วมากกว่า 1 จุด โดยขึ้นอยู่กับความแตกต่างของค่า  $K_{a_1}$ ,  $K_{a_2}$  และ  $K_{a_3}$  ค่า  $K_a$  ต้องแตกต่างกันมากกว่า  $10^3$  เท่า จึงจะเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ชัดเจน ในกรณีของกรดที่มีค่าคงที่ของการแตกตัวครั้งที่ 2 หรือ 3 น้อยกว่า  $10^{-10}$  เคอร์ฟของการไทเทรตไม่สามารถแสดงจุดการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วได้ ทำให้ไม่สามารถหาจุดยุติจากเคอร์ฟได้

## วัตถุประสงค์

เมื่อศึกษาบทเรียนนี้จบแล้วควรทราบ

1. การใช้ปฏิกิริยากรด – เบส ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ทำได้  
อย่างไร
2. การไทเทรตในสารละลายของน้ำ และในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำมีค่าสมมูลของปฏิกิริยา  
การไทเทรตหรือปฏิกิริยาสะเทินอย่างไร
3. สิ่งที่มีผลต่อเคอร์ฟของการไทเทรต
4. ชนิดของอินดิเคเตอร์และการเลือกใช้อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรต
5. การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตปฏิกิริยากรด – เบสชนิดต่าง ๆ ในสารละลายของน้ำ
6. วิธีการคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต

## แบบทดสอบก่อนเรียน บทที่ 7

1. Aqueous solution และ Non – aqueous solution คืออะไร

.....  
.....

2. สมการที่เขียนแสดงการไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่ เขียนอย่างไร และค่าคงที่ของสมดุลการไทเทรตมีค่าเท่ากับเท่าไร

.....  
.....

3. เคอร์ฟของการไทเทรต (titration curve) สร้างได้อย่างไร

.....  
.....

4. สิ่งที่มีผลต่อลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรต ได้แก่อะไรบ้าง

.....  
.....

5. การเพิ่มความแรงของกรดอ่อนมาก ๆ ทำได้อย่างไร

.....  
.....

6. การเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วที่จุดสมมูล ควรมีค่า  $\Delta\text{pH}$  เท่าไร จึงจะทำให้การสังเกตสีของอินดิเคเตอร์ที่จุดยุติชัดเจน

.....  
.....

7. pH – range คืออะไร

.....  
.....

8. acid – form ของ phenolphthalein มีสี.....  
base – form ของ phenolphthalein มีสี.....

9. Titration error เกิดขึ้นได้อย่างไร

10. จงทำนายลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรต กรด  $H_2SO_4$  และ  $H_3PO_4$  ด้วย NaOH

11. จุดกึ่งกลางของการไทเทรต กรดอ่อนด้วยเบสแก่ มีค่า pH เท่ากับเท่าไร

12. การไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่ ช่วงการไทเทรตก่อนถึงจุดสมมูล สภาพของสารละลายเป็นอย่างไร

13. จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.100 M HCl 50 ลบ.ซม. เมื่อเติมไทเทรนต์ 0.100 M NaOH ไปเท่ากับ

- a) 0.00 ลบ.ซม.
- b) 10.00 ลบ.ซม.
- c) 50.00 ลบ.ซม.
- d) 50.01 ลบ.ซม.



# การไทเทรต กรด – เบส

## Acid – Base Titration

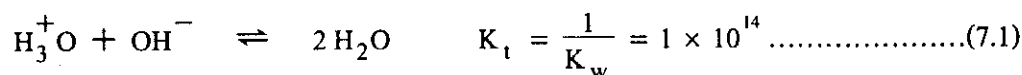
### 1. ปฏิกิริยาสะเทิน (neutralization reaction)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการไทเทรต กรดกับเบส มีชื่อเรียกว่า ปฏิกิริยาสะเทิน (neutralization reaction) มีสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรตคือ  $K_t$  กรด – เบส ที่นำมาไทเทรต สามารถถูกเตรียมเป็นสารละลายได้ 2 ชนิดคือ การใช้ตัวทำละลายน้ำ กับตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ

#### 1.1 ปฏิกิริยาสะเทินในตัวทำละลายน้ำ (aqueous solvent)

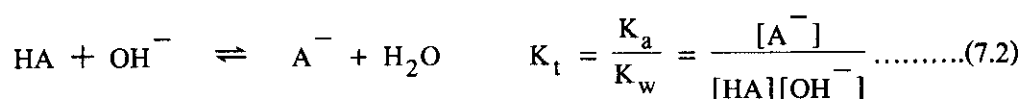
ปฏิกิริยาสะเทินระหว่างกรดแก่กับเบสแก่ จะมีสมมูลของปฏิกิริยาแตกต่างไปจากกรดอ่อนกับเบสแก่ กรดแก่กับเบสแก่เมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้  $H_3O^+$  และ  $OH^-$  ได้หมด 100% ดังนั้นการเขียนสมมูลของปฏิกิริยาจึงสามารถเขียน  $H_3O^+$  แทนกรด และ  $OH^-$  แทนเบสได้ ส่วนกรดอ่อนและเบสอ่อน การเขียนสมมูลของปฏิกิริยาต้องใช้เทอมกรดและเบสนั้น ๆ เขียนในปฏิกิริยา

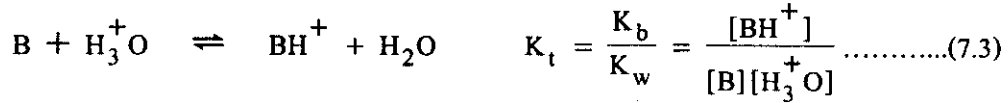
ค่าสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่คือ



จะปรากฏว่าการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูล ( $\Delta pH$ ) มีค่าเท่ากับ 5.20 เมื่อปริมาตรของไทแทรนต์ผิดไปจากจุดสมมูลเพียง  $\pm 0.10$  ลบ.ซม. ( $\Delta V = 0.10$  ลบ.ซม.) เนื่องจากที่จุดสมมูลมีการเปลี่ยนแปลง pH ได้มาก

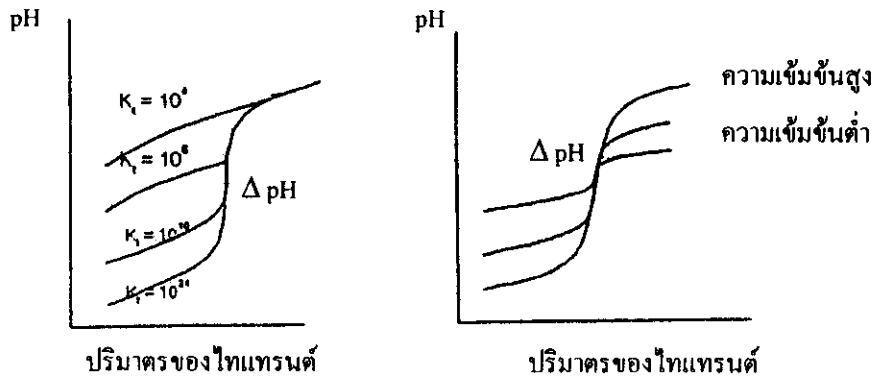
ค่าสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรตกรดอ่อนกับเบสแก่คือ





การเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูล ( $\Delta pH$ ) จะมีค่าน้อยกว่าการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่

เมื่อสร้างกราฟของการไทเทรตโดยพลอตระหว่างค่าปริมาณของไทเทรนต์ที่เติมกับค่า pH ลักษณะกราฟจะเป็นอย่างไร ขึ้นอยู่กับค่า  $K_t$  และค่าความเข้มข้นของสารละลาย



รูปที่ 7.1 เคอร์ฟของการไทเทรตแสดงให้เห็นว่าค่า  $K_t$  และความเข้มข้นมีผลต่อการเปลี่ยนแปลง pH ( $\Delta pH$ )  $K_t$  มีค่ามากมีผลให้การเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลมาก ความเข้มข้นของสารละลายกรด - เบสที่มีค่าสูงจะทำให้มีการเปลี่ยนแปลง pH ได้มากกว่าสารละลายที่เจือจางกว่า

จะเห็นได้ว่าค่าสมดุลการไทเทรตมีอิทธิพลต่อเคอร์ฟของการไทเทรตเช่นเดียวกับค่าความเข้มข้นของสารละลาย ดังนั้นจึงตอบได้ยากกว่าค่าสมดุลของปฏิกิริยาการไทเทรตควรมีค่าเท่าไร จึงจะทำให้การไทเทรตเป็นไปได้ แต่เราสามารถบอกได้ว่าการไทเทรตที่เป็นไปได้ที่สามารถหาจุดสมมูลได้โดยมีความแน่นอนและถูกต้องนั้น ควรเป็นการไทเทรตคู่กรด - เบสที่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลง pH ( $\Delta pH$ ) 1 - 2 หน่วย เมื่อเติมไทเทรนต์น้อยกว่าหรือมากกว่าจุดสมมูลเพียง 2 - 3 หยดเท่านั้น ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นการคำนวณหาค่า  $K_a$  ของกรดอ่อน และ  $K_t$  สำหรับการไทเทรตที่เป็นไปได้

ตัวอย่างที่ 7.1 กรดอ่อน HA เข้มข้น 0.10 M จำนวน 50 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตกับเบสแก่ เข้มข้น 0.10 M

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

b) คำนวณแบบข้อ a แต่ให้มี  $\Delta$  pH เท่ากับ 1.00 หน่วย

วิธีทำ a) เมื่อเติมเบสแก่เกินจุดสมมูลไปเท่ากับ 0.05 ลบ.ซม. (ปริมาตรของสารละลาย รวมทั้งหมควีค่าเท่ากับ 100.05 ลบ.ซม.) เราสามารถคำนวณหา pH ของสารละลายจากเบสแก่ที่เติมลงไป

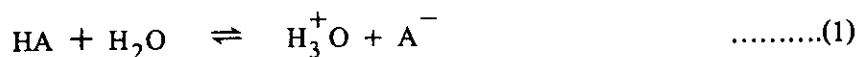
$$[\text{OH}^-] = \frac{0.05 \times 0.1}{100.05} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$-\log[\text{OH}^-] = -\log(5 \times 10^{-5}) = 4.30$$

$$\text{pOH} = 4.30$$

$$\text{pH} = 14.00 - 4.30 = 9.70$$

แสดงว่า pH เมื่อเติมไทเทรนต์ไป 49.95 ลบ.ซม. =  $9.70 - 2.00 = 7.70$  ที่จุดที่มี pH = 7.70 นี้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้สมบูรณ์ ความหมายของการเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ในทางการวิเคราะห์ หมายถึงว่ามี [HA] เหลืออยู่เพียง 1 ส่วนใน 1,000 ส่วน เดิมมี [HA] =  $0.10 \times 50 = 5.0$  มิลลิโมล นั่นคือจะมี [HA] เหลืออยู่เท่ากับ  $5 \times 10^{-3} = 0.005$  มิลลิโมล และมี  $[\text{A}^-]$  เกิดขึ้น = 4.995 มิลลิโมล

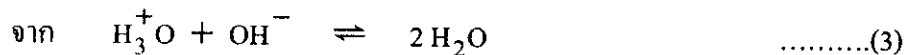


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots\dots\dots(2)$$

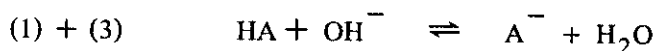
$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ &= 7.70 - \log \frac{4.995 / 99.95}{0.005 / 99.95} \end{aligned}$$

$$= 4.70$$

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



$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{[OH^-][H_3O^+]} \quad \text{.....(4)}$$



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

(5) = (2) × (4)

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

$$K_t = \frac{K_a}{K_w} = \frac{2 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-14}} = 2 \times 10^9$$

แสดงว่าในการไทเทรตกรดอ่อนกับเบสแก่จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลง pH ( $\Delta$  pH) ที่จุดสมมูลเท่ากับ 2 หน่วย และความเข้มข้นของกรดอ่อนและเบสแก่ที่ใช้เท่ากับ 0.10 M กรดอ่อนนั้นควรเป็นกรดอ่อนที่มีค่า  $K_a$  เท่ากับ  $2 \times 10^{-5}$  และมีค่าสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรต  $K_t$  เท่ากับ  $2 \times 10^9$

b) เมื่อ  $\Delta$  pH = 1.00

$$pH \text{ ที่จุดเมื่อเติมไทเทรนต์ไป } 49.95 \text{ ลบ.ชม.} = 9.70 - 1 = 8.70$$

$$pK_a = 8.70 - \log \frac{4.995 / 99.95}{0.005 / 99.95}$$

$$= 5.70$$

$$K_a = 2 \times 10^{-6}$$

$$K_t = \frac{K_a}{K_w} = \frac{2 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-14}}$$

$$= 2 \times 10^8$$

ในกรณีของกรดอ่อนสามารถสรุปถึงอิทธิพลของค่า  $K_a$  หรือ  $K_t$  กับความเข้มข้นที่มีผลต่อกราฟของการไทเทรตได้ดังนี้

1. ถ้ากรดอ่อนมีค่า  $K_a$  น้อย จะทำให้ pH ที่จุดสมมูลมีค่าสูงและ  $\Delta$  pH มีค่าน้อย
2. ถ้าลดปริมาณของกรดอ่อน HA และทำการไทเทรตในปริมาตรเท่าเดิม  $\Delta$  pH จะลดลง ทั้งนี้เพราะว่าต้องใช้ปริมาณไทเทรนต์ลดลง แต่ถ้าใช้ปริมาณ HA เท่าเดิม แต่ลดปริมาณของสารละลายลงพบว่า  $\Delta$  pH จะเพิ่มขึ้น
3. ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของไทเทรนต์จะทำให้  $\Delta$  pH เพิ่มขึ้น แต่มีความผิดพลาดสัมพัทธ์สูงขึ้น
4. การไทเทรตช่วงก่อนถึงจุดสมมูลไม่ว่าความเข้มข้นของสารละลายจะเป็นเท่าใดก็ตาม pH ของสารละลายจะมีค่าเท่ากัน ทั้งนี้เพราะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์

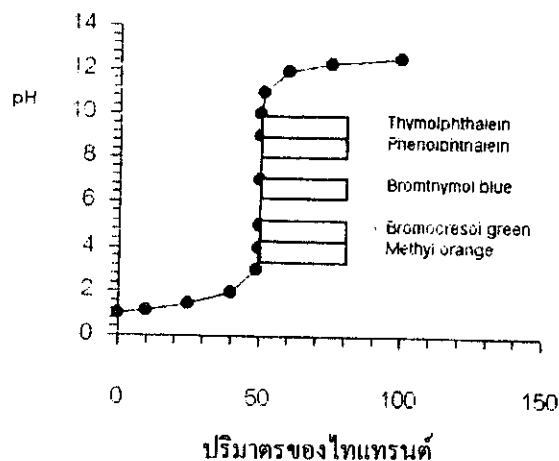
### กิจกรรมที่ 7.1

ในการไทเทรตเบสอ่อนเข้มข้น 0.10 M จำนวน 25.0 ลบ.ซม. กับกรดแก่เข้มข้น 0.10 M เบสอ่อนควรมีค่า  $K_b$  เท่ากับเท่าไรจึงจะทำให้การไทเทรตสมบูรณ์เมื่อเติมกรดแก่ไปได้ 24.975 ลบ.ซม. และเมื่อเติมกรดแก่เกินจุดสมมูลไป 0.05 ลบ.ซม. ทำให้ pH เปลี่ยนแปลงไป 2.00 หน่วย

#### 1.1.1 การหาจุดยุติของการไทเทรตในสารละลายของน้ำ

การหาจุดยุติของการไทเทรตทำได้ 2 วิธีคือ

- 1) เลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม อินดิเคเตอร์ที่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสีได้ในช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วที่จุดสมมูลคืออินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรต การไทเทรตที่  $\Delta$  pH มีค่ามากที่จุดสมมูลจะมีโอกาสเลือกใช้อินดิเคเตอร์ได้หลายชนิด อินดิเคเตอร์ชนิดใดที่มี pH range อยู่ในช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูล จะสามารถนำมาใช้หาจุดยุติของการไทเทรตได้



รูปที่ 7.2 แสดงชนิดของอินดิเคเตอร์ที่สามารถเลือกใช้ในการไทเทรต

2) การใช้ pH-meter วัดการเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลายทุก ๆ จุดที่ทำการไทเทรต แล้วสร้างกราฟของการไทเทรต จากไทเทรชันเคอร์ฟที่ได้จะสามารถหาจุดยุติของปฏิกิริยาได้ นักศึกษาจะได้ศึกษารายละเอียดของวิธีการนี้ในกระบวนวิชา CM 333

เพื่อให้เข้าใจวิธีการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรต นักศึกษาต้องมีความเข้าใจเกี่ยวกับคุณสมบัติของอินดิเคเตอร์กรด-เบสและชนิดของอินดิเคเตอร์ดังนี้

### 1.1.2 อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตกรด-เบส (Indicators for acid-base titration)

มีสารประกอบอยู่มากมายหลายชนิด ทั้งที่มีในธรรมชาติและที่สังเคราะห์ขึ้น สามารถให้สีต่างกันโดยสารละลายที่มี pH ต่างกัน สารประกอบบางชนิดได้ถูกใช้มาเป็นเวลาพัน ๆ ปีแล้ว โดยใช้เป็นเครื่องชี้ความเป็นกรดและเบสของน้ำ ต่อมาภายหลังนักเคมีได้ใช้สารเหล่านี้เป็นเครื่องคำนวณ pH ของสารละลายและเป็นเครื่องชี้จุดยุติ (end point) ของการไทเทรตกรด-เบส ซึ่งเรียกว่า อินดิเคเตอร์ (indicator)



$$\frac{[\text{InH}^+]}{[\text{In}^-]} = \frac{K_{I_b}}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{I_b} [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_w} \dots\dots\dots(7.9)$$

