

# บทที่ 8

ทฤษฎีของการไทเทรตแบบ

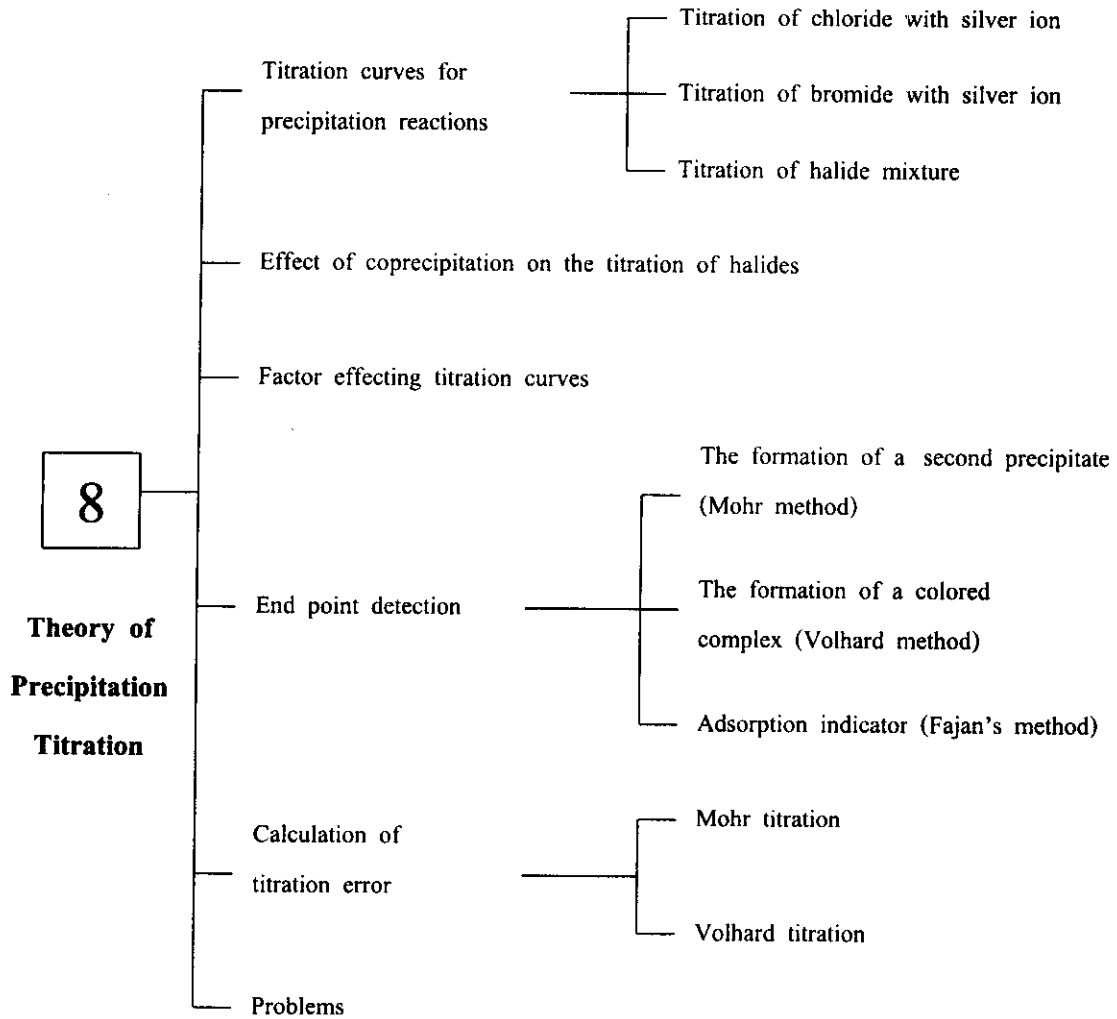
ตกตะกอน

**Theory of Precipitation**

**Titration**



# เค้าโครงเรื่อง





## สาระสำคัญ

ปฏิกิริยาที่เกิดตะกอนที่มีการละลายต่ำสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ โดยวิธีการไทเทรตได้ เมื่อสามารถหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยานั้น ๆ ได้ การไทเทรตแบบตกตะกอนใช้ได้กับการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุไม่กี่ธาตุ ด้วยเหตุผลดังนี้

1. เลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้ มีตะกอนอีกหลายชนิดที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ โดยการไทเทรต แต่ไม่สามารถทำได้เพราะหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้

2. ในการไทเทรตสารละลายที่เจือจางพบว่าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาช้ามากจนไม่เหมาะสมในการไทเทรต

3. ในการไทเทรตทุกชนิดที่บริเวณใกล้ถึงจุดสมมูล ไอออนที่ถูกไทเทรตจะมีความเข้มข้นน้อยมากทำให้ตกตะกอนได้ช้าจนเป็นเหตุให้ผลที่ได้มีความผิดพลาด

4. บางปฏิกิริยาอาจเกิดการตกตะกอนร่วม (coprecipitation) ทำให้ส่วนประกอบของตะกอนไม่แน่นอน เป็นเหตุให้ทำการคำนวณผลไม่ได้

จากเหตุผลที่กล่าวมาจึงพบว่า มีตะกอนหลายชนิดสามารถวิเคราะห์หาปริมาณโดยน้ำหนัก แต่ไม่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีการไทเทรตได้ เช่น สังกะสี, นิกเกิล, โคบอลต์, แมงกานีส, อะลูมิเนียม, เหล็ก, โครเมียม, ตะกั่ว, ทองแดง, บิสมัท และแคดเมียม ไอออนเหล่านี้สามารถตกตะกอนกับไฮดรอกไซด์ไอออนได้ตะกอนที่ละลายน้ำยาก ดังนั้นน่าจะทำการวิเคราะห์โดยทำการไทเทรตสารละลายของไอออนเหล่านี้ ด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ แต่ปรากฏว่าทำไม่ได้เพราะโลหะไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถดูดซับไฮดรอกไซด์ไอออนไว้ที่ผิวของมันทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่เป็นสัดส่วนที่แน่นอน