ในสารละลายย่อมมีทั้ง  $\text{In}^-$  และ  $\text{HIn}$  เสมอ โดยที่  $\text{In}^-$  และ  $\text{HIn}$  จะมีสีต่างกัน การที่จะเห็นสารละลายเป็นสีใดนั้น ขึ้นอยู่กับสารละลายว่ามีอินดิเคเตอร์รูปใดมาก โดยทั่วไปพบว่า ถ้า  $[\text{In}^-] > [\text{HIn}]$  ตั้งแต่ 10 เท่าขึ้นไปจะเห็นสีของสารละลายในรูปเบสหรือ  $\text{In}^-$  แต่ถ้า  $[\text{In}^-] < [\text{HIn}]$  ตั้งแต่ 10 เท่าขึ้นไปจะเห็นสีของสารละลายในรูปกรดหรือ  $\text{HIn}$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq \frac{10}{1} \text{ จะเห็นสีเบส (basic color) } \dots\dots\dots(7.10)$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10} \text{ จะเห็นสีกรด (acid color) } \dots\dots\dots(7.11)$$

ถ้า  $[\text{In}^-]$  และ  $[\text{HIn}]$  มีค่าใกล้เคียงกันต่างกันไม่ถึง 10 เท่า ก็จะเห็นสีทั้งสองผสมกัน ตัวอย่างเช่น ฟีนอล์ฟทาลีน

ฟีนอล์ฟทาลีน,  $\text{HIn}$  ไม่มีสีแต่  $\text{In}^-$  มีสีแดง

$$\text{เมื่อ } \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10} \text{ สารละลายจะไม่มีสี}$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq \frac{10}{1} \text{ สารละลายจะเป็นสีแดง}$$

ถ้าปริมาณ  $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$  มากกว่า  $\frac{1}{10}$  แต่น้อยกว่า  $\frac{10}{1}$  ก็จะปรากฏสีทั้งสองผสมกันคือสีชมพู

อินดิเคเตอร์จะมีสีอะไร เมื่ออยู่ในสารละลายย่อมขึ้นอยู่กับ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  หรือ pH ของสารละลายนั้น ๆ ช่วง pH ของสารละลายที่อินดิเคเตอร์ค่อย ๆ เปลี่ยนสีจากสีของกรดไปเป็นสีของเบสหรือช่วง pH ที่อินดิเคเตอร์มีทั้งสีของกรดและสีของเบส จะเรียกว่า ช่วง pH (pH range หรือ pH interval หรือ transition pH range) ของอินดิเคเตอร์

ถ้าแทนค่าอัตราส่วนทั้งสองลงในสมการ (7.6) เพื่อที่จะหาช่วงความเข้มข้นของ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์

ในกรณีที่เห็นสีของกรด

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{10} = K_{I_a} \dots\dots\dots(7.12)$$



$$[\text{H}_3^+\text{O}] = 10 K_{I_a} \quad \dots\dots\dots(7.13)$$

ในกรณีที่เห็นสีของเบส

$$\frac{[\text{H}_3^+\text{O}][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{[\text{H}_3^+\text{O}] 10}{1} = K_{I_a} \quad \dots\dots\dots(7.14)$$

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = \frac{1}{10} K_{I_a} \quad \dots\dots\dots(7.15)$$

$$\begin{aligned} \text{ช่วง pH ของอินดิเคเตอร์} &= -\log 10 K_{I_a} \text{ ถึง } -\log \frac{K_{I_a}}{10} \\ &= -1 + pK_{I_a} \text{ ถึง } -(-1) + pK_{I_a} \quad \dots\dots\dots(7.16) \\ &= pK_{I_a} \pm 1 \quad \dots\dots\dots(7.17) \end{aligned}$$

ถ้าอินดิเคเตอร์มีค่าคงที่ของการแตกตัวเป็น  $1 \times 10^{-5}$  จะแสดงการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงจาก 4 ถึง 6

การคำนวณช่วง pH ของอินดิเคเตอร์ชนิดเบสมีวิธีการเหมือนกับของชนิดกรดที่กล่าวมาข้างต้น

สมมุติว่ามีอินดิเคเตอร์ชนิดหนึ่ง เมื่ออยู่ในรูปของกรด HIn มีสีแดง และเมื่ออยู่ในรูปของเบส  $\text{In}^-$  มีสีเหลือง ในสารละลายของอินดิเคเตอร์นี้จะมีทั้ง HIn และ  $\text{In}^-$  อยู่ในสมดุลซึ่งจะมีตัวใดมากกว่านั้นขึ้นอยู่กับ pH สายตาของมนุษย์จะเห็นสีโดยขึ้นอยู่กับปริมาณของสารนั้นด้วย ในสารละลายที่มี pH ต่ำ ๆ จะมี HIn มากกว่า ดังนั้นจึงมองเห็นสารละลายเป็นสีแดง ในสารละลายที่มี pH สูง ๆ จะมี  $\text{In}^-$  มากกว่า ดังนั้นสารละลายจึงเป็นสีเหลืองในช่วง pH ที่ทำให้สารละลายมี HIn และ  $\text{In}^-$  เป็นปริมาณใกล้เคียงกันสารละลายจะปรากฏสีส้ม ถ้าสมมุติว่าค่า  $pK_{I_a}$  ของ HIn มีค่าเท่ากับ 5.00 เมื่อเติมอินดิเคเตอร์ชนิดนี้ลงในสารละลายกรดแก่ ซึ่งกำลังจะถูกทำการไทเทรตกับเบสแก่ เนื่องจากปริมาณของอินดิเคเตอร์ที่ใส่ลงไปนั้นน้อยมาก ดังนั้น ปริมาณของเบสแก่ที่เติมลงไปเพื่อทำปฏิกิริยา (HIn) จึงน้อยมาก ไม่ต้องนำมาคิดเมื่อคำนวณหาอัตราส่วนของอินดิเคเตอร์ในรูปของกรดและเบส เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง pH ขณะที่ทำการไทเทรตจะได้ผลดังแสดงในตารางที่ 7.1

ตารางที่ 7.1 อัตราส่วนของสีของอินดิเคเตอร์ที่ pH ต่าง ๆ

pH สารละลาย	อัตราส่วน $[HIn]/[In^-]$	สี
1	10,000 : 1	แดง
2	1,000 : 1	แดง
3	100 : 1	แดง
4	10 : 1	แดง
5	1 : 1	ส้ม
6	1 : 10	เหลือง
7	1 : 100	เหลือง
8	1 : 1000	เหลือง

} ช่วง pH

สายตาของเราสามารถเห็นสารละลายเป็นสีแดงเมื่ออัตราส่วนของ  $[HIn]/[In^-]$  มากกว่า 10 : 1 และสามารถเห็นเป็นสีเหลืองเมื่อ  $[HIn]/[In^-]$  น้อยกว่า 1 : 10 ในกรณีนี้ให้การเปลี่ยนแปลง pH น้อยที่สุดที่จะทำให้เปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์จากสีหนึ่งไปเป็นสีหนึ่งมีค่าเป็น  $\Delta pH$  เราสามารถคำนวณหา  $\Delta pH$  ของอินดิเคเตอร์ชนิดนี้ได้ จากสมการที่ (7.13) และ (7.15)

$$\text{แดง : } pH_r = pK_{I_a} - \log 10 = 5 - 1$$

$$\text{เหลือง : } pH_y = pK_{I_a} - \log \frac{1}{10} = 5 + 1$$

$$\Delta pH = pH_r - pH_y = (5 - 1) - (5 + 1) = -2$$

แสดงว่าช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จะทำให้เห็นสีแดง แล้วเปลี่ยนไปเป็นสีเหลืองได้นั้น อย่างน้อย ต้องมีค่า = -2 คือเปลี่ยนจาก 4 ไปเป็น 6 ดังนั้นในการไทเทรต ถ้าจะให้เห็นจุดยุติอย่างชัดเจน การเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลควรมีค่าอย่างน้อย 2 หน่วย และอยู่ในช่วง pH ของอินดิเคเตอร์ด้วย

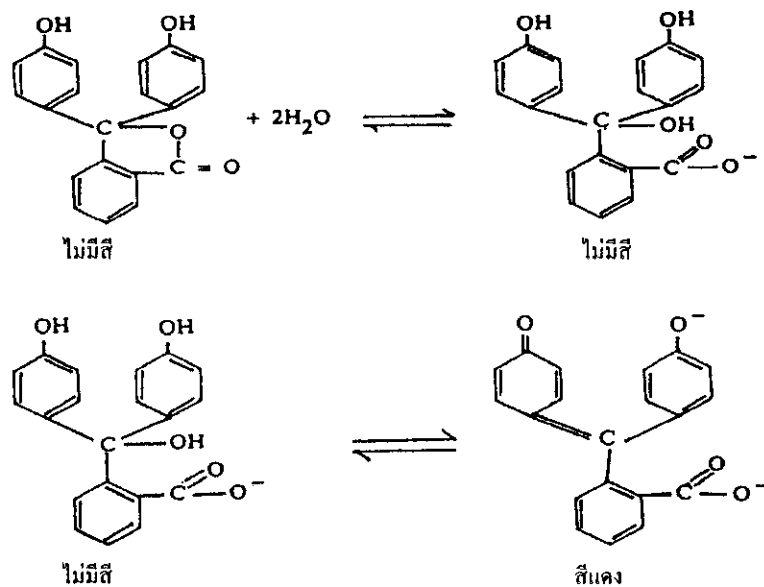
## ตารางที่ 7.2 อินดิเคเตอร์ กรด - เบส บางตัว

Indicator	Color change with increasing pH	pH range
Picric acid	Colorless to yellow	0.1 - 0.8
Thymol blue	Red to yellow	1.2 - 2.8
2, 6 - Dinitrophenol	Colorless to yellow	2.0 - 4.0
Methyl yellow	Red to yellow	2.9 - 4.0
Bromphenol blue	Yellow to blue	3.0 - 4.6
Methyl orange	Red to yellow	3.1 - 4.4
Bromcresol green	Yellow to blue	3.8 - 5.4
Methyl red	Red to yellow	4.2 - 6.2
Litmus	Red to blue	4.5 - 8.3
Methyl purple	Purple to green	4.8 - 5.4
Para - nitrophenol	Colorless to yellow	5.0 - 7.0
Bromcresol purple	Yellow to purple	5.2 - 6.8
Bromthymol blue	Yellow to blue	6.0 - 7.6
Neutral red	Red to yellow	6.8 - 8.0
Phenol red	Yellow to red	6.8 - 8.4
Para - $\alpha$ - Naphtholphthalein	Yellow to blue	7.0 - 9.0
Phenolphthalein	Colorless to red	8.0 - 9.6
Thymolphthalein	Colorless to blue	9.3 - 10.6
Alizarin yellow R	Yellow to violet	10.1 - 12.0
1, 3, 5 - Trinitrobenzene	Colorless to orange	12.0 - 14.0

การแบ่งชนิดของอินดิเคเตอร์จะแบ่งตามคุณสมบัติของโครงสร้าง (structural properties) ซึ่งแบ่งได้หลายกลุ่ม ในที่นี้จะยกตัวอย่าง 3 กลุ่ม ที่รู้จักและใช้กันเสมอ ๆ

1. กลุ่มอินดิเคเตอร์ฟทาเลอิน (Phthalein indicators) อินดิเคเตอร์กลุ่มนี้ไม่มีสีเมื่อสารละลายเป็นกรด และมีสีในสารละลายที่เป็นเบส แต่ถ้าเป็นเบสมาก ๆ สีจะค่อย ๆ จางลงอย่างช้า ๆ อินดิเคเตอร์กลุ่มนี้จะละลายได้น้อยมาก โดยปกติใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย

อินดิเคเตอร์กลุ่มฟทาไลน์ที่รู้จักกันดีคือ ฟีนอลฟทาไลน์ (phenolphthalein) ซึ่งมีสูตร ดังนี้

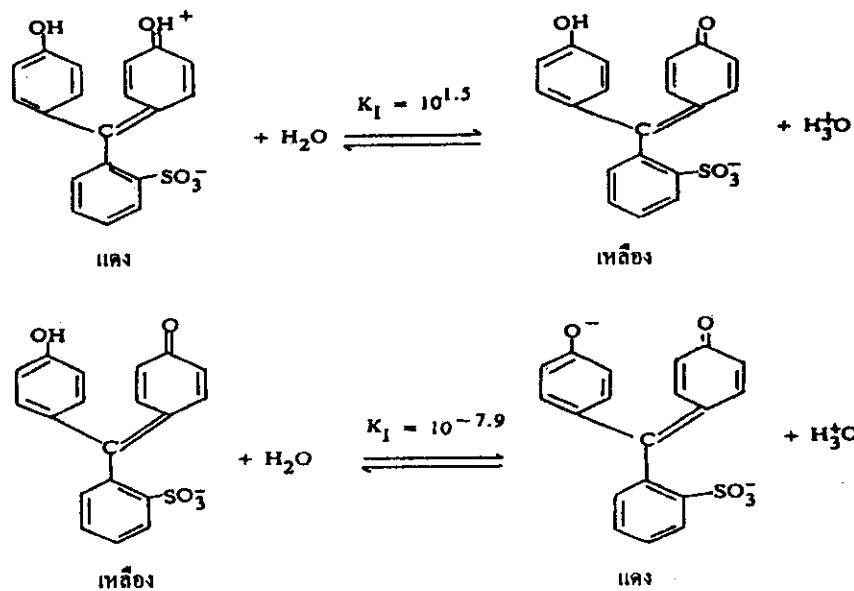


ช่วง pH ของฟีนอลฟทาไลน์อยู่ระหว่าง 8.0 ถึง 9.6

อินดิเคเตอร์ตัวอื่นในกลุ่มฟทาไลน์จะแตกต่างกันตรงที่วงฟีนอลิก ซึ่งจะมีกลุ่มฟังก์ชันนอลอื่นๆ เพิ่มขึ้น เช่น ไธมอลฟทาไลน์มีกลุ่มอัลคิลอยู่ 2 กลุ่ม อยู่บนแต่ละวงฟีนอลิก การเปลี่ยนแปลงสีเนื่องจากการเปลี่ยนโครงสร้างคล้ายคลึงกับของฟีนอลฟทาไลน์

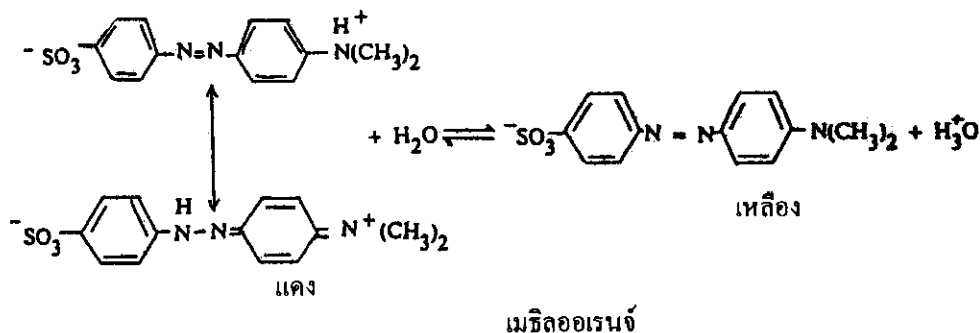
2. กลุ่มอินดิเคเตอร์ซัลโฟฟทาไลน์ (Sulfonphthalein indicators) อินดิเคเตอร์กลุ่มนี้มีคุณสมบัติตรงข้ามกับกลุ่มฟทาไลน์ คือ มีช่วง pH ในช่วงที่ค่อนข้างเป็นกลางและสีจะเสถียรมากในช่วงของเบส เช่น กลีโซโซเดียมของซัลโฟฟทาไลน์ เป็นตัวที่ใช้เตรียมเป็นสารละลายอินดิเคเตอร์โดยละลายซัลโฟฟทาไลน์ ในสารละลายเจือจางของ NaOH ปริมาณที่เหมาะสม

อินดิเคเตอร์ในกลุ่มซันโพนพทาไลน์ ตัวอย่างเช่น ฟีนอลซัลโฟพทาไลน์ ซึ่งรู้จักกันในชื่อของฟีนอลเรด (phenol red)



ในการเปลี่ยนสีครั้งที่สองปรากฏในช่วงของ pH 6.4 ถึง 8.0

3. กลุ่มอินดิเคเตอร์อะโซ (Azo - Indicator) อินดิเคเตอร์กลุ่มอะโซทั้งหมดเปลี่ยนสีจากแดงเป็นสีเหลือง เมื่อเพิ่มความเป็นเบส ช่วง pH อยู่ในช่วงที่เป็นกรดเล็กน้อยถึงเป็นกลาง ตัวอย่างของอินดิเคเตอร์กลุ่มนี้ที่รู้จักกันดีก็คือ เมธิลออเรนจ์ และเมธิลเรด



เมธิลเรดคล้ายกับเมธิลออเรนจ์ ต่างกันตรงกลุ่มของกรดซัลโฟนิคของเมธิลเรดจะเป็นกรดคาร์บอกซิลิก การแทนที่ด้วยกลุ่มฟังก์ชันนอลต่าง ๆ ตรงอะมิโนไนโตรเจนและที่วงแหวนจะทำให้ได้อินดิเคเตอร์ตัวอื่น ๆ ที่มีคุณสมบัติต่างออกไป

## กิจกรรมที่ 7.2

การไทเทรตที่มี  $\Delta$  pH ที่จุดสมมูลอยู่ระหว่าง

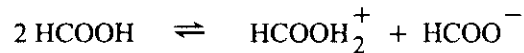
ก. 8.0 – 10.0 ควรใช้อินดิเคเตอร์ \_\_\_\_\_

ข. 3.0 – 5.0 ควรใช้อินดิเคเตอร์ \_\_\_\_\_

ค. 6.0 – 8.0 ควรใช้อินดิเคเตอร์ \_\_\_\_\_

### 1.2 ปฏิริยาการสะเทินในตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ (Non aqueous solvent)

การไทเทรตสารละลายกรดหรือเบสที่อ่อนมาก ๆ ในตัวทำละลายของน้ำไม่สามารถทำได้ เพราะการเปลี่ยนแปลง  $\Delta$  pH ที่จุดสมมูลจะมีค่าน้อยมาก สามารถทำให้การไทเทรตเป็นไปได้โดยใช้วิธีทำการไทเทรตในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำ (Nonaqueous titration) ซึ่งจะมีผลทำให้ค่า  $K_t$  ของปฏิริยาสะเทินมีค่ามากขึ้น ตัวอย่างเช่น การไทเทรตเบสอ่อนกับกรดแก่ในตัวทำละลายฟอร์มิกที่แห้ง



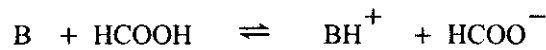
$$K_s = [\text{HCOOH}_2^+][\text{HCOO}^-]$$

สารละลายกรดแก่ที่อยู่ในตัวทำละลายกรดฟอร์มิกสามารถแทนได้ด้วย  $\text{HCOOH}_2^+$



$$K'_t = \frac{K'_b}{K_s} = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{HCOOH}_2^+]} \dots\dots\dots(7.18)$$

$K'_b$  คือ ค่าคงที่ของการแตกตัวของเบสในตัวทำละลายกรดฟอร์มิก



$$K'_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{B}]}$$

การไทเทรตกรดอ่อน HA ด้วยโซเดียมเอทอกไซด์ ในเอธานอล



$$K'_t = \frac{[A^-]}{[HA][C_2H_5O^-]} = \frac{K'_a}{K_s} \dots\dots\dots(7.19)$$

$K'_a$  คือ ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดในเอธานอล



$$K'_a = \frac{[A^-][C_2H_5OH_2^+]}{[HA]}$$

ตัวอย่างที่กล่าวมาแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์นั้น ขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการแตกตัวของสารที่ถูกไทเทรตกับค่าคงที่ของการเกิดอโตโปรโตไลซิสของตัวทำละลาย จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาของการไทเทรต (7.18) (7.19) จะเกิดได้สมบูรณ์ดีและใช้เป็นประโยชน์ได้ดีเมื่อตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ของการเกิดอโตโปรโตไลซิส ( $K_s$ ) ต่ำ และกรดหรือเบสที่ถูกไทเทรตควรมีค่า  $K'_a$  หรือ  $K'_b$  สูง

### 1.2.1. วิธีการเลือกตัวทำละลายแอมฟิโพรติกสำหรับการไทเทรต

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่าปฏิกิริยาการสะเทินจะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์นั้นขึ้นอยู่กับค่า  $K_a$  ของกรด-เบสและค่า  $K_s$  ของตัวทำละลาย ในขณะที่เดียวกันค่า  $K_a$  ของกรด-เบสก็จะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายด้วย ดังนั้นจึงสามารถสรุปวิธีการเลือกตัวทำละลายที่ดีในการไทเทรตได้ดังนี้

- 1) ตัวทำละลายที่ดีควรมีค่าคงที่ของการเกิดอโตโปรโตไลซิส ( $K_s$ ) ต่ำ
- 2) ตัวทำละลายที่ดีควรเป็นสารที่รับหรือให้โปรตอนที่ดี ถ้าตัวถูกละลายเป็นเบสอ่อน ตัวทำละลายควรเป็นตัวให้โปรตอนที่ดี ถ้าตัวถูกละลายเป็นกรดอ่อน ตัวทำละลายควรเป็นตัวรับโปรตอนที่ดี
- 3) ตัวทำละลายที่ดีควรมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง

จากหลักในการเลือกตัวทำละลายที่ดีทั้ง 3 ข้อที่กล่าวมานั้น ในการเลือกต้องพิจารณาถึงข้อดี ข้อเสียที่จะได้รับ เช่น ในกรณีของกรดแอสติกมักจะใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับการไทเทรตเบสอ่อนมาก ๆ เพราะว่าแอสติกมีคุณสมบัติที่เป็นตัวให้โปรตอนที่ดี ทำให้ความแรงของเบสเพิ่มขึ้น และมีค่าคงที่ของการเกิดอโตโปรโตไลซิสต่ำ ( $K_s = 3.6 \times 10^{-15}$ ) ซึ่งเป็นข้อดีมากว่าการใช้น้ำ แต่มีข้อเสียคือมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ ในการพิจารณาจะเห็นได้ว่ามีข้อเสียเพียงข้อเดียว

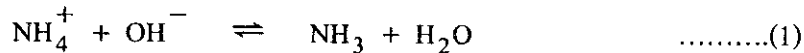
ส่วนอีก 2 ข้อเป็นข้อดี ซึ่งมีน้ำหนักมากกว่า จึงมีการใช้กรดแกลเซอิกแอซิดิก เป็นตัวทำละลาย สำหรับเบสอ่อนมาก ๆ อยู่เป็นจำนวนมาก

ตัวอย่างที่ 7.2 จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{NH}_4^+$  ที่มีอยู่ที่จุดสมมูลในการไทเทรต 0.20 F  $\text{NH}_4^+$  ด้วย (1) 0.20 F NaOH ในสารละลายของน้ำ (2) 0.20 F  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  ในเอทานอลที่ปราศจากน้ำ

$$\text{ค่า } K_w \text{ ของน้ำ} = 1 \times 10^{-14} \text{ และ } K_s \text{ ของเอทานอล} = 8 \times 10^{-20}$$

$$\begin{aligned} \text{ค่าคงที่ของการแตกตัว } (K_a') \text{ ของ } \text{NH}_4^+ \text{ ในน้ำ} &= 6 \times 10^{-10} \text{ และในเอทานอล} \\ &= 1 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

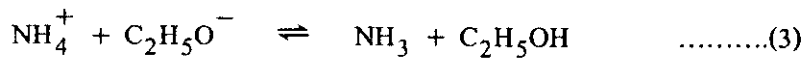
**วิธีทำ** สำหรับการไทเทรตในน้ำ



ค่าคงที่ของสมดุลสำหรับปฏิกิริยานี้คือ

$$\begin{aligned} K_t &= \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = K_a' / K_w \quad \dots\dots\dots(2) \\ &= \frac{6 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-14}} = 6 \times 10^4 \end{aligned}$$

ในทำนองเดียวกันการไทเทรตในเอทานอล คือ



$$\begin{aligned} K_t' &= \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]} = K_a' / K_s \quad \dots\dots\dots(4) \\ &= \frac{1 \times 10^{-10}}{8 \times 10^{-20}} = 1.2 \times 10^9 \end{aligned}$$

ที่จุดสมมูลของการไทเทรตทั้งสองชนิด จะมีปริมาตรเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่าของปริมาตรเดิม ดังนั้น ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกเจือจางไปเท่าตัว  $0.20 \text{ F} \rightarrow 0.10 \text{ F} \left(\frac{0.20}{2}\right)$

สำหรับสารละลายของน้ำ  $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$

$$[\text{NH}_3] = 0.10 - [\text{NH}_4^+] \simeq 0.1 \text{ M}$$



แทนค่าลงใน (2)

$$\frac{0.1}{[\text{OH}^-]^2} = 6 \times 10^4$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{1}{6 \times 10^5} \approx 1 \times 10^{-6}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 1 \times 10^{-3}$$

$$\% [\text{NH}_4^+] = 1 \times 10^{-3} \times \frac{1}{0.20} \times 2 \times 100 = 1$$

สำหรับสารละลายของเอทานอล  $[\text{NH}_4^+] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$

$$[\text{NH}_3] = 0.10 - [\text{NH}_4^+]$$

แทนค่าลงใน (4)

$$\frac{0.10}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^2} = 1.2 \times 10^9$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^2 = \frac{1}{1.2 \times 10^{10}} = 0.83 \times 10^{-10}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = [\text{NH}_4^+] = 9 \times 10^{-6}$$

$$\% [\text{NH}_4^+] = 9 \times 10^{-6} \times \frac{1}{0.20} \times 2 \times 100 \approx 0.01$$

จากตัวอย่างแสดงให้เห็นว่าการไทเทรตในสารละลายของน้ำจะมี  $\text{NH}_4^+$  ที่ไม่ทำปฏิกิริยาเหลืออยู่อีก 1% แต่ถ้าเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นเอทานอลที่แห้งจะมี  $\text{NH}_4^+$  ที่ไม่ทำปฏิกิริยาเหลืออยู่ประมาณ 0.01% เท่านั้น

### กิจกรรมที่ 7.3

ในการไทเทรตสารละลายกรดอ่อนมาก ๆ ควรใช้ตัวทำละลายชนิดใด เพราะเหตุใด

#### 1.2.2 การหาจุดยุติของการไทเทรตในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำ

วิธีการที่นิยมในการหาจุดยุติของปฏิกิริยาที่ได้จากการไทเทรตของสารละลายที่ไม่ใช่น้ำ คือใช้วิธีวัดความต่างศักย์ของกลาสอิเล็กโทรด (glass electrode) ที่จุ่มอยู่ในสารละลายเทียบกับอิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode) โดยวัดความต่างศักย์ขณะที่ทำการไทเทรต เมื่อเติม

ไทเทรนต์ปริมาณต่าง ๆ กันแล้วนำมาสร้างกราฟระหว่างปริมาณของไทเทรนต์ที่เติมลงไปให้เป็นแกน x กับความต่างศักย์หรือแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่วัดได้ให้เป็นแกน y จะได้เคอร์ฟของการไทเทรตที่สามารถหาจุดยุติได้

อินดิเคเตอร์ของกรด – เบสหลายตัวที่สามารถนำมาใช้ในการไทเทรตแบบนี้ได้แต่ต้องแน่ใจว่าคุณสมบัติของอินดิเคเตอร์ ที่นำมาใช้ในสารละลายนอนเอควิวสให้ผลดี โดยต้องมีการศึกษาคุณสมบัติของอินดิเคเตอร์ในสารละลายนอนเอควิวสอย่างดีแล้ว เพราะคุณสมบัติของอินดิเคเตอร์ที่มีในสารละลายของน้ำจะแตกต่างจากสารละลายนอนเอควิวส ดังแสดงในตารางที่ 7.3

ตารางที่ 7.3 ค่า  $pK_I$  ของอินดิเคเตอร์บางตัวในตัวทำละลายต่าง ๆ

Indicator	Color change	Water	Methanol	Ethanol	Acetonitril	Dimethylsulfoxide
<i>O</i> -Nitrodiphenylamine	Colorless to yellow	-2.9	...	...	2.0	...
Tropeolin OO	Red to yellow	1.8	2.2	2.3	8.0	...
Methyl orange	Red to yellow	3.5	3.8	3.4	10.6	...
Neutral red	Red to yellow	7.5	8.2	8.2	15.6	...
Bromophenol blue	Yellow to blue	4.0	8.9	9.5	17.5	...
Bromocresol green	Yellow to blue	4.7	9.8	10.6	18.5	7.3
Bromothymol blue	Yellow to blue	7.1	12.4	13.2	22.3	11.3
Phenol red	Yellow to red	7.9	12.8	13.6	25.0	13.7
Phenolphthalein	Colorless to red	9.5	...	...	29.2	16.3

จากคุณสมบัติและวิธีการต่าง ๆ ของการไทเทรตในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำที่กล่าวมา พบว่าการไทเทรตแบบนี้มีข้อยุ่งยากมากกว่าการไทเทรตในสารละลายของน้ำ แต่อย่างไรก็ตามจะเป็นประโยชน์อย่างมากในการไทเทรตหาปริมาณของกรดและเบสที่มีค่าการแตกตัวน้อย ๆ จากการศึกษาค้นคว้าทำให้สรุปถึงการใช้ตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำได้ดังนี้

1) ถ้าทำการไทเทรตพวกเบส ตัวทำละลายที่ใช้ ได้แก่ กรดแอสซิติค, ไดออกเซน, อะซิโตนไตรล และ 1 : 1 เอธิลีนไกลคอล – ไอโซโพรพานิล โดยใช้กรด HCl ที่ละลายในตัวทำ

ละลายเหล่านี้เป็นไทเทรนต์หรือใช้  $\text{HClO}_4$  ละลายในตัวทำละลายเหล่านี้ก็ได้ ในกรณีที่  $\text{HClO}_4$  มีน้ำปนด้วย 28 – 30% เราสามารถนำเอาน้ำออกได้โดยเติมแอสติคแอนไฮไดรด์ เพราะว่าแอสติคแอนไฮไดรด์จะทำปฏิกิริยากับน้ำได้กรดแก๊สเฮลเจนแอสติค วิธีการนี้เหมาะสมในการไทเทรตเบสจำพวก อะมีน, กรดอะมิโนและเกลือแอลคาไลของกรดอ่อนคาร์บอกซิลิก นอกจากนี้เกลืออนินทรีย์อีกหลายชนิด เมื่อนำมาละลายในกรดแก๊สเฮลเจนแอสติค แล้วแสดงฤทธิ์เป็นเบส สามารถถูกไทเทรตกับกรดได้ สำหรับอินดิเคเตอร์ที่ใช้ได้แก่เมธิลออเรนจ์ และเมธิลไวโอเลต

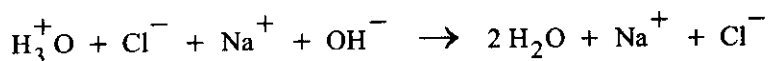
2) การไทเทรตกรด เช่น ซัลโฟนาไมด์, แอลกอฮอล์, กรดคาร์บอกซิลิก, ฟีนอล และเกลือของเบสอ่อน สามารถไทเทรตกรดในตัวทำละลายของเบนซีน, เอธิลีนไดอะมีน, บิวทิลามีน และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ โดยใช้โซเดียมเมทอกไซด์ ( $\text{NaOCH}_3$ ) เป็นไทเทรนต์อินดิเคเตอร์ที่ใช้คือ ฟีนอลฟทาเลิน, ไรมอลฟทาเลิน, ไรมอลบลู และอะโซไวโอเลต

## 2. เคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาสะเทินในสารละลายของน้ำ (Titration curve for neutralization in aqueous titration)

ในการคำนวณเพื่อสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตที่จะกล่าวต่อไปนี้ เป็นการคำนวณเฉพาะในสารละลายของน้ำเท่านั้น

### 2.1 การไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่ (Strong acid with strong base)

ในกรณีที่ทำการไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่ ซึ่งสารทั้ง 2 ตัวนี้สามารถแตกตัวเป็นไอออนได้หมดในสารละลาย เช่น ไทเทรตกรด  $\text{HCl}$  ด้วยเบส  $\text{NaOH}$  ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$\text{Na}^+$  และ  $\text{Cl}^-$  จะยังคงแตกตัวเป็นไอออนอยู่ในสารละลาย และไม่มีผลต่อการทำให้สารละลายมี pH เปลี่ยนแปลง ดังนั้นการเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่สามารถเขียนได้เป็น



จะใช้ปฏิกิริยานี้เท่านั้นคิดคำนวณค่า pH ของสารละลายเพื่อสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต

ตัวอย่างที่ 7.3 พิจารณาการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F ของสารละลายกรดเกลือ (HCl) ด้วยสารละลาย 0.100 F โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เพราะว่า HCl เป็นกรดแก่ที่เป็นกรดหนึ่งโปรตอน ดังนั้นความเข้มข้นของ  $[H_3^+O]$  จะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของ HCl

**วิธีทำ** การคำนวณ pH เริ่มต้น ก่อนเติมเบสลงไป  $[H_3^+O]$  จะมีความเข้มข้นเท่ากับ HCl

$$[H_3^+O] = 0.1000$$

$$pH = 1.0$$

คำนวณ pH เมื่อเติมเบส NaOH = 10.00 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned} \text{no. mmole HCl ที่เหลืออยู่} &= 50.0 \times 0.100 - 10.0 \times 0.100 \\ &= 4.0 \end{aligned}$$

$$\text{no. mmole } H_3^+O = 4$$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรสารละลายทั้งหมด} &= 50.0 + 10.0 \\ &= 60 \text{ ลบ.ซม.} \end{aligned}$$

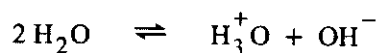
$$[H_3^+O] = \frac{4.0}{60} \text{ F}$$

$$\begin{aligned} pH &= -\log \frac{4.0}{60} \\ &= 1.18 \end{aligned}$$

ในทำนองเดียวกันก็สามารถคำนวณ pH ที่จุดเมื่อเติมเบสลงไปปริมาณต่างๆ ได้ ในกรณีที่ยังไม่ถึงจุดสมมูล ซึ่งในการคำนวณ  $[H_3^+O]$  คิดมาจาก HCl เพียงอย่างเดียว โดยไม่คำนึง  $[H_3^+O]$  ที่มาจากการแตกตัวของน้ำ เพราะว่าจะน้อยมากเมื่อเทียบกับ HCl ที่มีอยู่

การคำนวณที่จุดสมมูล (คือเมื่อเติมเบสลงไป 50.0 ลบ.ซม.)