การวิเคราะห์โดยการไทเทรตแบบตกตะกอนนี้ใช้ได้กับตะกอนของเกลือเงิน เช่น ตะกอนเงินเฮไลด์ และไฮโอไซยานด์ เพราะสามารถหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ และมีวิธีการแก้ไขข้อผิดพลาดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในการไทเทรตดังที่จะได้กล่าวรายละเอียดต่อไป

## วัตถุประสงค์

เมื่อศึกษาบทเรียนนี้จบแล้วควรทราบ

1. การไทเทรตแบบตกตะกอนสามารถใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนประเภทใด
2. วิธีการคำนวณเพื่อสร้างไทเทรตชันเคอร์ฟของการไทเทรตแบบตกตะกอน
3. องค์ประกอบที่มีผลต่อเคอร์ฟของการไทเทรต
4. การไทเทรตสารละลายผสมสามารถทำได้เพราะเหตุใด และมีวิธีการคำนวณที่ใช้หาปริมาณไอออนต่าง ๆ ในสารละลายอย่างไร
5. การหาจุดยุติสำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอนทำได้กี่วิธีแต่ละวิธีมีหลักการอย่างไร
6. การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรตทำได้อย่างไร

## แบบทดสอบก่อนเรียน บทที่ 8

1. ไอออนใดที่นิยมวิเคราะห์หาปริมาณ โดยวิธีการไทเทรตแบบตกตะกอน  
.....  
.....
2.  $pAg$  และ  $pCl$  มีความหมายอย่างไร  
.....  
.....
3. ที่จุดสมมูลของการไทเทรตค่า  $pAg$  และ  $pCl$  จะมีค่าเท่ากับเท่าไร  
.....  
.....
4. ลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรตขึ้นอยู่กับอะไร  
.....  
.....
5. ทำไมสารละลายผสมของ  $I^- + Cl^-$  จึงสามารถถูกไทเทรต หาปริมาณแต่ละไอออนได้ และไอออนใดควรถูกไทเทรตก่อนเมื่อใช้  $Ag^+$  เป็นไทแทรนด์  
.....  
.....
6. ความผิดพลาดของการไทเทรตที่เป็นลบ (negative error) และที่เป็นบวก (positive error) มีความหมายอย่างไร  
.....  
.....
7. การหาจุดยุติโดยวิธีการไทเทรตแบบตกตะกอนมีกี่วิธี อะไรบ้าง  
.....  
.....

8. ทำไมไอออนของสังกะสี นิกเกิล เหล็ก อะลูมิเนียม จึงไม่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณ โดยการไทเทรตกับไฮดรอกไซด์ไอออนได้

.....  
.....

9. สารตัวอย่าง NaCl หนัก 0.5850 กรัม นำมาละลายเป็นสารละลาย 100 ลบ.ซม. ด้วยน้ำบริสุทธิ์ นำ 25 ลบ.ซม. ของสารละลายตัวอย่างนี้มาไทเทรตพอดีกับ 0.1200 N  $\text{AgNO}_3$  จำนวน 18.50 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์คลอไรด์ในสารตัวอย่าง

.....  
.....



# ทฤษฎีของการไทเทรตแบบตกตะกอน

## Theory of Precipitation Titration

### 1. เคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการตกตะกอน

(Titration curves for precipitation reactions)

การตกตะกอนเฮไลด์ด้วยเงินไนเตรตจะเป็นวิธีการที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในวิธีการไทเทรตแบบตกตะกอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์

การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการตกตะกอนมีวิธีการสร้างแบบเดียวกับการไทเทรตกรด-เบส โดยใช้ปริมาตรของไทเทรนต์ ( $\text{Ag}^+$ ) เป็นแกน x และ p-function<sup>(1)</sup> ของ  $[\text{Ag}^+]$  หรือ  $[\text{X}^-]$ <sup>(2)</sup> (pAg หรือ pX) เป็นแกน y จากเคอร์ฟที่สร้างได้ สามารถใช้ศึกษาถึงคุณสมบัติของอินดิเคเตอร์ที่ต้องใช้สำหรับการไทเทรตนั้น และถ้าใช้วิธีการของโพเทนชิโอเมตริกสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตจะสามารถหาจุดสมมูลของการไทเทรตได้

#### 1.1 การไทเทรตคลอไรด์ด้วยเงินไอออน

(Titration of chloride with silver ion)

เมื่อมีสารละลาย 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F NaCl ถูกนำมาไทเทรตกับ 0.100 F  $\text{AgNO}_3$  สามารถสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต โดยการคำนวณหา pAg หรือ pCl ณ จุดต่างๆ ที่ทำการไทเทรตด้วย  $\text{Ag}^+$  ดังนี้

กำหนดให้  $K_{sp}$  ของ  $\text{AgCl} = 1.82 \times 10^{-10}$  ที่  $25^\circ\text{C}$

ที่จุดเริ่มต้น เมื่อยังไม่เติม  $\text{AgNO}_3$  ในสารละลายมีแต่สารละลายของ NaCl เข้มข้น 0.100 F

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

(1) p-function ของไอออน [M] หมายถึง  $-\log [M]$  เขียนสัญลักษณ์เป็น pM

(2)  $\text{X}^-$  ใช้แทนพวกเฮไลด์ไอออน เช่น  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  เป็นต้น

$$pCl = 1$$

ณ จุดนี้ไม่มี  $Ag^+$  อยู่ในสารละลาย จึงไม่สามารถคำนวณ  $pAg$  ได้  
**ที่ก่อนถึงจุดสมมูล**

ณ บริเวณนี้จะมีการเติมไทแทนต์  $Ag^+$  ได้หลายจุด ทุก ๆ จุดจะมีวิธีการคำนวณเพื่อหา  $pAg$  และ  $pCl$  เหมือนกัน แต่ ณ บริเวณใกล้ ๆ จุดสมมูลจะมีวิธีการคำนวณที่ต่างออกไปเล็กน้อย ดังที่จะยกตัวอย่างคือ

เมื่อเติม  $AgNO_3 = 10.00$  ลบ.ซม.

คลอไรด์จะมีเหลืออยู่ในสารละลายเพราะเติม  $Ag^+$  ไม่ถึงจุดสมมูลคลอไรด์ที่มีอยู่ในสารละลายทั้งหมดจะมีค่าเท่ากับคลอไรด์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาไปกับ  $Ag^+$  รวมกับคลอไรด์ที่เกิดจากการแตกตัวของตะกอน  $AgCl$  ที่เกิดขึ้น ซึ่งคลอไรด์ส่วนหลังนี้จะมีค่าเท่ากับ  $[Ag^+]$  ที่มีอยู่ในสารละลาย

$$[Cl^-] = \frac{50.00 \times 0.100 - 10.00 \times 0.100}{60.00} + [Ag^+] \quad \dots\dots\dots(8.1)$$

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

$$\therefore [Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} \quad \dots\dots\dots(8.2)$$

$$[Cl^-] = \frac{4.00}{60.00} + \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} \quad \dots\dots\dots(8.3)$$

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

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

$$pCl = -\log [6.7 \times 10^{-2}] = 1.17$$

แทนค่า  $[Cl^-]$  ลงใน (8.2)

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

$$pAg = -\log[2.7 \times 10^{-9}] = 8.57$$

เมื่อเติม  $AgNO_3 = 49.95$  ลบ.ชม.

ในบริเวณที่ใกล้ถึงจุดสมมูลจะตัด  $[Ag^+]$  ที่ไม่ได้

$$\begin{aligned} \therefore [Cl^-] &= \frac{50.00 \times 0.100 - 49.95 \times 0.100}{99.95} + [Ag^+] \dots\dots\dots(8.4) \\ &= 5.0 \times 10^{-5} + \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} \end{aligned}$$

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

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

$$pCl = 4.27$$

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

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

$$pAg = 5.47$$

ที่จุดสมมูล ซึ่งมีเพียงจุดเดียวคือ เมื่อเติม  $AgNO_3 = 50.00$  ลบ.ชม. ในสารละลายมีแต่สารประกอบ  $AgCl$  เท่านั้น



$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] \dots\dots\dots(8.6)$$

ที่จุดสมมูล  $[Ag^+] = [Cl^-] \dots\dots\dots(8.7)$

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

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

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

$$pAg = pCl = 4.48$$

### ที่เกินจุดสมมูล

บริเวณที่เกินจุดสมมูลจะมีการเติมไทเทรนต์  $[Ag^+]$  อยู่หลายจุด แต่ละจุดจะมีวิธีการคำนวณแบบเดียวกัน ดังตัวอย่าง

เมื่อเติม  $AgNO_3 = 52.50$  ลบ.ซม.

ในสารละลายจะมี  $[Ag^+]$  มากเกินพอและ  $[Ag^+]$  ยังได้มาจากการแตกตัวของตะกอน  $AgCl$  ด้วยซึ่งเท่ากับคลอไรด์ ในสารละลายนั่นเอง แต่ส่วนนี้จะน้อยกว่าส่วนแรกอยู่มาก

$$[Ag^+] = \frac{52.50 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.1000}{102.50} + [Cl^-] \dots \dots \dots (8.8)$$

$[Cl^-]$  น้อยมากสามารถตัดทิ้งได้

$$[Ag^+] = \frac{0.25}{102.50} = 2.4 \times 10^{-3}$$

$$\therefore pAg = 2.62$$

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

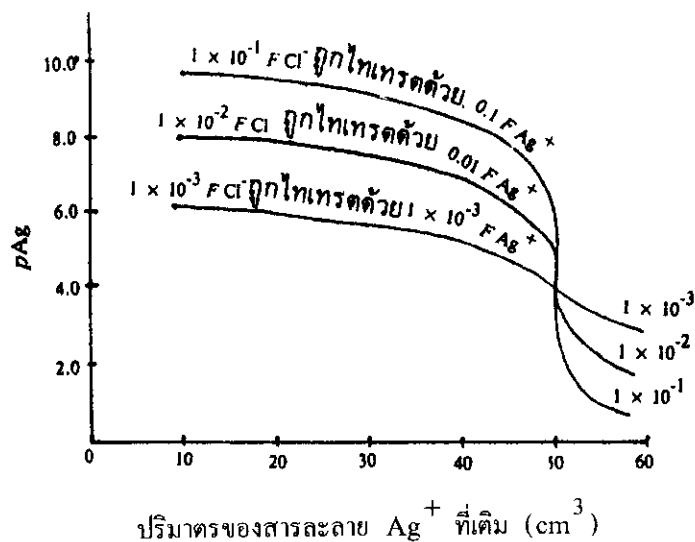
$$= 7.6 \times 10^{-8}$$

$$pCl = 7.12$$

โดยวิธีการคำนวณตามตัวอย่างที่กล่าวมาหลาย ๆ จุดจะได้ผลดังตารางที่ 8.1 และเมื่อนำไปสร้างกราฟจะได้ดังแสดงในรูปที่ 8.1