เมื่อปฏิกิริยาถึงจุดสมมูลแสดงว่า HCl หรือ  $H_3^+O$  ถูกทำปฏิกิริยาไปหมด ในสารละลายจะมีเกลือ NaCl กับ  $H_2O$  เท่านั้น การคำนวณหา  $[H_3^+O]$  ต้องคิดจากการแตกตัวของน้ำ



$$K_w = [H_3^+O][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[H_3^+O] = [OH^-] = x$$

$$x^2 = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$x = 1.0 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

การคำนวณ pH เมื่อเติมเบส 50.01 ลบ.ซม.

$$\text{no. mmole OH}^- \text{ ที่เหลือเกินพอ} = 50.01 \times 0.100 - 50.0 \times 0.100$$

$$\text{ปริมาตรทั้งหมดของสารละลาย} = 50.01 + 50.0$$

$$= 100.01$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{50.01 \times 0.100 - 50.0 \times 0.100}{100.01}$$

$$\cong 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 5.00$$

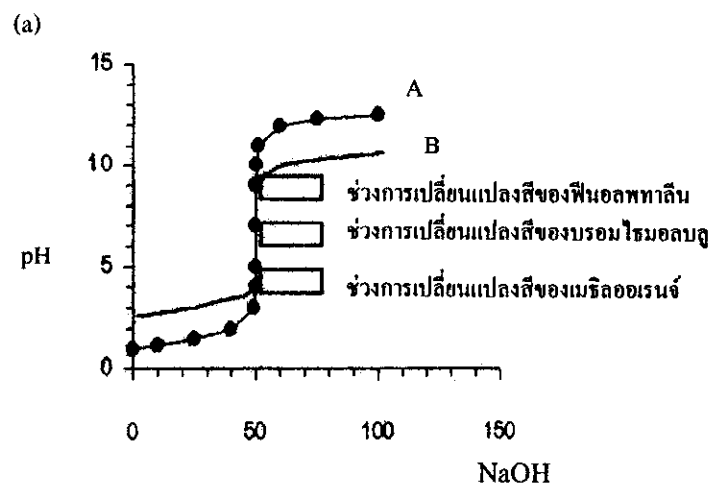
$$\text{pH} = 14.00 - 5.00 = 9.00$$

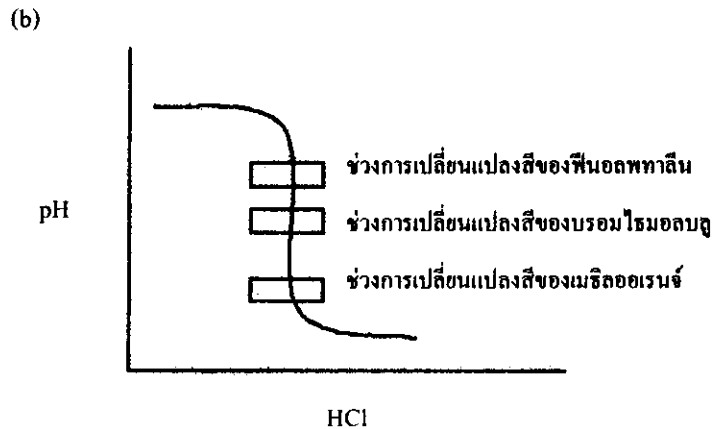
ในการทำงานเดียวกัน เราสามารถคำนวณค่า pH ของสารละลายแต่ละค่าที่เติมเบส (NaOH) ลงไปมากกว่านี้

เมื่อทำการคำนวณโดยวิธีนี้จะได้ค่า pH เมื่อเติมเบสปริมาณต่าง ๆ กันหลายค่า ดังข้อมูล que แสดงไว้ในตารางที่ 7.4 และเมื่อสร้างกราฟจะได้นั่งแสดงในรูปที่ 7.3 (a)

ตารางที่ 7.4 การเปลี่ยนแปลง pH ขณะทำการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 F HCl ด้วย 0.100 F NaOH

ปริมาตร NaOH ที่เติม (cm <sup>3</sup> )	pH
0.0	1.00
10.0	1.18
25.0	1.48
40.0	1.95
49.0	3.00
49.9	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 7.3** (a) กราฟของการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่ : เคอร์ฟ A คือ 0.100 F HCl ไทเทรตกับ 0.100F NaOH เคอร์ฟ B คือ 0.00100 F HCl ไทเทรตกับ 0.00100 F NaOH

(b) กราฟของการไทเทรตเบสแก่ 0.100 F NaOH กับ 0.100 F HCl

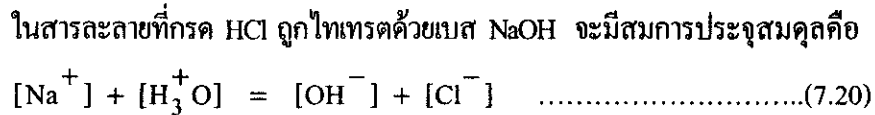
**เคอร์ฟ A** เป็นการไทเทรตระหว่าง 0.100 F HCl กับ 0.100 F NaOH ในการไทเทรตนี้จะใช้อินดิเคเตอร์ชนิดใดก็ได้ การเติมปริมาณของไทแทรนค์ลงไปมากหรือน้อยเพียงหยดเดียวจากจุดสมมูล ( $\text{pH} = 7$ ) ก็จะทำให้ pH เปลี่ยนไปได้มาก ดังนั้นจึงเลือกใช้อินดิเคเตอร์ได้ทั้ง 3 ชนิด เพราะช่วงการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ทั้ง 3 ชนิดนี้ยังอยู่ในช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง pH มากที่สุดของการไทเทรต

**เคอร์ฟ B** เป็นการไทเทรตระหว่าง 0.00100 F HCl กับ 0.00100 F NaOH ในการไทเทรตนี้ถ้าจะให้ผลที่ถูกต้องแน่นอนควรใช้บรอมโรมอลบลูเป็นอินดิเคเตอร์ จะเห็นได้ว่าถ้าสารละลายเจือจางลงจะมีผลทำให้ช่วงของการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วแคบลงทำให้การเลือกใช้อินดิเคเตอร์มีข้อจำกัดมากขึ้น

ในกรณีของการไทเทรตเบสแก่ด้วยกรดแก่ ลักษณะเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตจะเหมือนกับการไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่ แต่กลับข้างกันดังแสดงในรูป 7.3 (b)

2.1.1. การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่

ในการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่ เช่น ไทเทรตกรด HCl ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ  $C_A^\circ$  กับเบสแก่ NaOH ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ  $C_B^\circ$  สามารถพิจารณาความผิดพลาดของการไทเทรต (titration error) ได้ดังนี้



สมการมวลสมดุลคือ  $C_B = [Na^+] = \frac{C_B^\circ V_B}{V_A + V_B} \quad \dots\dots\dots(7.21)$

$$C_A = [Cl^-] = \frac{C_A^\circ V_A}{V_A + V_B} \quad \dots\dots\dots(7.22)$$

แทนค่าสมการ 7.21, 7.22 ลงในสมการ 7.20

$$C_B + [H_3O^+] = [OH^-] + C_A \quad \dots\dots\dots(7.23)$$

$C_B$  คือความเข้มข้นของเบส NaOH ในสารละลาย ณ จุดที่ทำการไทเทรตแล้ว

$C_A$  คือความเข้มข้นของกรด HCl ในสารละลาย ณ จุดที่ทำการไทเทรตแล้ว

จากสมการที่ 7.23 ย้ายข้างจะได้

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

นำ  $C_A$ หารตลอด  $\left(\frac{C_B}{C_A} - 1\right) = \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} \quad \dots\dots\dots(7.24)$

อัตราส่วน  $\frac{C_B}{C_A}$  คือ ความเข้มข้นของไทแทรนด์ NaOH ต่อความเข้มข้นของสารที่ถูกไทเทรต ณ

จุดที่ถูกไทเทรตนั้น ๆ (คือ  $\frac{C_t}{C_s}$  ในสมการที่ 4.9)

นั่นคือ

$$\% \text{ titration error} = \left(\frac{C_B}{C_A} - 1\right) \times 100 = \left(\frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A}\right) \times 100 \quad \dots\dots\dots(7.25)$$

ในทำนองเดียวกันถ้าเป็นการไทเทรตเบสแก่ด้วยกรดแก่ จะได้



$$\% \text{ titration error} = \left( \frac{C_A}{C_B} - 1 \right) \times 100 = \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} \right) \times 100$$

**ตัวอย่างที่ 7.4** จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต ถ้าไทเทรต 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.001 M HCl ด้วย 0.001 M NaOH เมื่อจุดยุติของสารละลายมี

a)  $\text{pH} = 4.5$

b)  $\text{pH} = 10.0$

**วิธีทำ** a) จากสมการที่ 7.25

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

จากโจทย์บอกว่าถึงจุดยุติเมื่อ  $\text{pH} = 4.5$  แสดงว่า

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4.5}$$

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

$C_A$  คือความเข้มข้นของกรด ณ จุดที่ทำกรไทเทรตแล้วนั้น ซึ่งคือจุดยุติ ดังนั้นปริมาตรของ NaOH ที่ใช้คือ 25.0 ลบ.ซม.

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

$$\% \text{ titration error} = \left( \frac{(10^{-9.5} - 10^{-4.5})}{\left(\frac{0.001}{2}\right)} \right) \times 100 = -6.3\%$$

$$\text{b) } \% \text{ titration error} = \left( \frac{(10^{-4} - 10^{-10})}{\left(\frac{0.001}{2}\right)} \right) \times 100 = +20\%$$

การไทเทรตระหว่างกรดแก่ HCl ด้วยเบสแก่ NaOH ถ้าไม่มีความผิดพลาดของการไทเทรตเกิดขึ้นจะได้  $\text{pH}$  ของสารละลายที่จุดยุติเท่ากับ 7 พอดี ซึ่งสารละลายที่มี  $\text{pH} = 7$  จะมี

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$$

#### กิจกรรมที่ 7.4

ก. จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 0.020 M HCl จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.050 M NaOH เมื่อ pH ที่จุดยุติมีค่าเท่ากับ 9.0 จงหาว่าการไทเทรตนี้มี % titration error เท่าไร

ข. จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 0.010 M NaOH จำนวน 25.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.010 M HCl จุดยุติสังเกตได้เมื่อ pH ของสารละลายมีค่าเท่ากับ 5.0 จงหาว่าการไทเทรตนี้มี % titration error เท่าไร

### 2.2 การไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่หรือเบสอ่อนด้วยกรดแก่

การคำนวณ pH ที่จุดต่าง ๆ ของการไทเทรตกรดอ่อน หรือเบสอ่อนจะยุ่งยากกว่ากรดแก่ หรือเบสแก่ ทั้งนี้เพราะต้องคำนึงถึงการแตกตัวของกรดและเบสด้วย ต้องทำการคำนวณ pH อย่างน้อย 4 จุดต่อไปนี้ เพื่อนำมาสร้างไทเทรชันเคอร์ฟ คือ

1) ที่จุดเริ่มต้น เมื่อยังไม่เติมไทเทรนต์ลงไป สารละลายมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อนหรือเบสอ่อน สามารถคำนวณ pH ได้จากค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดหรือเบสนั้น ๆ

2) ที่จุดเมื่อเติมไทเทรนต์ก่อนถึงจุดสมมูล ขั้นนี้สารละลายจะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ การคำนวณ pH ใช้วิธีการเดียวกับการคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ ซึ่งเป็นสารละลายของเกลือของกรดอ่อนที่เกิดขึ้นกับกรดอ่อนที่เหลืออยู่ หรือเกลือของเบสอ่อนที่เกิดขึ้นกับเบสอ่อนที่เหลืออยู่

3) ที่จุดสมมูล (equivalence point) จะเกิดเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อนขึ้นทั้งหมด ให้คำนวณ pH จากสารละลายเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อนที่เกิดขึ้นนั้น จากค่าคงที่ของการแยกสลายด้วยน้ำ ( $K_a$  หรือ  $K_b$ )

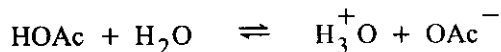
4) ที่จุดเมื่อเติมไทเทรนต์เกินจุดสมมูล ณ ที่จุดนี้จะมีกรดแก่หรือเบสแก่ที่ใช้เป็นไทเทรนต์เหลืออยู่มากเกินพอ ให้คำนวณ pH จากกรดแก่หรือเบสแก่ที่เกินพอนั้น ทั้งนี้เพราะ pH ที่เนื่องจากเกลือที่เกิดขึ้นจะมีผลน้อยกว่าที่เนื่องมาจากไทเทรนต์ส่วนที่เกินจุดสมมูล

#### 2.2.1 เคอร์ฟของการไทเทรตกรดอ่อน (Titration curves for weak acids)

การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต ต้องทราบค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดจึงจะสามารถคำนวณหา pH แต่ละจุดที่เติมไทเทรนต์ลงไปได้

ตัวอย่างที่ 7.5 จงพิจารณาการไทเทรตและสร้างกราฟของการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 F กรดแอซติก ( $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ ) ด้วย 0.1000 F โซเดียมไฮดรอกไซด์

วิธีทำ pH เริ่มต้น ในสารละลายมีเพียง 0.1000 HOAc เพียงอย่างเดียว



$$0.1000 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

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

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.1000 - x)}$$

x น้อยมากเมื่อเทียบกับ 0.1000

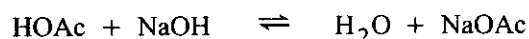
$$x^2 = 1.75 \times 10^{-6}$$

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

$$\text{pH} = -\log 1.3 \times 10^{-3} = 2.88$$

ที่จุดเมื่อเติม NaOH = 10.00 ลบ.ซม.

ณ จุดนี้สารละลายจะเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย NaOAc ที่เกิดขึ้นกับ HOAc ที่เหลืออยู่



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

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

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

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

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.00 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.16$$

ทุก ๆ จุดที่เติมไทเทรนต์ก่อนถึงจุดสมมูล จะใช้วิธีการคำนวณแบบเดียวกับข้างต้น ซึ่งผลการคำนวณได้แสดงไว้แล้วในตารางที่ 7.5 ในการไทเทรตเมื่อถึง 50% ของการสะเทิน (เมื่อทำการไทเทรตโดยเติมเบสลงไปเท่ากับ 25.00 ลบ.ซม.) จะเห็นได้ว่า [NaOAc] ที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับ [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 สารละลายจะมีฤทธิ์เป็นเบส เพราะเป็นสารละลายเกลือของกรดอ่อน

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



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

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

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

$$= 5.34 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 14 - (-\log 5.34 \times 10^{-6})$$

$$= 8.73$$

หลังจากเติมเบส 50.10 ลบ.ซม.

เมื่อเติมเบสเกินจุดสมมูล แสดงว่ามีเบสมากเกินไปในสารละลาย รวมกับเกลือของแอซีเตด ซึ่งเกลือของแอซีเตดจะแสดงฤทธิ์เป็นเบสด้วย แต่น้อยกว่าเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นในการคำนวณสามารถคำนวณจากเบสที่มากเกินไปเพียงอย่างเดียว โดยถือว่าแอซีเตดมีผลน้อยมากจนตัดทิ้งได้

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

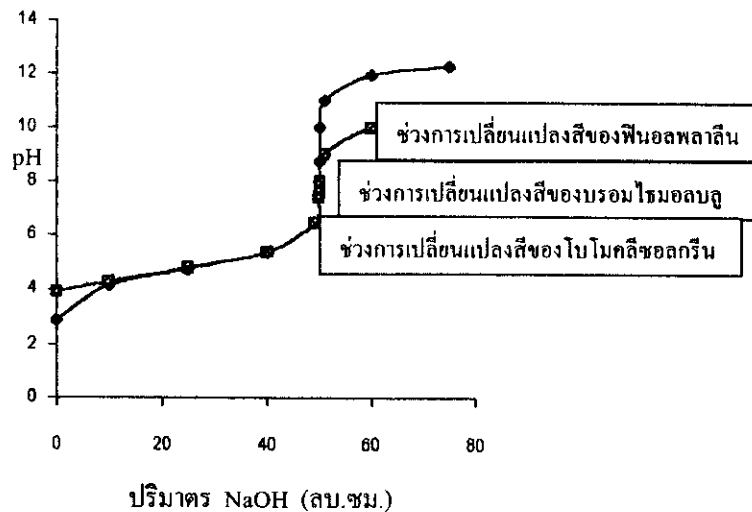
$$= 1.0 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = 4$$

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

ตารางที่ 7.5 ตารางการเปลี่ยนแปลง pH ระหว่างการไทเทรตกรดอ่อนกับเบสแก่

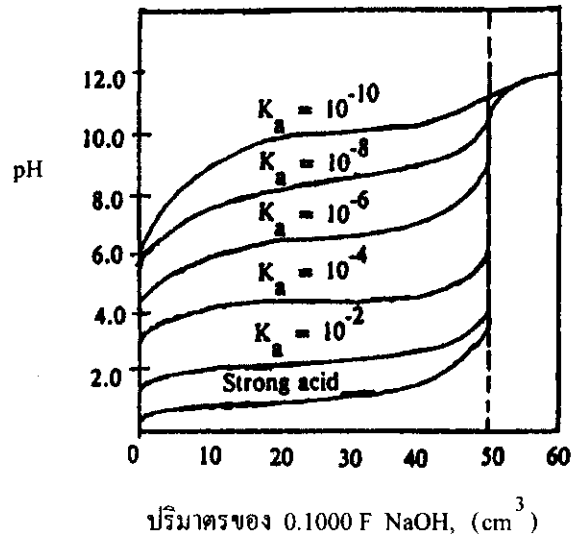
ปริมาตร NaOH (cm <sup>3</sup> )	50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 F HOAc ถูกไทเทรตด้วย 0.1000 F NaOH (pH)	50.00 ลบ.ซม. ของ 0.00100 F HOAc ถูก ไทเทรตด้วย 0.00100 F NaOH (pH)
0.00	2.88	3.91
10.00	4.16	4.30
25.00	4.76	4.80
40.00	5.36	5.38
49.00	6.45	6.45
49.90	7.46	7.46
50.00	8.73	7.73
50.10	10.00	8.00
51.00	11.00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



**รูปที่ 7.4** เคอร์ฟของการไทเทรตกรดแอซีติกด้วย NaOH เคอร์ฟ A คือการไทเทรต 0.1000 F ของกรดด้วย 0.1000 F ของเบส เคอร์ฟ B คือการไทเทรต 0.00100 F ของกรดด้วย 0.00100 F ของเบส

จากรูป 7.4 เป็นการสร้างกราฟ จากข้อมูลในตารางที่ 7.5 จะเห็นได้ว่า pH เริ่มต้นของ เคอร์ฟ B สูงกว่าเคอร์ฟ A แต่จุดสมมูลของเคอร์ฟ B ต่ำกว่าเคอร์ฟ A ทั้งนี้เพราะสารละลาย ของเคอร์ฟ B เจือจางกว่า แต่อย่างไรก็ตาม pH จะต่างกันเล็กน้อยเท่านั้น ในจุดเริ่มต้นเคอร์ฟ B จะมี pH สูงกว่าเคอร์ฟ A แต่ช่วงถัดมาจะเท่ากัน ซึ่งเป็นช่วงของ บัฟเฟอร์ และจะเป็นการชี้ให้เห็นว่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่นำมาไทเทรต

รูปที่ 7.5 คือ เคอร์ฟของการไทเทรต สารละลาย 0.1000 F ของกรดที่มีค่าคงที่ของการ แยกตัวต่าง ๆ กัน



รูปที่ 7.5 ผลของการไทเทรตจะขึ้นอยู่กับความแรงของกรด

แสดงให้เห็นว่าช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูล จะแคบลงเมื่อสารละลายเป็นกรดอ่อนมากขึ้น จะเห็นได้ว่าถ้าค่าคงที่ของการแตกตัวน้อยกว่า  $1 \times 10^{-8}$  แล้ว ไม่สามารถไทเทรตหาปริมาณได้ ต้องใช้วิธีการไทเทรตในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำแทน (ดูรายละเอียดข้อ 1.2)

#### การเลือกอินดิเคเตอร์ในการไทเทรต

จากรูปที่ 7.3 และ 7.4 แสดงให้เห็นว่าอินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตกรดอ่อน จะมีข้อจำกัดมากกว่าการไทเทรตกรดแก่ ตัวอย่างเช่น การไทเทรต 0.1000 F ของกรด HOAc การใช้อินดิเคเตอร์บรอมไธมอลบลู จะเหมาะสมกว่ามากกว่าโบรโมครีซอลกรีน เพราะว่าช่วงของการเปลี่ยนแปลงสีของ บรอมไธมอลบลูจะอยู่ระหว่าง 49 – 50 ลบ.ซม. ของ 0.1000 F NaOH ที่เติมลงไป ส่วนของโบรโมครีซอลกรีนจะต่ำกว่าซึ่งใช้ไม่ได้ ดังนั้นควรไทเทรตโดยใช้บรอมไธมอลบลูเป็นอินดิเคเตอร์ ถ้าจะให้ผลที่ถูกต้องควรให้สีของอินดิเคเตอร์ที่ปรากฏที่จุดยุติเป็นสีของเบสฟอร์มมากกว่าเป็นสีที่อยู่ในช่วงที่เกิดการเปลี่ยนแปลงในการไทเทรต ควรทำมาตรฐานของสีอินดิเคเตอร์บรอมไธมอลบลู ที่อยู่ในสารละลายที่เป็นเบสไว้คอยเปรียบเทียบสีในการไทเทรต จะทำให้ผลที่ได้ถูกต้องกว่า ถ้าจะให้การสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ชัดเจนกว่าในการ

ไทเทรต ควรเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่มีการเปลี่ยนแปลงสีในช่วงที่เป็นเบส เช่น ฟีนอล์ฟทาลีน ซึ่งเป็นอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่สุดในการไทเทรตนี้

สำหรับการไทเทรต 0.00100 F ของกรด HOAc (เคอร์ฟ B ในรูปที่ 7.4) ซึ่งจะมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลแคบกว่า เคอร์ฟ A อินดิเคเตอร์ทั้งฟีนอล์ฟทาลีนและโบรโมไซมอลบลู จะใช้ได้ผลดีก็ต่อเมื่อต้องทำมาตรฐานของอินดิเคเตอร์ไว้เปรียบเทียบในการไทเทรต

ในการไทเทรตถ้าสารละลายเป็นกรดอ่อนมากขึ้นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลก็จะแคบลง ทำให้การเลือกใช้อินดิเคเตอร์มีข้อจำกัดมากขึ้น มีโอกาสเลือกใช้ได้น้อยลง กรดที่มีค่า  $K_a$  ต่ำ ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ไทเทรตควรมีมาก จึงจะทำให้ผลที่ได้ถูกต้อง

ในกรณีของตัวอย่างที่กล่าวมาข้างต้น การคำนวณ pH หลังจากที่ได้เติมเบสเกินจุดสมมูลจะคำนวณจากเบสที่เติมเกินลงไปเท่านั้น เกลือของกรดอ่อนที่เกิดขึ้นไม่ถูกนำมาคิดด้วย แต่ถ้าเป็นกรณีที่ปริมาตรของเบสที่เติมลงไปเกินจุดสมมูลเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ต้องนำเกลือของกรดมาคิดด้วย จะตัดทิ้งไปไม่ได้ หรือถ้าเป็นกรณีที่กรดเป็นกรดอ่อนมาก ( $K_a$  มีค่าน้อยมาก) จะทำให้เกลือของกรดอ่อนที่เกิดขึ้นมีความเป็นเบสมาก จึงต้องนำมาคิดด้วยทุกครั้ง ตัวอย่างที่ 7.6 แสดงวิธีการคำนวณโดยนำเกลือของกรดอ่อนที่เกิดขึ้นมาคิดด้วย

ตัวอย่างที่ 7.6 จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่ผสมด้วย 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 F HA ( $K_a = 1.0 \times 10^{-7}$ ) และ 50.05 ลบ.ซม. ของ 0.100 F NaOH

วิธีทำ

$$\begin{aligned}
 \text{HA} + \text{NaOH} &\rightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O} \\
 \text{ปริมาตรรวมทั้งหมด} &= 50.00 + 50.05 \\
 &= 100.05 \\
 C_{\text{NaA}} &= \frac{50.00 \times 0.100}{100.05} \\
 &= 0.0500 \text{ F} \\
 C_{\text{NaOH}} &= \frac{50.05 \times 0.100 - 50.00 \times 0.100}{100.05} \\
 &= 5.0 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

เนื่องจาก  $A^-$  ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำ





ให้  $[HA] = y = [OH^-]$

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

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

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

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

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

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

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

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

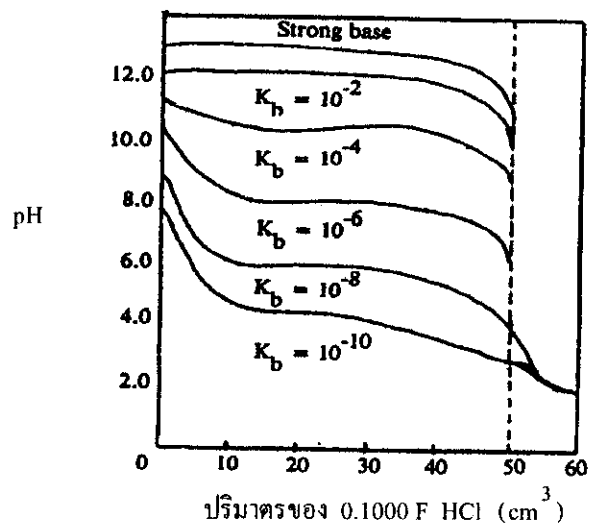
$$= 1.0 \times 10^{-4}$$

$$pOH = 4$$

$$pH = 10$$

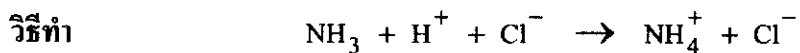
### 2.2.2 เคอร์ฟของการไทเทรตเบสอ่อน (Titration curves for weak bases)

การคำนวณหาค่า pH และการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตจะคล้ายคลึงกับของกรดอ่อน แต่ลักษณะกราฟที่ได้จะตรงข้ามกัน ความเข้มข้นของสารละลายและ  $K_b$  จะมีผลต่อเคอร์ฟ เช่นเดียวกัน ดังรูปที่ 7.6



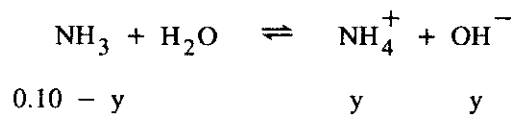
รูปที่ 7.6 ผลของการไทเทรตขึ้นอยู่กับความแรงของเบส

ตัวอย่างที่ 7.7 จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 100 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $\text{NH}_3$  ด้วย 0.10 M HCl



pH ที่จุดเริ่มต้น

ในสารละลายมีเพียง 0.10 M  $\text{NH}_3$



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

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

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

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log 1.33 \times 10^{-3} \\ &= 2.88 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 11.12$$

เมื่อเติม HCl = 10.00 ลบ.ซม.

HCl จะทำปฏิกิริยากับ  $\text{NH}_3$  ได้  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ซึ่งทำให้เกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ขึ้น

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{10.00 \times 0.10}{110} = \frac{1}{110}$$

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{100 \times 0.10 - 10 \times 0.10}{110} = \frac{9}{110}$$

$$K_b = [\text{OH}^-] \frac{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{C_{\text{NH}_3}}$$

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

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

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

$$= 3.80$$

$$\text{pH} = 14 - 3.80 = 10.20$$

เมื่อเติม HCl = 50.00 ลบ.ซม.

ที่จุดนี้คือจุดกึ่งกลางของการไทเทรต

$$\therefore C_{\text{NH}_3} = C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b$$

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

$$= 4.75$$

$$\text{pH} = 14 - 4.75 = 9.25$$

ทุก ๆ จุดก่อนถึงจุดสมมูลสามารถคำนวณ pH ได้แบบเดียวกัน

**ที่จุดสมมูล (equivalence point)**

ที่จุดนี้คือจุดเมื่อเติม HCl = 100 ลบ.ซม. และในสารละลายจะมีแต่  $\text{NH}_4\text{Cl}$  เกิดขึ้น

$$\therefore \text{NH}_4\text{Cl} = \frac{0.1000 \times 100}{200} = 0.050 \text{ M}$$

$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$$

$$0.05 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

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

$$\frac{1 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} = \frac{x^2}{(0.05 - x)}$$

$$x^2 = 2.84 \times 10^{-11}$$

$$x = 5.33 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.27$$

เมื่อเติม HCl = 105 ลบ.ซม.

คือเมื่อเติมเกินจุดสมมูล

$$\therefore [\text{HCl}] = \frac{105 \times 0.10 - 100 \times 0.10}{205}$$

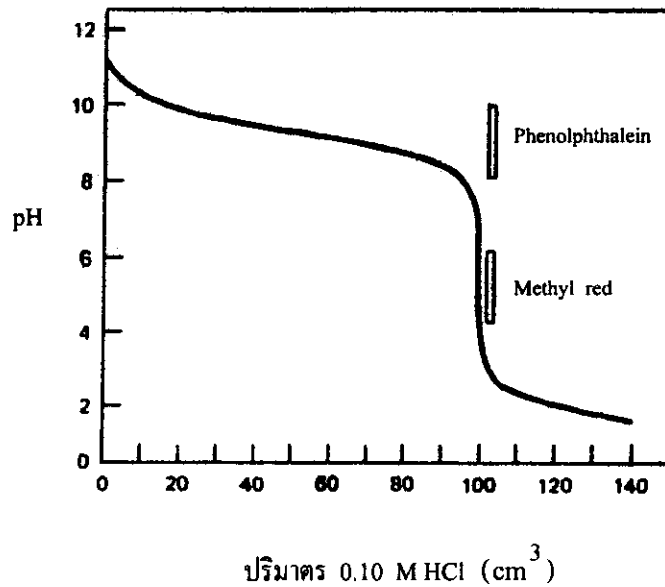
$$= 2.44 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log 2.44 \times 10^{-3}$$

$$= 2.61$$

ทุก ๆ จุดที่เกินจุดสมมูลคำนวณ pH ได้จาก HCl ที่เติมเกินไป

เมื่อคำนวณ pH ของสารละลายได้หลาย ๆ จุด ดังที่แสดงในตัวอย่างเมื่อนำค่าเหล่านั้นมาสร้างกราฟจะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 7.7



รูปที่ 7.7 เคอร์ฟของการไทเทรต 100 ลบ.ซม. ของ 0.10 M NH<sub>3</sub> ด้วย 0.10 M HCl

### 2.2.3 การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่

ในการไทเทรตกรดอ่อน HA ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ C<sub>A</sub><sup>o</sup> ด้วยเบสแก่ NaOH ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ C<sub>B</sub><sup>o</sup> สามารถคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตได้ดังนี้ สมการประจุสมดุล ณ จุดต่างๆ ที่ทำการไทเทรตคือ

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad \dots\dots\dots(7.26)$$

สมการมวลสมดุล คือ

$$C_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = \frac{C_A^o V_A}{V_A + V_B} \quad \dots\dots\dots(7.27)$$

$$C_B = [\text{Na}^+] = \frac{C_B^o V_B}{V_A + V_B} \quad \dots\dots\dots(7.28)$$

แทนค่า C<sub>B</sub> = [Na<sup>+</sup>] ลงในสมการที่ 7.26

$$C_B + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad \dots\dots\dots(7.29)$$

นำค่า  $C_A$  หาดตลอด

$$\frac{C_B}{C_A} + \frac{[H_3^+O]}{C_A} = \frac{[OH^-]}{C_A} + \frac{[A^-]}{C_A} \dots\dots\dots(7.30)$$

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

$$\therefore x + \frac{[H_3^+O]}{C_A} = \frac{[OH^-]}{C_A} + \frac{[A^-]}{C_A}$$

ย้ายข้าง  $x = \frac{[OH^-] - [H_3^+O]}{C_A} + \frac{[A^-]}{C_A} \dots\dots\dots(7.31)$

นำ 1 ลบออกทั้งสองข้าง

$$(x - 1) = \frac{[OH^-] - [H_3^+O]}{C_A} + \frac{[A^-]}{C_A} - 1 \dots\dots\dots(7.32)$$

จากสมการที่ 7.27  $C_A - [A^-] = [HA] \dots\dots\dots(7.33)$

$$1 - \frac{[A^-]}{C_A} = \frac{[HA]}{C_A} \dots\dots\dots(7.34)$$

$$\frac{[A^-]}{C_A} - 1 = \frac{-[HA]}{C_A} \dots\dots\dots(7.35)$$

แทนค่าสมการที่ 7.35 ลงในสมการที่ 7.32

$$(x - 1) = \frac{[OH^-] - [H_3^+O]}{C_A} - \frac{[HA]}{C_A} \dots\dots\dots(7.36)$$

$$(x - 1) = \frac{[OH^-] - [H_3^+O]}{C_A} - \alpha_0 \dots\dots\dots(7.37)$$

เมื่อ  $\alpha_0 = \frac{[HA]}{C_A}$   
 $= \frac{[H_3^+O]}{[H_3^+O] + K_a}$

เทอม  $x - 1$  คือความผิดพลาดของการไทเทรต จากสมการ (7.37) สามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตได้ดังนี้

$$\% \text{ titration error} = \left( \frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_A} - \alpha_0 \right) \times 100 \dots\dots\dots(7.38)$$

**ตัวอย่างที่ 7.8** จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตกรดแอสिटิกเข้มข้น 0.150 M จำนวน 25.0 ลบ.ซม. ด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.200 M โดยใช้เมธิลเรด (Methyl red) เป็นอินดิเคเตอร์ จุดยุติสังเกตเห็นเมื่อสารละลายมี pH เท่ากับ 5.0 ( $pK_a$  ของกรดแอสिटิก = 4.76)

**วิธีทำ** ณ จุดสมมูลที่กรดแอสिटิกทำปฏิกิริยาพอดีกับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์จะต้องใช้เบส

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

$\therefore$  ปริมาตรรวมของสารละลาย ณ จุดสมมูล = 25.0 + 18.75 = 43.75

นั่นคือ  $C_A = \frac{C_A^\circ V_A}{V_A + V_B} = \frac{0.150 \times 25.0}{43.75} = 0.0857$

จากสมการที่ 7.38

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5.0}$$

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

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \\ &= \frac{10^{-5.0}}{10^{-5.0} + 10^{-4.76}} = \frac{10^{-5.0}}{10^{-5.0} + 1.74 \times 10^{-5.0}} \\ &= 0.365 \end{aligned}$$

แทนค่าต่างๆ ลงในสมการของ % titration error

$$\therefore \% \text{ titration error} = \left[ \frac{(10^{-9.0} - 10^{-5.0})}{0.0857} - 0.365 \right] \times 100$$

$$\begin{aligned}
&= (-1.17 \times 10^{-4} - 0.365) \times 100 \\
&= (-0.365) \times 100 \\
&= -36.5
\end{aligned}$$

การคำนวณได้เครื่องหมายเป็นลบแสดงว่าจุดยุติถึงก่อนจุดสมมูล จะเห็นได้ว่าการไทเทรตที่เลือกใช้อินดิเคเตอร์ไม่เหมาะสมจะมีผลทำให้มีความผิดพลาดของการไทเทรตเกิดขึ้นมาก

**ตัวอย่างที่ 7.9** จากตัวอย่างที่ 7.8 ถ้าเปลี่ยนเป็นใช้อินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาลีน ซึ่งจุดยุติสังเกตเห็นเมื่อสารละลายมี pH เท่ากับ 9.0 จะมีความผิดพลาดของการไทเทรตเท่าไร

**วิธีทำ** เช่นเดียวกับตัวอย่างที่ 7.8

$$C_A = 0.0857$$

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

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

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

แทนค่า  $[H_3O^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $C_A$  และ  $\alpha_0$  ลงในสมการที่ 7.38

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

จากตัวอย่างที่ 7.8 และ 7.9 สรุปได้ว่าควรใช้นอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ สำหรับการไทเทรตกรดแอสिटิกกับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ เพราะมีความผิดพลาดของการไทเทรตเกิดขึ้นน้อยเพียง 0.0059% ในขณะที่ใช้เมธิลเรดจะมีความผิดพลาดถึง -36.5%



### 2.2.4 การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรตเบสอ่อนด้วยกรดแก่

ในการไทเทรตเบสอ่อนแอมโมเนียที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ  $C_B^\circ$  ด้วยกรดแก่ HCl ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ  $C_A^\circ$  สามารถคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตได้ดังนี้

$$\text{สมการประจุสมดุล} \quad [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \dots\dots\dots(7.39)$$

$$\text{สมการมวลสมดุล} \quad C_B = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = \frac{C_B^\circ V_B}{V_A + V_B} \dots\dots\dots(7.40)$$

$$C_A = [\text{Cl}^-] = \frac{C_A^\circ V_A}{V_A + V_B} \dots\dots\dots(7.41)$$

แทนค่า  $C_A = [\text{Cl}^-]$  ลงในสมการ 7.39 แล้วนำ  $C_B$  ทหารตลอด จะได้

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{C_B} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_B} = \frac{[\text{OH}^-]}{C_B} + \frac{C_A}{C_B} \dots\dots\dots(7.42)$$

$\frac{C_A}{C_B}$  คือ  $x$  (เศษส่วนของการถูกไทเทรตของเบส  $\text{NH}_3$ )

$$\therefore x = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} + \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_B} \dots\dots\dots(7.43)$$

จากสมการที่ 7.40

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= C_B - [\text{NH}_3] \\ \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_B} &= 1 - \frac{[\text{NH}_3]}{C_B} \dots\dots\dots(7.44) \end{aligned}$$

แทนค่าสมการ 7.44 ลงในสมการ 7.43

$$x - 1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} - \frac{[\text{NH}_3]}{C_B} \dots\dots\dots(7.45)$$

เพราะว่า  $\alpha_0 = \frac{[\text{NH}_3]}{C_B} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_b}$

$$\therefore (x - 1) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} - \alpha_0 \dots\dots\dots(7.46)$$

$$\% \text{ titration error} = \left( \frac{[\text{H}_3^+\text{O}] - [\text{OH}^-]}{C_B} - \alpha_0 \right) \times 100 \dots\dots\dots(7.47)$$

**ตัวอย่างที่ 7.10** จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต 0.222 M  $\text{NH}_3$  จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.155 M HCl เมื่อใช้ฟีนอลฟทาไลน์เป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งสังเกตเห็นจุดยุติ เมื่อสารละลายมี  $\text{pH} = 8.50$  ( $\text{pK}_b\text{NH}_3 = 4.74$ )

**วิธีทำ** ที่จุดสมมูลของปฏิกิริยาใช้ HCl ไปเท่ากับ  $\frac{50 \times 0.222}{0.155} = 71.61$  ลบ.ซม.

ปริมาตรรวมที่จุดสมมูล =  $50 + 71.61 = 121.61$  ลบ.ซม.