ตารางที่ 8.1 p - function ของการไทเทรต  $\text{Cl}^-$  ด้วย  $[\text{Ag}^+]$

| ปริมาตร $\text{AgNO}_3$ ( $\text{cm}^3$ ) | 50.0 ( $\text{cm}^3$ ) ของ 0.1 F $\text{Cl}^-$ ถูกไทเทรตด้วย 0.1 F $\text{AgNO}_3$ |      | 50.0 ( $\text{cm}^3$ ) ของ 0.01 F $\text{Cl}^-$ ถูกไทเทรตด้วย 0.01 F $\text{AgNO}_3$ |      | 50.0 ( $\text{cm}^3$ ) ของ 0.001 F $\text{Cl}^-$ ถูกไทเทรตด้วย 0.001 F $\text{AgNO}_3$ |      |
|---|--|------|--|------|--|------|
|   | pAg  | pCl  | pAg  | pCl  | pAg  | pCl  |
| 0   | —  | 1.00 | —  | 2.00 | —  | 3.00 |
| 10  | 8.57   | 1.17 | 7.57   | 2.17 | 6.57   | 3.17 |
| 20  | 8.37   | 1.37 | 7.37   | 2.37 | 6.37   | 3.37 |
| 30  | 8.14   | 1.60 | 7.14   | 2.60 | 6.14   | 3.60 |
| 40  | 7.79   | 1.95 | 6.79   | 2.95 | 5.79   | 3.95 |
| 45  | 7.46   | 2.28 | 6.46   | 3.28 | 5.50   | 4.24 |
| 47.5                                      | 7.15   | 2.59 | 6.15   | 3.50 | 5.27   | 4.47 |
| 49.0                                      | 6.76   | 2.98 | 5.78   | 3.96 | 5.05   | 4.69 |
| 49.9                                      | 5.74   | 4.00 | 5.05   | 4.69 | 4.88   | 4.86 |
| 50.0                                      | 4.87   | 4.87 | 4.87   | 4.87 | 4.87   | 4.87 |
| 50.1                                      | 4.00   | 5.74 | 4.69   | 5.05 | 4.86   | 4.88 |
| 51  | 3.00   | 6.78 | 4.20   | 5.54 | 4.64   | 5.10 |
| 52.5                                      | 2.62   | 7.12 | 3.62   | 6.12 | 4.48   | 5.26 |
| 55.0                                      | 2.32   | 7.42 | 3.32   | 6.42 | 4.20   | 5.54 |



รูปที่ 8.1 เฮอร์ฟตามทฤษฎีของการไทเทรต  $\text{Cl}^-$  ด้วย  $\text{Ag}^+$  ที่ความเข้มข้นต่างๆ

## 1.2 การไทเทรตโบรไมด์ด้วยเงินไอออน

(Titration of bromide with silver ion)

ให้พิจารณาการสร้างกราฟของการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.00500 F NaBr

ด้วย 0.01000 F AgNO<sub>3</sub>  $K_{sp}AgBr = 5.2 \times 10^{-13}$

ที่จุดเริ่มต้น  $[Br^-] = 0.00500 \text{ F}$

$$\therefore pBr = -\log 0.00500$$

$$= 2.30$$

pAg ไม่สามารถคำนวณค่าได้เพราะว่าในขณะที่เริ่มต้นยังไม่มีการเติมสารละลาย AgNO<sub>3</sub> ลงไป  
ที่ก่อนถึงจุดสมมูล ตัวอย่างเช่น

เมื่อเติม AgNO<sub>3</sub> = 5.00 ลบ.ซม.

$$[Br^-] = \frac{50.00 \times 0.00500 - 5.00 \times 0.01000}{50.00 + 5.00} + [Ag^+] \dots \dots \dots (8.9)$$

$[Ag^+]$  น้อยมากตัดทิ้งได้

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

$$\therefore pBr = 2.44$$

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

$$pAg + pBr = pK_{sp}$$

$$pAg = pK_{sp} - pBr$$

$$= 12.28 - 2.44 = 9.84$$

ที่จุดสมมูล

เมื่อเติม AgNO<sub>3</sub> = 25.00 ลบ.ซม.

$$[Ag^+] = [Br^-]$$

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

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

$$pAg = pBr = 6.14$$

**ที่เกินจุดสมมูล**

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

$$[\text{Ag}^+] = \frac{25.10 \times 0.0100 - 50.00 \times 0.00500}{75.10} + [\text{Br}^-] \dots\dots(8.10)$$

$[\text{Br}^-]$  น้อยมากตัดทิ้งได้

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

$$\text{pAg} = 4.88$$

$$\text{pBr} = 12.28 - 4.88 = 7.40$$

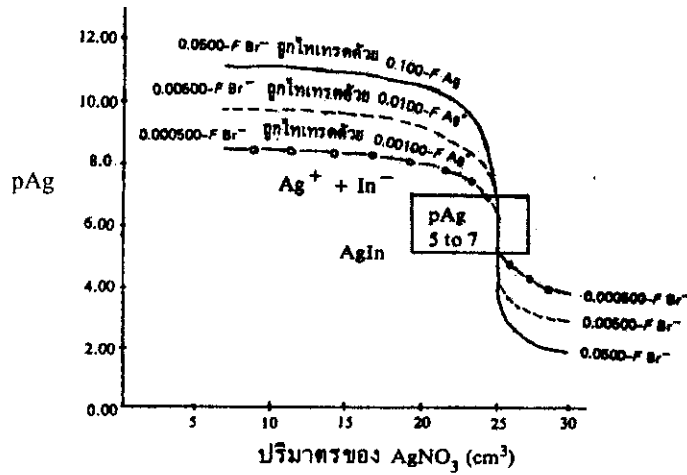
โดยวิธีการคำนวณดังกล่าวข้างต้นจะได้ข้อมูลที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนของไทเทรนต์กับ pAg หรือ pBr ดังตารางที่ 8.2 และเมื่อสร้างกราฟจะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 8.2

**ตารางที่ 8.2** การเปลี่ยนแปลง pAg และ pBr ขณะไทเทรต  $\text{Br}^-$  ด้วย  $\text{Ag}^+$  ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

| ปริมาตร $\text{AgNO}_3$ ( $\text{cm}^3$ ) | 50.0 ( $\text{cm}^3$ ) ของ 0.0500 F $\text{Br}^-$ ถูกไทเทรตด้วย 0.100 F $\text{AgNO}_3$ |       | 50.0 ( $\text{cm}^3$ ) ของ 0.00500 F $\text{Br}^-$ ถูกไทเทรตด้วย 0.0100 F $\text{AgNO}_3$ |      | 50.0 ( $\text{cm}^3$ ) ของ 0.000500 F $\text{Br}^-$ ถูกไทเทรตด้วย 0.00100 F $\text{AgNO}_3$ |                   |
|---|---|-------|---|------|---|-------------------|
|   | pAg   | pBr   | pAg   | pBr  | pAg   | pBr               |
| 0.00                                      | —   | 1.30  | —   | 2.30 | —   | 3.30              |
| 10.00                                     | 10.68   | 1.60  | 9.68  | 2.60 | 8.68  | 3.60              |
| 20.00                                     | 10.13   | 2.15  | 9.13  | 3.15 | 8.13  | 4.15              |
| 23.00                                     | 9.72  | 2.56  | 8.72  | 3.56 | 7.72  | 4.56              |
| 24.90                                     | 8.41  | 3.87  | 7.41  | 4.87 | 6.50  | 5.78 <sup>a</sup> |
| 24.95                                     | 8.10  | 4.18  | 7.10  | 5.18 | 6.33  | 5.95 <sup>a</sup> |
| 25.00                                     | 6.14  | 6.14  | 6.14  | 6.14 | 6.14  | 6.14              |
| 25.05                                     | 4.18  | 8.10  | 5.18  | 7.10 | 5.95  | 6.33 <sup>b</sup> |
| 25.10                                     | 3.88  | 8.40  | 4.88  | 7.40 | 5.78  | 6.50 <sup>b</sup> |
| 27.00                                     | 2.58  | 9.70  | 3.58  | 8.70 | 4.58  | 7.70              |
| 30.00                                     | 2.20  | 10.08 | 3.20  | 9.08 | 4.20  | 8.08              |

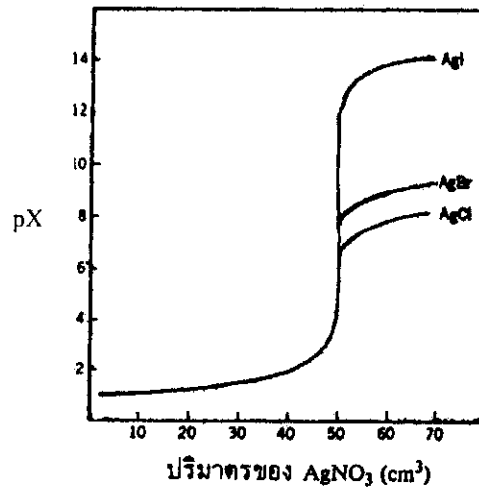
a คำนวณโดยประมาณค่า  $[\text{Ag}^+]$  น้อยมากตัดทิ้งได้

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



รูปที่ 8.2 เคอร์ฟของการไทเทรต  $\text{Br}^-$  ด้วย  $\text{Ag}^+$  ที่ความเข้มข้นต่างๆ

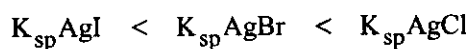
จากเคอร์ฟที่ได้ในรูปที่ 8.1 และ 8.2 เป็นการพลอตกราฟระหว่างปริมาณของ  $\text{AgNO}_3$  ที่เติมกับ  $\text{pAg}$  ในการสร้างเคอร์ฟอาจใช้  $\text{pCl}$  หรือ  $\text{pBr}$  แทน  $\text{pAg}$  ก็ได้ ลักษณะเคอร์ฟที่ได้จะเหมือนกัน แต่กลับทิศทางกัน ดังรูปที่ 8.3 การหาจุดสมมูลจากเคอร์ฟจะได้ที่จุดเดียวกัน



รูปที่ 8.3 เคอร์ฟของการไทเทรต  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  และ  $\text{NaI}$  จำนวน 50 ลบ.ซม. เข้มข้น 0.1 M ด้วย 0.1 M  $\text{AgNO}_3$



จากรูปที่ 8.3 จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลง  $\Delta pX$  ที่จุดสมมูลของการไทเทรตแต่ละชนิด จะไม่เท่ากัน ตะกอนชนิดใดที่มีค่า  $K_{sp}$  ต่ำกว่า จะได้ค่า  $\Delta pX$  มากกว่า



### กิจกรรมที่ 8.1

จากตารางที่ 8.1 และ 8.2 ให้สร้างกราฟของการไทเทรต โดยพลอตกราฟระหว่าง  $pCl$  หรือ  $pBr$  กับปริมาตรของ  $AgNO_3$

### 1.3 การไทเทรตสารผสมของเฮไลด์

(Titration of halide mixture)

ตามที่ตะกอนเงินเฮไลด์แต่ละชนิดมีค่า  $K_{sp}$  แตกต่างกัน ทำให้ตกตะกอนได้ไม่พร้อมกัน ตะกอนที่มีค่า  $K_{sp}$  ต่ำกว่าสามารถตกตะกอนได้ก่อน จึงทำให้สามารถปรับปรุงวิธีการไทเทรตหาปริมาณของเฮไลด์ในสารผสมได้ ตัวอย่างเช่น การไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของสารละลายผสมระหว่าง 0.0800 F ไอโอไดด์ไอออน กับ 0.1000 F คลอไรด์ไอออน ( $Cl^-$ ) ด้วย 0.2000 F  $AgNO_3$