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

จากโจทย์ สารละลายมี  $\text{pH} = 8.50$

$$\therefore [\text{H}_3^+\text{O}] = 10^{-8.50}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5.50}$$

จากสมการที่ 7.47

$$\begin{aligned} \% \text{ titration error} &= \left( \frac{[\text{H}_3^+\text{O}] - [\text{OH}^-]}{C_B} - \alpha_0 \right) \times 100 \\ &= \left( \frac{[\text{H}_3^+\text{O}] - [\text{OH}^-]}{C_B} - \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_b} \right) \times 100 \\ &= \left( \frac{10^{-8.50} - 10^{-5.50}}{0.0913} - \frac{10^{-5.50}}{10^{-5.50} + 10^{-4.74}} \right) \times 100 \\ &= \left( 0.011 - 0.148 \right) \times 100 \\ &= -13.7 \end{aligned}$$

### กิจกรรมที่ 7.5

จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 0.0100 M HCOOH จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.0200 M NaOH ถ้าจุดยุติสังเกตได้เมื่อสารละลายมี pH เท่ากับ 6.0 จงคำนวณหา % titration error ที่เกิดขึ้น

### 2.3 เคอร์ฟของการไทเทรตสารละลายเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อน

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

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

- 1) ก่อนเติมไทเทรนต์สารละลายเป็นสารละลายของเกลืออย่างเดียว ให้คิด pH จากการแยกสลายด้วยน้ำของเกลือ
- 2) เมื่อเติมไทเทรนต์กรดแก่หรือเบสแก่ลงไปยังไม่ถึงจุดสมมูล สารละลายจะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ คำนวณ pH ได้จากเกลือที่เหลือกับกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่เกิดขึ้น
- 3) ที่จุดสมมูลสารละลายมีเพียงกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่เกิดขึ้นเท่านั้น ให้คำนวณ pH จากความเข้มข้นของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่เกิดขึ้น
- 4) เมื่อเติมไทเทรนต์เกินจุดสมมูล สารละลายจะประกอบด้วยกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่เกิดขึ้นกับกรดแก่ หรือเบสแก่ที่เติมลงไปมากกว่าจุดสมมูล ให้คำนวณ pH จากกรดแก่หรือเบสแก่ที่เติมเกินลงไปนั้น

ตัวอย่างที่ 7.11 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 ( $\text{CN}^-$ ) คือเกลือของกรดอ่อนที่มีฤทธิ์เป็นเบสอ่อนสามารถคำนวณหา pH ของสารละลายได้จากสมการ (6.86)

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b \cdot C_{\text{NaCN}}} \\ &= \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_{\text{NaCN}}} \\ &= \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10^{-9}} \times 0.05} \\ &= \sqrt{2.38 \times 10^{-7}} \\ &= 4.88 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.88 \times 10^{-4}}$$

$$\text{pH} = 10.69$$

(2) เมื่อเติม 0.100 F HCl จำนวน 10.00 ลบ.ซม.

การเติม HCl ก่อนถึงจุดสมมูลจะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ขึ้น

$$C_{\text{NaCN}} = \frac{50.00 \times 0.0500 - 10.00 \times 0.1000}{60.00}$$

$$= \frac{1.500}{60.00}$$

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

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

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

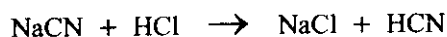
$$= \frac{2.1 \times 10^{-9} \times 1.000 / 60.00}{1.500 / 60.00}$$

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

$$\text{pH} = 8.85$$

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

เมื่อเติมกรดเกลือจำนวน 25.00 ลบ.ซม. จะทำปฏิกิริยาพอดีกับเบส NaCN ในสารละลายจะมีกรดอ่อน HCN เกิดขึ้น



$$\begin{aligned} C_{\text{HCN}} \text{ ที่เกิดขึ้นทั้งหมด} &= \frac{25.00 \times 0.1000}{75.00} \\ &= 0.0333 \end{aligned}$$

การคำนวณหา pH ของสารละลายสามารถใช้สมการที่ 6.42

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &\cong \sqrt{K_a \cdot C_{\text{HCN}}} = \sqrt{2.1 \times 10^{-9} \times 0.0333} \\ &= 8.37 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 5.08$$

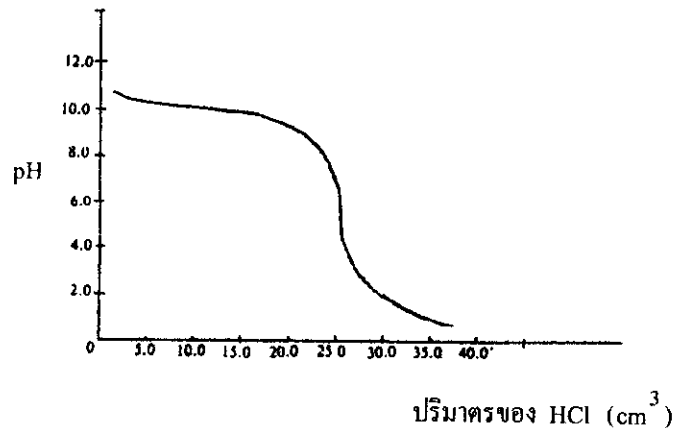
(4) เมื่อเติม 0.100 F HCl จำนวน 26.00 ลบ.ซม.

ในสารละลายจะมีกรดแก่ HCl มากเกินพอ ความเข้มข้นของ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  จึงเนื่องมาจาก HCl เป็นส่วนใหญ่ที่มาจาก HCN จะน้อยมากจนตัดทิ้งได้

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HCl}} &= \frac{26.00 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{76.00} \\ &= 1.32 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 2.88$$

ถ้าคำนวณ pH หลาย ๆ จุดของการไทเทรต เมื่อนำมาสร้างกราฟจะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 7.8



รูปที่ 7.8 เคอร์ฟของการไทเทรต 0.0500 F NaCN 50.0 ลบ.ซม ด้วย 0.100 F HCl

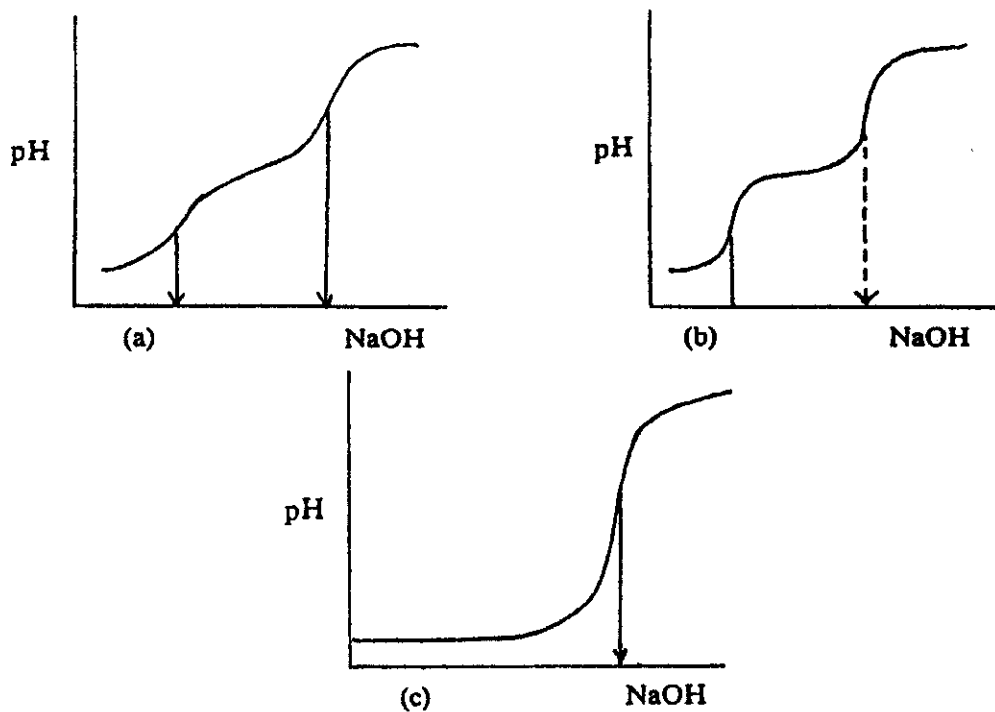
## 2.4 เคอร์ฟของการไทเทรตกรดหลายโปรตอน

### (Titration curves for polyprotic acids)

เคอร์ฟของการไทเทรตสารละลายที่เป็นกรดหลายโปรตอนจะซับซ้อนกว่ากรดหนึ่งโปรตอน โดยจะเกิดช่วงเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็ว (inflection point หรือ equivalence point region) มากกว่าหนึ่งช่วงซึ่งขึ้นอยู่กับจำนวนโปรตอนของกรดที่สามารถแตกตัวและทำปฏิกิริยากับเบส ถ้าเป็นกรดที่มีโปรตอน 2 ตัว ก็จะมีช่วงที่เปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็ว 2 ช่วง ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนนั้นต้องอยู่กับอัตราส่วน  $K_{a1}/K_{a2}$  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 การหาจุดสมมูลยังมีข้อผิดพลาด ดังแสดงในรูปที่ 7.9 (a) แต่ถ้า  $K_{a1}$  และ  $K_{a2}$  ต่างกันมาก ๆ (มากกว่า  $10^4$  เท่า) ลักษณะของเคอร์ฟสามารถเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH

อย่างรวดเร็ว ทั้ง 2 ช่วง อย่างชัดเจน ดังแสดงในรูป 7.9 (b) อย่างไรก็ตามค่า  $K_{a_1}$  และ  $K_{a_2}$  ต้องมีค่าไม่น้อยจนเกินไป คือไม่ควรน้อยกว่า  $10^{-8}$  ถ้า  $K_{a_2}$  มีค่าน้อยกว่า  $10^{-8}$  จะทำให้ไม่สามารถหาจุดสมมูลจากเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรต และถ้า  $K_{a_2}$  มีค่าใกล้เคียงกับ  $K_{a_1}$  ทำให้ในขณะที่  $[H_3O^+]$  จากการแตกตัวครั้งแรกถูกไทเทรตยังไม่หมด ก็สามารถเกิดการแตกตัวครั้งที่สองให้  $[H_3O^+]$  ได้ ทำให้เคอร์ฟที่ได้มีลักษณะที่สามารถหาจุดสมมูลครั้งที่สองได้เพียงอย่างเดียว ดังรูปที่ 7.9 (c) กรณีของกรดสามโปรตอน ก็เช่นเดียวกัน ถ้าค่า  $K_{a_1}$  มีค่ามากพอๆ กับ  $K_{a_2}$  และต่างจาก  $K_{a_3}$  ก็จะเห็นจุดสมมูลที่ 2 กับ 3 หรือ  $K_{a_1}$  ต่างจาก  $K_{a_2}$  และ  $K_{a_3}$  มีค่าน้อยเกินไปคือน้อยกว่า  $10^{-8}$  ก็จะเห็นแค่จุดสมมูลที่ 1 และ 2 เท่านั้น เช่น กรด  $H_3PO_4$  ในช่วงการไทเทรต กรด  $H_2A$  ก่อนถึงจุดสมมูลทั้งสองจุด สารละลายจะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ โดยที่ช่วงแรกเป็นบัฟเฟอร์ที่เกิดจากกรดและเกลือ  $H_2A / HA^-$  ส่วนช่วงที่สองเป็นสารละลายบัฟเฟอร์เนื่องจากกรดและเกลือ  $HA^- / A^{2-}$  pH ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรตของจุดสมมูลครั้งแรกมีค่าเท่ากับ  $pK_{a_1}$  และที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่สองมีค่าเท่ากับ  $pK_{a_2}$

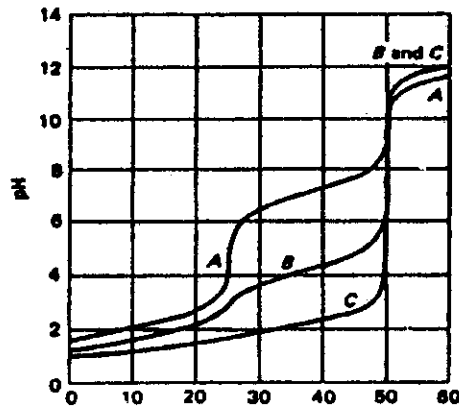


รูปที่ 7.9 ลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรตแบบต่าง ๆ

- 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  $H_3PO_4$  จะเป็นตัวอย่างที่ทำให้เข้าใจถึงลักษณะของเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตที่เกิดขึ้นตามที่อธิบายข้างต้นได้ดีดังแสดงในรูปที่ 7.10





ปริมาตรของ 0.100 F NaOH (cm<sup>3</sup>)

### รูปที่ 7.10 เคอร์ฟของการไทเทรตกรดหลายโปรตอน

เคอร์ฟ A คือ 0.1000 F H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ไทเทรตกับ 0.1000 F NaOH

เคอร์ฟ B คือ 0.1000 F H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ไทเทรตกับ 0.1000 F NaOH

เคอร์ฟ C คือ 0.1000 F H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ไทเทรตกับ 0.1000 F NaOH

เคอร์ฟ A คือการไทเทรต 0.1000 F H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ด้วย 0.1000 F NaOH จะเห็นได้ว่า H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> มีโปรตอนอยู่ 3 ตัว น่าจะเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็ว 3 ช่วง แต่จากการทดลองจริง ๆ จะเห็นแค่ 2 ช่วง โดยไม่สามารถเห็นช่วงที่ 3 ทั้งนี้เพราะ K<sub>a3</sub> มีค่าน้อยมาก K<sub>a1</sub> = 7.5 × 10<sup>-3</sup>, K<sub>a2</sub> = 6.3 × 10<sup>-8</sup>, K<sub>a3</sub> = 4.2 × 10<sup>-13</sup> สำหรับช่วงที่เกิดจุดสมมูลครั้งที่ 2 จะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ของ HPO<sub>4</sub><sup>=</sup> กับ PO<sub>4</sub><sup>≡</sup> ดังนั้น pH จึงเนื่องจากสารละลายบัฟเฟอร์ไม่ใช่เนื่องจากเบสจึงเป็นผลทำให้เคอร์ฟ A ต่ำกว่าเคอร์ฟ B และ C ในช่วงนี้

เคอร์ฟ B คือการไทเทรต 0.1000 F H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ด้วย 0.1000 F NaOH สำหรับอัตราส่วน K<sub>a1</sub>/K<sub>a2</sub> ของกรดออกซาลิก มีค่าประมาณ 10<sup>3</sup> เคอร์ฟของการไทเทรตจึงแสดงช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ได้ชัดเจนทั้งสองช่วง แต่ช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลช่วงแรกมีการเปลี่ยนแปลง pH ไม่มากพอที่จะทำให้การเลือกใช้อินดิเคเตอร์ได้ผลดี คือไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงสีของ

อินดิเคเตอร์ได้ชัดเจน ทำให้จุดสมมูลจุดนี้ใช้ประโยชน์ไม่ได้ จุดสมมูลจุดที่สองเท่านั้นที่จะเป็นประโยชน์ในการหาปริมาณ ( $K_{a_1} = 1.2 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a_2} = 6.1 \times 10^{-5}$ )