เพราะว่าเงินไอโอไดด์มีการละลายน้อยกว่าเงินคลอไรด์ ดังนั้น  $AgI$  จะตกตะกอนก่อน ซึ่งสามารถคำนวณได้ว่าเมื่อคลอไรด์เริ่มตกตะกอนนั้น ความเข้มข้นของไอโอไดด์ที่ไม่ตกตะกอนมีเหลืออยู่เท่าไร

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าผลคูณของการละลายของตะกอนทั้งสอง

$$\frac{K_{sp}AgI}{K_{sp}AgCl} = \frac{[Ag^+][I^-]}{[Ag^+][Cl^-]} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.82 \times 10^{-10}} = 4.56 \times 10^{-7} \dots\dots(8.11)$$

$$[I^-] = 4.56 \times 10^{-7} [Cl^-] \dots\dots\dots(8.12)$$

ก่อนที่คลอไรด์จะเริ่มตกตะกอนพบว่าจะต้องมีความเข้มข้นของ  $[I^-]$  เหลืออยู่เป็น  $4.56 \times 10^{-7} [Cl^-]$  ซึ่งสามารถหาความเข้มข้นของคลอไรด์ตอนที่เริ่มตกตะกอนได้ดังนี้ เมื่อ

ปฏิกิริยาถึงจุดสมมูลของไอโอดีน  $[I^-]$  จะต้องเติมไทเทรนต์ไปแล้ว 20.0 ลบ.ซม. ดังนั้น ความเข้มข้นของคลอไรด์เริ่มต้นจะถูกทำให้เจือจางลง

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

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

เปอร์เซ็นต์ของไอโอดีนที่ไม่ตกตะกอนสามารถคำนวณได้ดังนี้

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

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

จะเห็นได้ว่าเมื่อคลอไรด์  $[Cl^-]$  เริ่มตกตะกอนจะมีไอโอดีน  $[I^-]$  เหลืออยู่เพียง  $5.7 \times 10^{-5} \%$  ซึ่งน้อยมากจนแสดงได้ว่าที่จุดสมมูลของไอโอดีน  $[I^-]$  จะไม่มีเงินคลอไรด์ (AgCl) ตกตะกอนลงมาด้วย ดังแสดงในรูปที่ 8.4 เมื่อคลอไรด์  $[Cl^-]$  ถูกไทเทรต pAg ก็จะมีค่าค่อยๆ เปลี่ยนแปลงจนถึงสมมูล pAg ก็จะมีเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว การคำนวณ pAg สามารถคำนวณได้จากค่า  $K_{sp}$  ของเงินคลอไรด์ (AgCl) เพียงอย่างเดียวไม่ต้องนำ  $K_{sp}$  ของ AgI มาเกี่ยวข้อง

เมื่อคลอไรด์เริ่มถูกไทเทรต  $[Cl^-] = 0.0714$

$$[Ag^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0714} = 2.55 \times 10^{-9}$$

$$\begin{aligned} pAg &= -\log 2.55 \times 10^{-9} \\ &= 8.59 \end{aligned}$$

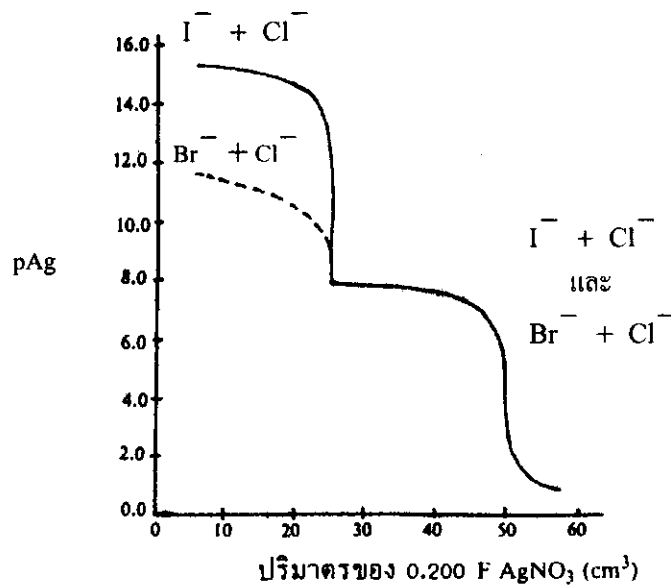
เมื่อเติม  $\text{AgNO}_3$  ไปเป็นจำนวน 25.00 ลบ.ซม.

$$C_{\text{Cl}^-} \cong [\text{Cl}^-] = \frac{(50.00 \times 0.1000 + 50.00 \times 0.0800) - 25.00 \times 0.2000}{75.00}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.0533$$

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

$$\text{pAg} = 8.47$$



รูปที่ 8.4 การไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของสารผสม  $\text{I}^- + \text{Cl}^-$  และ  $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$  ด้วย  $\text{AgNO}_3$

จากรูปที่ 8.4 แสดงให้เห็นว่าในกรณีที่เป็นสารผสมที่มีค่าผลคูณของการละลาย  $K_{sp}$  ต่างกัน สารที่มีผลคูณของการละลายต่ำกว่าจะตกตะกอนก่อน และในการไทเทรตจะสามารถแสดงจุดสมมูลได้ทั้งสองจุดถ้าค่าผลคูณของการละลายแตกต่างกันมาก ๆ สำหรับสารผสมของ  $\text{Br}^-$  กับ  $\text{Cl}^-$  จะได้  $\Delta \text{pAg}$  น้อยกว่าและ  $\text{pAg}$  ต่ำกว่าของสารผสม  $\text{I}^-$  กับ  $\text{Cl}^-$  ในช่วงแรกเพราะว่า  $\text{AgBr}$  มีการละลายสูงกว่า  $\text{AgI}$

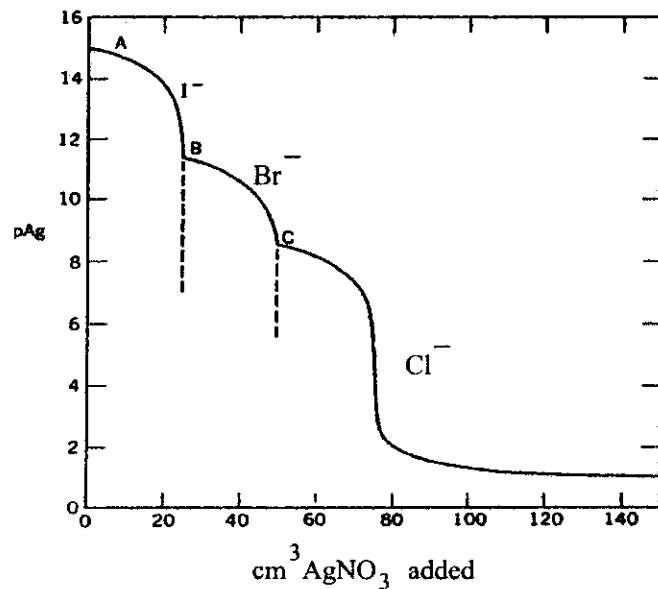
ในกรณีที่มีเฮไลด์ผสมกัน 3 ตัว เช่น ไอโอไดด์ โบรไมด์ และคลอไรด์ ก็สามารถทำการไทเทรตได้เช่นเดียวกัน เพราะไอออนทั้งสามมีค่า  $K_{sp}$  ต่างกัน

$$K_{sp}AgI \cong 1 \times 10^{-16}$$

$$K_{sp}AgBr \cong 1 \times 10^{-13}$$

$$K_{sp}AgCl \cong 1 \times 10^{-10}$$

เคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 8.5 ซึ่งเป็นเคอร์ฟในอุดมคติ แต่ในการทดลองจริงจะเกิดปรากฏการณ์ตกตะกอนร่วม (coprecipitation) จะทำให้เคอร์ฟที่ได้มีลักษณะแตกต่างออกไปเล็กน้อย รายละเอียดที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้เป็นกรณีของเคอร์ฟในอุดมคติตามรูปที่ 8.5 การไทเทรตจะเริ่มด้วยไอโอไดด์ถูกไทเทรตก่อน (จากจุด A ถึงจุด B) การคำนวณจะใช้วิธีการคำนวณเหมือนกับมีไอโอไดด์เพียงไอออนเดียว ในทำนองเดียวกันจากจุด B ถึงจุด C การคำนวณทำได้เหมือนกับมีโบรไมด์เพียงไอออนเดียวและจากจุด C การไทเทรตคำนวณเหมือนกับมีคลอไรด์เพียงไอออนเดียว



รูปที่ 8.5 เคอร์ฟในอุดมคติของการไทเทรต 0.10 M Halide ด้วย 0.20 M  $AgNO_3$

แสดงว่าการคำนวณเพื่อหาค่า pAg แต่ละจุดเมื่อ  $I^-$ ,  $Br^-$  หรือ  $Cl^-$  เริ่มถูกไทเทรต นั้น จะทำการคำนวณเหมือนกับว่าในสารละลายมีไอออนนั้น ๆ อยู่เพียงอย่างเดียว ดังนั้น pAg ใน แต่ละจุด A, B และ C จึงสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[X^-]} \quad \dots\dots\dots(8.13)$$

$[X^-]$  แทนด้วยความเข้มข้นของเฮไลด์ที่ถูกไทเทรตขณะนั้น ทำให้ดูเหมือนว่าไอออนอื่นที่มีอยู่ไม่รบกวนกันและกัน

ความแตกต่างที่สำคัญของการไทเทรตเฮไลด์ในสารผสมคือจุดยุติที่เรียกว่า Break point (จุด B และ C ในเคอร์ฟ) จะแตกต่างจากจุดสมมูล โดยจุดยุติจะปรากฏก่อนจุดสมมูล ซึ่งสามารถคำนวณให้เห็นว่ามีความแตกต่างกันอย่างไร

ให้ความเข้มข้นของ  $I^-$ ,  $Br^-$  และ  $Cl^-$  ณ จุดที่ไอออนแต่ละตัวจะเริ่มถูกไทเทรตมีค่าเท่ากับ  $C_{I^-}$ ,  $C_{Br^-}$  และ  $C_{Cl^-}$

AgBr จะเริ่มตกตะกอนที่จุด B เมื่อ

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp} AgBr}{C_{Br^-}} \quad \dots\dots\dots(8.14)$$

ซึ่ง ณ จุดนี้  $[Ag^+] = \frac{K_{sp} AgI}{[I^-]} \quad \dots\dots\dots(8.15)$

$[I^-]$  คือความเข้มข้นที่มีอยู่ ณ จุดสมมูลเมื่อ  $Br^-$  เริ่มถูกไทเทรต

∴ สมการ (8.14) = (8.15)

$$\frac{K_{sp} AgBr}{C_{Br^-}} = \frac{K_{sp} AgI}{[I^-]} \quad \dots\dots\dots(8.16)$$

ย้ายข้าง  $\frac{K_{sp} AgI}{K_{sp} AgBr} = \frac{[I^-]}{C_{Br^-}} \quad \dots\dots\dots(8.17)$

$$[I^-] = \frac{K_{sp} AgI}{K_{sp} AgBr} \cdot C_{Br^-} \quad \dots\dots\dots(8.18)$$