**เคอร์ฟ C** คือการไทเทรต 0.1000 F  $H_2SO_4$  ด้วย 0.1000 F NaOH  $H_2SO_4$  เป็นกรดแก่ซึ่งการแตกตัวครั้งแรกจะเกิดขึ้นทั้งหมด 100% และเนื่องจากค่า  $K_{a_2}$  ยังมีค่ามากอยู่ สามารถแตกตัวให้โปรตอนทำปฏิกิริยากับเบสได้ในขณะที่โปรตอนตัวแรกยังทำปฏิกิริยาไม่หมด จึงทำให้ไม่สามารถเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วช่วงแรกได้

**ตัวอย่างที่ 7.12** จงสร้างกราฟของการไทเทรต 25.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 F กรดมาเลอิกด้วย 0.1000 F โซเดียมไฮดรอกไซด์

**วิธีทำ** ที่จุดเริ่มต้น การคำนวณใช้วิธีการคำนวณคล้ายตัวอย่างที่ 6.26 หน้า 468 โดยคิดว่าการแตกตัวครั้งที่สองจะน้อยมาก เมื่อเทียบกับการแตกตัวครั้งที่หนึ่งให้ตัดทิ้งได้

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

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

เมื่อคำนวณหาค่า  $x = [H_3O^+]$  แล้วคำนวณหาค่า 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 6.136 หน้า 487 บทที่ 6

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

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

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

จะเห็นได้ว่า  $[H_3^+O]$  ไม่น้อยกว่า  $C_{H_2M}$  และ  $C_{NaHM}$  ดังนั้นในการคำนวณจะตัดค่า  $[H_3^+O]$  ที่ไม่ได้ ต้องใช้สมการที่ 6.134 หน้า 486 บทที่ 6

$$[HM^-] = 1.67 \times 10^{-2} + [H_3^+O]$$

$$[H_2M] = 6.67 \times 10^{-2} - [H_3^+O]$$

$$\frac{[H_3^+O](1.67 \times 10^{-2} + [H_3^+O])}{6.67 \times 10^{-2} - [H_3^+O]} = 1.2 \times 10^{-2} = K_{a_1}$$

$$[H_3^+O]^2 + 2.87 \times 10^{-2} [H_3^+O] - 8.00 \times 10^{-4} = 0$$

$$[H_3^+O] = 1.74 \times 10^{-2}$$

$$pH = 1.76$$

ทุก ๆ จุดก่อนถึงจุดสมมูลครั้งแรกจะใช้วิธีการคำนวณแบบเดียวกันนี้

จุดสมมูลจุดแรก (เมื่อเติม NaOH 25.00 ลบ.ซม.) ในสารละลายจะมีแต่เกลือ NaHM เกิดขึ้น ซึ่งทำให้สารละลายเป็นสารละลายแอมฟิโพรติก แสดงฤทธิ์ได้ทั้งเป็นกรดและเบสสามารถคำนวณ  $[H_3^+O]$  ได้เช่นเดียวกับสมการที่ 6.97 หน้า 461 บทที่ 6

$$[HM^-] = \frac{2.500 \times 0.1000}{50.00} = 5.00 \times 10^{-2}$$

$$[H_3^+O] = \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} C_{HM^-} + K_{a_1} K_w}{K_{a_1} + C_{HM^-}}}$$

$$= \sqrt{\frac{1.20 \times 10^{-2} \times 5.96 \times 10^{-7} \times 5.0 \times 10^{-2} + (1.20 \times 10^{-2} \times 5.96 \times 10^{-14})}{1.20 \times 10^{-2} + 5.0 \times 10^{-2}}}$$

$$= 7.60 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4.12$$

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

$$\begin{aligned}
 C_{\text{Na}_2\text{M}} &= \frac{(25.50 - 25.00) \times 0.1000}{50.50} \\
 &= \frac{0.050}{50.50} \\
 C_{\text{NaHM}} &= \frac{25.00 \times 0.1000 - (25.50 - 25.00) \times 0.1000}{50.50} \\
 &= \frac{2.45}{50.50} \\
 K_{a_2} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{M}^{2-}]}{[\text{HM}^-]} \\
 5.69 \times 10^{-7} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][0.050 / 50.50]}{[2.45 / 50.50]} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= 2.92 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

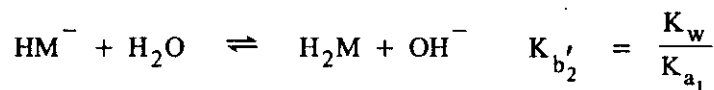
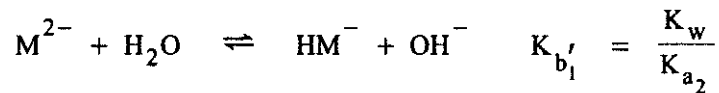
จะเห็นได้ว่าค่า  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  มีค่าน้อยกว่า  $C_{\text{Na}_2\text{M}}$  และ  $C_{\text{NaHM}}$  อยู่มาก แสดงว่าการคำนวณวิธีนี้ให้ผลถูกต้อง

นั่นคือ  $\text{pH} = 4.45$

จุดสมมูลครั้งที่ 2 (เมื่อเติม NaOH 50.00 ลบ.ซม.)

$$\begin{aligned}
 \therefore C_{\text{Na}_2\text{M}} &= \frac{25.00 \times 0.1000}{75} \\
 &= 0.0333
 \end{aligned}$$

$\text{M}^{2-}$  คือเกลือของกรดอ่อนที่สามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำให้ฤทธิ์เป็นเบส



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

$$K_{b1}' = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.96 \times 10^{-7}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HM}^-]}{[\text{M}^{2-}]}$$

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14.00 - (-\log 2.36 \times 10^{-5}) \\ &= 9.37 \end{aligned}$$

คำนวณ pH เมื่อเกินจุดสมมูลครั้งที่ 2 (เมื่อเติม NaOH 50.50 ลบ.ซม.)

การคำนวณ pH ให้คำนวณจากปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่เติมเกินจุดที่ทำปฏิกิริยา

พอดี

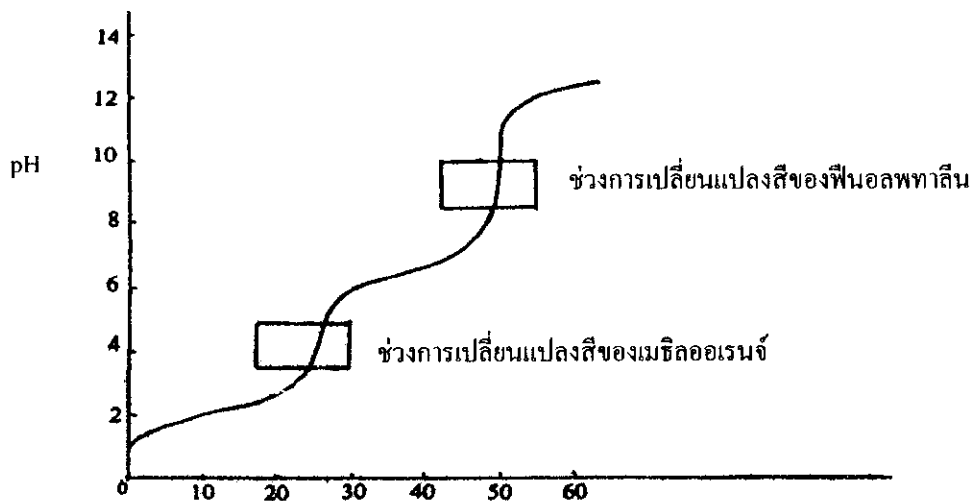
$$[\text{OH}^-] = \frac{50.50 \times 0.1000 - 25.00 \times 2 \times 0.1000}{75.50}$$

$$= 6.62 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 14 - [-\log (6.62 \times 10^{-4})]$$

$$= 10.82$$

การไทเทรตสามารถสร้างกราฟได้ดังแสดงในรูป 7.11 จะปรากฏจุดยุติ 2 จุด ในการไทเทรตถ้าจะให้เห็นจุดยุติแต่ละจุดจะต้องเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม โดยเลือกอินดิเคเตอร์ที่มีช่วง -pH ในการเปลี่ยนแปลงสีตรงกับช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วที่จุดสมมูล



รูปที่ 7.11 เคอร์ฟของการไทเทรต 25.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 F กรดมาเลอิก

**กิจกรรมที่ 7.6**

จงอธิบายว่าทำไมไทเทรชันเคอร์ฟของกรด  $H_3PO_4$  จึงมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วเพียง 2 ช่วง เท่านั้นแทนที่จะเป็น 3 ช่วง

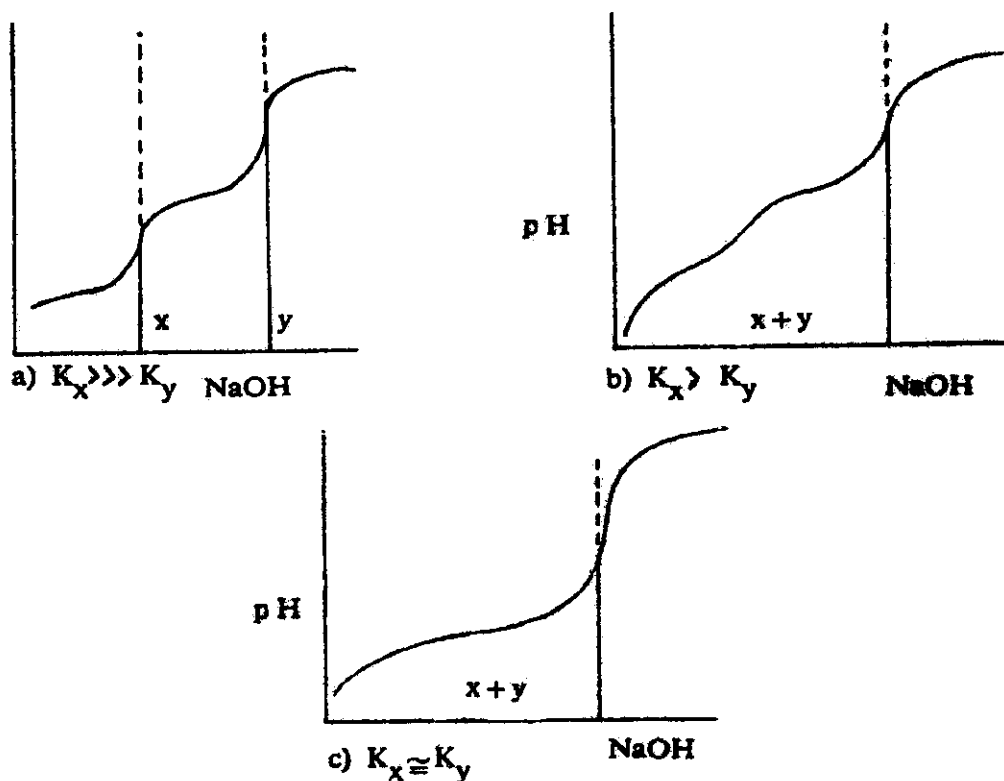
**2.5 การไทเทรตสารละลายผสมของกรดหรือเบส (Titration of a mixture acids or bases)**

การไทเทรตสารละลายผสมของกรด 2 ชนิดที่มีค่า  $K_a$  ต่างกันจะมีลักษณะของเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตเหมือนกับการไทเทรตกรดสองโปรตอน เช่น มีกรด 2 ชนิดผสมกันอยู่ คือ HX และ HY ถูกนำมาไทเทรตด้วยสารละลาย NaOH ถ้า HX เป็นกรดที่แรงกว่า HY พบว่าเบสส่วนแรกที่ได้เติมลงไปจะทำปฏิกิริยากับกรด HX ก่อน โดยที่ HY ยังไม่ถูกทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยาจะดำเนินไปเช่นนี้เรื่อย ๆ จนกระทั่ง HX ถูกทำปฏิกิริยาหมด เมื่อ HX หมดแล้ว HY จึงจะถูกทำปฏิกิริยาซึ่งอัตราส่วนระหว่างค่าคงที่ของการแตกตัวของ HX กับ HY จะต้องมีค่ามาก

(มากกว่า  $10^4$  เท่า) จึงจะเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 7.12 (a) ทั้งนี้ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด HY ต้องมีค่าไม่น้อยจนเกินไปด้วย

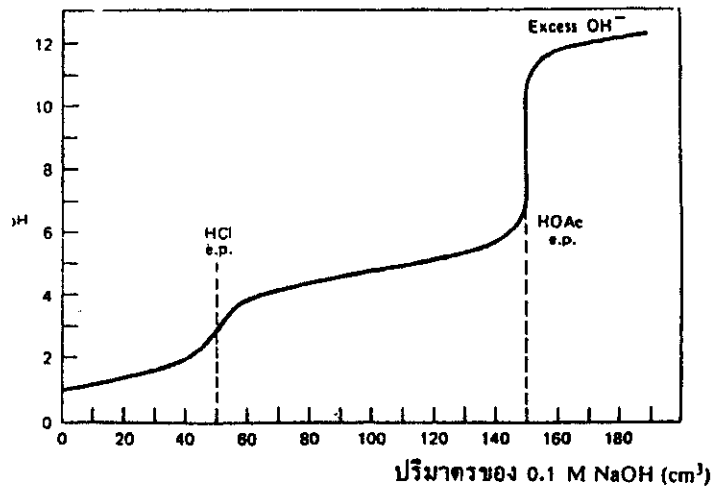
ถ้าค่าคงที่ของการแตกตัวของ HX มากกว่า HY เพียงเล็กน้อยจะพบว่า NaOH ที่เติมลงไปสามารถทำปฏิกิริยากับ HY ได้ในขณะที่ HX ยังไม่หมด เคอร์ฟที่ได้จะไม่ชัดเจน ไม่สามารถหาจุดสมมูลของกรด HX ได้ เมื่อมี HY ปนอยู่ด้วย ดังแสดงในรูป 7.12 (b) หาได้แต่จุดสมมูลของ  $HX + HY$

ถ้าค่าคงที่ของการแตกตัวของ HX ใกล้เคียงกัน HY มาก ช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็ว ของกรดทั้งสองจะไม่สามารถแยกออกจากกันได้ สามารถหาจุดสมมูลจุดที่สองได้เพียงอย่างเดียว ดังแสดงในรูปที่ 7.12 (c)



รูปที่ 7.12 การไทเทรตสารละลายผสมของกรด HX และ HY ด้วย NaOH

ตัวอย่างสารผสมของกรดเกลือซึ่งเป็นกรดแก่ นำมาผสมกับกรดแอซีติกซึ่งเป็นกรดอ่อน สามารถถูกไทเทรตเป็นขั้นได้ด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ ไฮโดรเจนไอออนที่ได้จากการแตกตัวของกรด HCl จะเป็นตัวทำให้ HOAc แตกตัวได้มากขึ้นตามหลักของอิทธิพลของไอออนในสารประกอบ ดังนั้นในขั้นแรกไฮโดรเจนไอออนจากกรดเกลือจะถูกไทเทรตก่อน เมื่อการไทเทรตกรดเกลือสมบูรณ์ pH ของสารละลายจะสูงขึ้นทำให้เกิดการแตกตัวของกรดแอซีติก และสามารถถูกไทเทรตต่อไปด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ รูปที่ 7.13 คือเคอร์ฟของการไทเทรตสารละลายผสมที่มี 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 เคอร์ฟจึงมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pH แคบ



รูปที่ 7.13 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 ลักษณะของเคอร์ฟจะคล้ายคลึงกับการไทเทรตกรดซัลฟิวริก

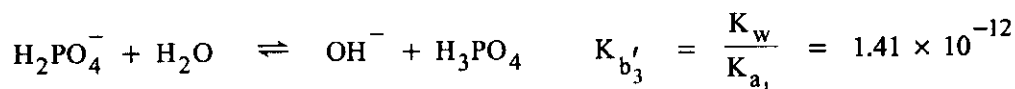
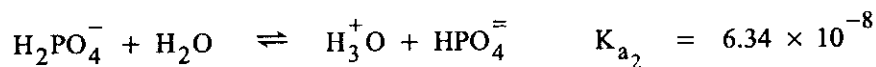
การไทเทรตสารละลายผสมของเบสก็เช่นเดียวกับกรด เช่น มีเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ผสมกับแอมโมเนีย หรือไฮดราซีน ( $N_2H_4$ ) ถูกนำมาไทเทรตกับกรดเกลือ (HCl) ลักษณะเคอร์ฟที่ได้จะคล้ายคลึงกับการไทเทรต  $HCl + HOAc$  ด้วย NaOH แต่จะกลับข้างกัน

สำหรับไฮดรอกไซด์ของแคลเซียมที่มีประจุมากกว่าหนึ่ง ยกเว้นไฮดรอกไซด์ของแอลคาไลน์เอิร์ท (เช่น Ca, Sr, Ba) โดยปกติจะเป็นเบสอ่อนที่ละลายน้ำยาก ดังนั้นการที่จะไทเทรตตะกอนไฮดรอกไซด์ด้วยกรดจึงทำได้ยาก เพราะว่าปฏิกิริยาจะถึงสมดุลได้ช้ามากเมื่อเติมไทเทรนต์ลงไป เราจึงไม่ทำการไทเทรตเบสที่ละลายน้ำยากด้วยกรด ถ้าต้องการวิเคราะห์หาปริมาณสามารถทำได้โดยวิธีการไทเทรตย้อนกลับ (back titration) คือเติมสารละลายมาตรฐานของกรดลงไปให้มากเกินพอ และทิ้งไว้ให้นานพอที่ทำให้ปฏิกิริยากันโดยสมบูรณ์ หลังจากนั้นจึงไทเทรตกรดที่มากเกินพอด้วยสารละลายมาตรฐานเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ วิธีการนี้ใช้ได้กับเบสทุกชนิดรวมทั้งพวกเบสอ่อนของสารอินทรีย์ที่มีไนโตรเจน (weak organic nitrogen base) เช่น อะนิลีน ( $C_6H_5NH_2$ ) และฟีนอลไฮดราซีน ( $C_6H_5NHNH_2$ )

## 2.6 การไทเทรตสารประกอบพวกแอมฟิโพรติก (Titration of amphiprotic substance)

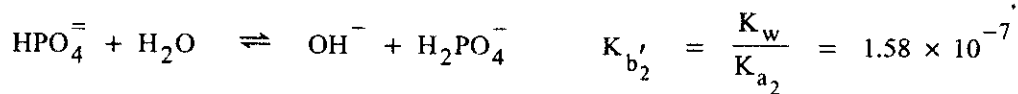
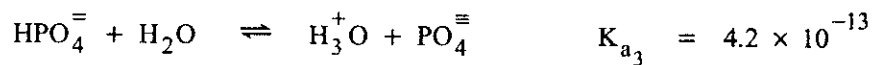
ดังที่กล่าวมาแล้ว สารประกอบพวกแอมฟิโพรติก หมายถึงสารที่แสดงฤทธิ์เป็นได้ทั้งกรดอ่อนและเบสอ่อน เมื่อละลายในสารละลายที่เหมาะสม สารละลายนี้อาจถูกไทเทรตได้ทั้งกรดและเบสแก่

ตัวอย่างเช่น  $NaH_2PO_4$



จะเห็นได้ว่า  $K_{b_3}$  มีค่าน้อยกว่า  $K_{a_2}$  อยู่มาก ดังนั้นสารละลายจะมีฤทธิ์เป็นกรด ซึ่งควรจะไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานของเบสแก่

เมื่อพิจารณาเกลือไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต



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

### กิจกรรมที่ 7.7

ก. กรดอ่อน  $\text{H}_2\text{A}$  ที่มีค่า  $K_{a_1} = 10^{-3}$  และ  $K_{a_2} = 10^{-7}$  เข้มข้น 0.100 F เมื่อไทเทรตกับ 0.200 F NaOH จะมีลักษณะไทเทรชันเคอร์ฟอย่างไร

ข. สารละลาย  $\text{NaHCO}_3$  ควรถูกไทเทรตด้วยกรด HCl หรือเบส NaOH เพราะเหตุใด จงอธิบาย

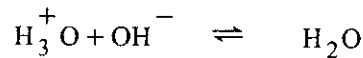
## แบบทดสอบหลังเรียน บทที่ 7

ให้นักศึกษาตอบคำถามต่อไปนี้โดยละเอียด


1. Aqueous solution และ Non – aqueous solution คืออะไร
2. สมการที่เขียนแสดงการไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่ เขียนอย่างไร และค่าคงที่ของสมดุลการไทเทรตมีค่าเท่ากับเท่าไร
3. เคอร์ฟของการไทเทรต (titration curve) สร้างได้อย่างไร
4. สิ่งที่มีผลต่อลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรต ได้แก่อะไรบ้าง
5. การเพิ่มความแรงของกรดอ่อนมากๆ ทำได้อย่างไร
6. การเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วที่จุดสมมูล ควรมีค่า  $\Delta$  pH เท่าไร จึงจะทำให้การสังเกตสีของอินดิเคเตอร์ที่จุดยุติชัดเจน
7. pH – range คืออะไร
8. acid – form ของ phenolphthalein มีสี.....  
base – form ของ phenolphthalein มีสี.....
9. Titration error เกิดขึ้นได้อย่างไร
10. จงทำนายลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรต กรด  $H_2SO_4$  และ  $H_3PO_4$  ด้วย NaOH
11. จุดกึ่งกลางของการไทเทรต กรดอ่อนด้วยเบสแก่ มีค่า pH เท่ากับเท่าไร
12. การไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่ ช่วงการไทเทรตก่อนถึงจุดสมมูล สภาพของสารละลายเป็นอย่างไร
13. จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.100 M HCl 50 ลบ.ซม. เมื่อเติมไทแทรนด์ 0.100 M NaOH ไปเท่ากับ
  - a) 0.00 ลบ.ซม.
  - b) 10.00 ลบ.ซม.
  - c) 50.00 ลบ.ซม.
  - d) 50.01 ลบ.ซม.

## เฉลยแบบทดสอบ

1. aqueous solution คือ สารละลายที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย  
non – aqueous solution คือ สารละลายที่ใช้ตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ เช่น แอลกอฮอล์ กรด  
แอสซิติค
2. สมการที่เขียนแทนการไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่คือ



$$K_t = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}$$

3. โดยการพลอตกราฟระหว่าง pH ที่คำนวณได้กับปริมาตรของไทเทรนต์ที่เติมลงไป ลักษณะกราฟจะเป็นรูป  ดังแสดงในรูปที่ 7.1 หน้า 540
4. ค่า  $K_a$ ,  $K_b$  หรือ  $K_t$  และความเข้มข้น
5. ละลายกรดอ่อนนั้นในตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ ที่มีคุณสมบัติเป็นตัวรับโปรตอนที่ดี จะทำให้กรดอ่อนนั้นมีความแรงมากขึ้น
6.  $\Delta \text{pH} = 2$
7. pH – range คือช่วงที่อินดิเคเตอร์เปลี่ยนสีจากสีของกรด (acid form) ไปเป็นสีของเบส (base form) ซึ่งมีอัตราส่วนของสีทั้งสอง คือ

$$[\text{HIn}]/[\text{In}] = \frac{1}{10} - \frac{10}{1} \quad \text{นั่นคือ } \text{pH} - \text{range} = \text{p}K_I \pm 1$$

8. ไม่มีสี  
สีแดง
9. เกิดขึ้นเนื่องจากเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่มี pH – range ไม่ตรงกับช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วที่จุดสมมูล
10. ดูรายละเอียดในหน้า 587
11.  $\text{pH} = \text{p}K_a$
12. บัฟเฟอร์
13. ดูคำตอบในตัวอย่างที่ 7.3 หน้า 558

## แบบฝึกหัด

1. จงคำนวณหา pH ของสารละลายอินดิเคเตอร์ฟีนอลเรด ( $pK_1 = 7.8$ ) เมื่อมีเปอร์เซ็นต์ของอินดิเคเตอร์ในรูปของเบสดังนี้ 1, 10, 25, 50, 75, 90 และ 99
2.  $pK_1$  ของเมธิลเรดมีค่าเท่ากับ 5.0 จงคำนวณหาอัตราส่วนของสีกรดและสีเบสของอินดิเคเตอร์นี้ เมื่อสารละลายมี pH เท่ากับ 3.0, 4.0, 5.5, 6.0, 6.5 และ 7.0
3. จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่จุดต่างๆ ของการไทเทรต 25.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 N กรดด้วย 0.1000 N เบส 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)
4. 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 มิลลิโมล ของ  $Na_2CO_3$  + 40 ลบ.ซม. ของ  $H_2O$  + 60 ลบ.ซม. 0.10 M HCl  
d) 40 ลบ.ซม. ของ 0.20 M  $H_2CO_3$  + 20 ลบ.ซม. ของ 0.80 M NaOH  
e) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $Na_3PO_4$  + 50 ลบ.ซม. ของ 0.30 M HCl  
f) 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $NaH_2PO_4$  + 50 ลบ.ซม. ของ 0.080 M NaOH

5. a) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N HClO<sub>4</sub> ด้วย 0.100 N C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa ซึ่งสารทั้งสองละลายในตัวทำละลายเอทานอลที่แห้ง สมมุติว่าทั้งกรดและเบสแตกตัวได้หมดในตัวทำละลาย คำนวณ pH ( $-\log [C_2H_5OH_2^+]$ ) หลังจากไทเทรต 0.00, 12.5, 24.0, 24.9, 25.0, 25.1, 26.0 และ 30.0 ลบ.ซม. ของเบส
- b) เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลง pH จาก 24.9 ถึง 25.1 ลบ.ซม. ของการไทเทรตข้อ (a) กับการไทเทรตโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายและใช้เบส NaOH
6. จากโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 5 เปลี่ยนตัวทำละลายเป็นเมทานอล (CH<sub>3</sub>OH) และใช้เบส NaOCH<sub>3</sub>
7. จงคำนวณ pH ของสารละลายกรดแอสติก (acetic acid) ในตัวทำละลายของน้ำ และในเมทานอล ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดแอสติกใน CH<sub>3</sub>OH =  $3.0 \times 10^{-10}$
- a) 0.200 F acetic acid
- b) 0.200 F acetic acid และ 0.100 F sodium acetate
- c) 0.200 F sodium acetate

ตอบ	pH ในน้ำ	pH ใน ethanol
a)	2.73	5.11
b)	4.46	9.22
c)	9.53	12.76

8. จงคำนวณ pH ของสารละลายต่อไปนี้ในน้ำและในเอทานอลที่แห้ง ( $pH = -\log [C_2H_5OH_2^+]$ )  $K'_b$  ของอะนิลีน ในเอทานอล =  $4.0 \times 10^{-14}$
- a) 0.0100 F C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>
- b) 0.0100 F C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> และ 0.0200 F C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>
- c) 0.0100 F C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

9. จงคำนวณหา pH ที่จุดเมื่อทำการไทเทรต 0.01 M กรดแอสซิติค ( $K_a = 4.8 \times 10^{-11}$ ) ใน 100% เอทานอล ( $K_s = 3 \times 10^{-20}$ ) ด้วยโซเดียมเฮรอกไซด์ได้ 0, 1, 50, 90, 99, 100 และ 101% และจงอธิบายว่า Neutral red สามารถใช้เป็นอินดิเคเตอร์ของการไทเทรตนี้ได้หรือไม่ (ดูตารางที่ 7.3)

ตอบ 6.15, 8.32, 11.27, 12.31, 13.90, 15.48

10. กำหนดให้  $K_s$  ของเอทานอลมีค่าเท่ากับ  $3 \times 10^{-20}$  จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อทำการไทเทรตได้ 0, 50, 90, 99, 99.9, 100, 100.1 และ 101% ของการไทเทรต 0.01 M โซเดียมเฮรอกไซด์ด้วย  $10^{-3}$  M  $\text{HClO}_4$

ตอบ 3.0, 3.32, 4.03, 5.04, 6.04, 9.76, 13.48, 14.48

11. สารละลายโซเดียมเฮรอกไซด์ ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ) ละลายในเอทานอลที่แห้งเข้มข้น 0.1000 F ใช้ไทเทรตสารละลาย 0.100 F ของอะนิลีนียมคลอไรด์ในเอทานอล ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ ) จำนวน 50.0 ลบ.ซม.

a) จงสร้างกราฟของการไทเทรตโดยการคำนวณ pH ( $-\log[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]$ ) เมื่อเติม 0.0, 10.0, 25.0, 40.0, 49.0, 49.9, 50.0, 50.1, 51.0 และ 60.0 ลบ.ซม. ของเบส ( $K'_b$  ของอะนิลีนในเอทานอล =  $4.0 \times 10^{-14}$ )

b) เปรียบเทียบข้อมูลของ a) กับการไทเทรตในสารละลายของน้ำโดยไทเทรต 0.1000 F อะนิลีนียมคลอไรด์ด้วย 0.100 F NaOH

12. 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.250 M กรดแอสซิติค 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

13. 40.0 ลบ.ชม. ของ 0.1500 N แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ถูกนำมาไทเทรตกับ 0.1200 N HCl จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อเติม HCl ลงไป

- a) 0.0 ลบ.ชม.                      b) 10.0 ลบ.ชม.                      c) 24.0 ลบ.ชม.  
d) 49.0 ลบ.ชม.                      e) 50.0 ลบ.ชม.                      f) 52.0 ลบ.ชม.

ตอบ a) 11.11 b) 9.85 c) 9.28 d) 7.56 e) 5.21 f) 2.58

14. จงคำนวณหาค่า  $K_a$  ของกรดอ่อนหรือ  $K_b$  ของเบสอ่อน จากข้อมูลที่ให้ดังต่อไปนี้

- a) สารละลายของกรดอ่อนที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับเบส 40.0 ลบ.ชม. ที่จุดสมมูลแต่ถ้าใช้เบส 30.0 ลบ.ชม. สารละลายจะมี pH = 4.70  
b) pH ของสารละลายเป็น 5.15 เมื่อไทเทรตได้ 30%  
c) สารละลายกรดเข้มข้น 0.100 N ถูกไทเทรตด้วย 0.100 N NaOH ที่จุดสมมูลมี pH เท่ากับ 9.55  
d) สารละลายเบสอ่อนมี pH 8.20 เมื่อเติมกรดลงไป 22.0 ลบ.ชม. แต่ถ้าจะให้ถึงจุดสมมูล ต้องเติมกรด 33.0 ลบ.ชม.  
e) pH ของสารละลายเป็น 11.30 เมื่อไทเทรตได้ 20.0%  
f) เบสอ่อน MOH ถูกไทเทรตด้วย HCl ที่จุดสมมูล  $[M^+] = 0.500$  และสารละลายมี pH = 4.00

15. จากการไทเทรตต่อไปนี้ จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อไทเทรตไปได้ 0, 10, 50, 90, 95, 99, 100, 101, 105 และ 110 เปอร์เซ็นต์ และสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตโดยการพลอต ระหว่าง pH กับเปอร์เซ็นต์ของไทแทรนด์ที่เติม

สารละลายที่ถูกไทเทรต	ไทแทรนด์
a) 50.0 ลบ.ชม. ของ 0.0100 N HCl	0.0100 N NaOH
b) 50.0 ลบ.ชม. ของ 0.001000 N HCl	0.00100 N NaOH
c) 40.0 ลบ.ชม. ของ 0.0500 N NaOH	0.0500 N $H_2SO_4$
d) 100.0 ลบ.ชม. ของ 0.0100 N NaOH	0.100 N HCl
e) 50.0 ลบ.ชม. ของ 0.200 N $HC_2H_3O_2$	0.200 N NaOH
f) 50.0 ลบ.ชม. ของ 0.0200 N $HC_2H_3O_2$	0.0200 N NaOH
g) 200 ลบ.ชม. ของ 0.250 N $NH_4OH (NH_3)$	0.250 N HCl



สารละลายที่ถูกไทเทรต

ไทเทรนต์

h) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.500 N $\text{NH}_2\text{OH}$	0.500 N HCl
i) 100 ลบ.ซม. ของ 0.100 N $\text{HBO}_2$	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 N $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$	0.0200 N NaOH
l) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 N $\text{NaBO}_2$	0.400 N HCl

16. สารละลายผสมของ HCl กับ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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

17. ไทเทรตสารละลายกรดอ่อน HA ( $K_a = 1.0 \times 10^{-6}$ ) จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ปรากฏว่าต้อง

ใช้เบส NaOH จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย เพื่อให้ถึงจุดยุติที่ใช้ฟีนอลฟทาลินเป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งมี pH ที่จุดยุติเท่ากับ 9.00 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของกรดอ่อน HA

18. สารตัวอย่างประกอบด้วย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{NaHCO}_3$  หนัก 0.500 กรัมเมื่อละลายในน้ำ 50.0 ลบ.ซม. จะทำให้สารละลายมี pH = 9.70 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ในสารตัวอย่าง

19. สารละลายที่ให้ต่อไปนี้ถูกนำมาไทเทรตกับ NaOH หรือ HCl ตามความเหมาะสม โดยที่ NaOH และ HCl ที่ใช้มีความเข้มข้นเท่ากับของสารละลายที่ให้มา จงคำนวณหา pH ของสารละลาย เมื่อทำการไทเทรตที่จุดต่าง ๆ คือ

(1) จุดเริ่มต้น, (2) จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งแรก, (3) จุดสมมูลครั้งแรก, (4) จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 2, (5) จุดสมมูลครั้งที่ 2

- 0.0300 M oxalic acid
- 0.200 M tartaric acid
- 0.0600 M sulfurous acid
- 0.333 M phthalic acid
- 0.0500 M hydrosulfuric acid ( $\text{H}_2\text{S}$ )

f) 0.15 M phosphoric acid (คำนวณ 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  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (คำนวณ pH ที่จุดกึ่งกลางและจุดสมมูลครั้งที่ 3 ด้วย)

20. 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)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

HCl

b) ethylenediamine

HCl

c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$

NaOH

d)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

NaOH

21. 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.100 M NaOH จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อเติมไทเทรนต์ลงไปจำนวน

a) 0.0

b) 10.0

c) 25.0

d) 50.0

e) 65.00

f) 75.00

g) 100.0

h) 110.00

จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตจากข้อมูลที่คำนวณได้ และเลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่ใช้ในการไทเทรตที่จุดสมมูลจุดแรกและจุดที่ 2

22. จงพิสูจน์สูตรที่ใช้ในการคำนวณหา pH ของสารละลายที่จุดสมมูลจุดแรกของการไทเทรตสารละลายผสมของกรดอ่อน 2 ชนิด (HA และ HB) กรด HA เป็นกรดที่แรงกว่ามีค่าสมมูลของการแตกตัวเป็น  $K_{a_1}$  และความเข้มข้น  $C_1$ ; กรด HB เป็นกรดที่อ่อนกว่ามีค่าสมมูลของการแตกตัวเป็น  $K_{a_2}$  และความเข้มข้นเป็น  $C_2$  จะได้

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

23. จงคำนวณหา pH ที่จุดสมมูลของการไทเทรตต่อไปนี้
- a) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pK}_a = 4.76$ ) ด้วย 0.100 M NaOH
  - b) 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 M  $\text{NH}_3$  ( $\text{pK}_b = 4.74$ ) ด้วย 0.250 M HCl
  - c) 30.0 ลบ.ซม. ของ 0.50 M  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pK}_a = 2.85$ ) ด้วย 0.150 M NaOH
  - d) 50.0 ลบ.ซม. ของ  $2.50 \times 10^{-3}$  M HOCl ( $\text{pK}_a = 7.55$ ) ด้วย 0.100 M NaOH
24. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรต (% titration error) ของการไทเทรตในข้อ 23 เมื่อสังเกตจุดยุติที่
- a)  $\text{pH} = 4.50$
  - b)  $\text{pH} = 7.00$
  - c)  $\text{pH} = 8.50$