ในการไทเทรตทางเคมีวิเคราะห์  $C_{Br^-}$  จะถูกไทเทรตได้เมื่อความเข้มข้นต้องมีค่ามากกว่า  $10^{-5} M$  และ  $[I^-]$  มีค่ามากกว่า  $(K_{sp}AgI)^{\frac{1}{2}}$  ซึ่งเป็นปริมาณของ  $[I^-]$  ที่ควรมีอยู่ที่จุดสมมูลของการไทเทรต  $I^-$  ด้วย  $Ag^+$  เพียงอย่างเดียว

$$\text{ถ้าการไทเทรตมี } C_{Br^-} = 0.05 M$$

ณ จุด B เมื่อแทนค่าลงในสมการที่ 8.18

$$[I^-] = \frac{10^{-16}}{10^{-13}} \cdot 0.05 = 5 \times 10^{-5} M$$

ซึ่งเป็นปริมาณที่มากกว่า  $[I^-] = (K_{sp}AgI)^{\frac{1}{2}} = (10^{-16})^{\frac{1}{2}} = 10^{-8} M$  แสดงว่าเมื่อ  $Br^-$  เริ่มถูกไทเทรตจะมี  $[I^-]$  เหลืออยู่ ( $5 \times 10^{-5} M$ ) ซึ่งมากกว่าที่ควรจะเหลือคือ  $10^{-8} M$  นั่นคือการไทเทรตจะมีข้อผิดพลาด โดยที่จุดยุติเกิดก่อนจุดสมมูลเป็นข้อผิดพลาดที่เรียกว่า negative error ที่แสดงได้ในเทอมของเปอร์เซ็นต์

$$\% \text{ error} = \frac{-100[I^-]}{C_{I^-}} \dots\dots\dots(8.19)$$

แทนค่า (8.18) ลงใน (8.19)

$$\% \text{ error} = -100 \frac{K_{sp}AgI}{K_{sp}AgBr} \cdot \frac{C_{Br^-}}{C_{I^-}} \dots\dots\dots(8.20)$$

ถ้าความเข้มข้นของ  $C_{I^-}$  มีค่าที่จุด B เท่ากับ  $10^{-2} M$  % error จะมีค่า = -5.0%

จากสมการ 8.20 จะเห็นได้ว่าความผิดพลาดของการไทเทรตจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อ  $\frac{C_{Br^-}}{C_{I^-}}$  ในสารละลายผสมเพิ่มขึ้น (ความเข้มข้นที่ใช้ในสมการเป็นความเข้มข้นที่คำนึงถึง dilution factor ด้วย) และเห็นได้ว่าความผิดพลาดจะขึ้นกับอัตราส่วนของ  $C_{Br^-}$  และ  $C_{I^-}$  มากกว่าขึ้นกับความเข้มข้นของไอออนแต่ละไอออน และนอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับค่าอัตราส่วนของ  $K_{sp}AgI / K_{sp}AgBr$

ความแตกต่างระหว่างจุดยุติ B กับจุดสมมูลของการไทเทรตไอโอไดด์ให้ค่าเป็น negative error (สมการที่ 8.20) แต่ในทางกลับกันเมื่อพิจารณาการไทเทรตโบรไมด์จะให้ positive error ทั้งนี้เพราะไอโอไดด์ส่วนที่ยังเหลือจากจุดยุติ B จะถูกไทเทรตร่วมด้วยกับโบรไมด์ในช่วงแรก

แต่อย่างไรก็ตามเมื่อใกล้ถึงจุดยุติ C ก็จะเป็นจุดที่ถึงก่อนจุดสมมูลเช่นเดียวกันกับกรณีของไอโอไดด์ ความผิดพลาดที่เกิดขึ้นจึงเป็น negative error เช่นกัน ซึ่งสามารถหักล้างกับความผิดพลาดในช่วงแรกได้ ดังนี้

$$\% \text{ error} = 100 \left( \frac{[\text{I}^-]_{\text{at B}} - [\text{Br}^-]_{\text{at C}}}{C_{\text{Br}^-}} \right) \dots\dots\dots(8.21)$$

เมื่อ  $[\text{I}^-]_{\text{at B}} = C_{\text{Br}^-} \cdot \frac{K_{\text{sp}}\text{AgI}}{K_{\text{sp}}\text{AgBr}} \dots\dots\dots(8.22)$

$$[\text{Br}^-]_{\text{at C}} = C_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{K_{\text{sp}}\text{AgBr}}{K_{\text{sp}}\text{AgCl}} \dots\dots\dots(8.23)$$

แทนค่า (8.18) และ (8.23) ลงใน (8.21)

$$\% \text{ error} = 100 \left( \frac{K_{\text{sp}}\text{AgI}}{K_{\text{sp}}\text{AgBr}} - \frac{K_{\text{sp}}\text{AgBr}}{K_{\text{sp}}\text{AgCl}} \cdot \frac{C_{\text{Cl}^-}}{C_{\text{Br}^-}} \right) \dots\dots\dots(8.24)$$

จากสมการที่ 8.24 ที่น่าสนใจคือความผิดพลาดที่เกิดขึ้นที่จุด B มันจะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเริ่มต้นของเฮไลด์ตัวใด แต่ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของความเข้มข้นของ  $C_{\text{Cl}^-} / C_{\text{Br}^-}$  ถ้าความเข้มข้นของ  $C_{\text{Br}^-} = 0.05 \text{ M}$  และ  $C_{\text{Cl}^-} = 0.05 \text{ M}$  จะทำให้มีค่าความผิดพลาดสัมพัทธ์ของ  $\text{Br}^-$  ดังนี้

$$\begin{aligned} \% \text{ error} &= 100 \left( \frac{1 \times 10^{-16}}{1 \times 10^{-13}} - \frac{1 \times 10^{-13}}{1 \times 10^{-10}} \times \frac{0.05}{0.05} \right) \\ &= 0\% \end{aligned}$$

ที่กล่าวมานี้เป็นความผิดพลาดที่เกิดขึ้นตามทฤษฎีในกรณีของอุดมคติ คือไม่เกิดปรากฏการณ์อะไรขึ้นในการไทเทรต แต่ความเป็นจริงแล้วการไทเทรตจะเกิดผลของการตกตะกอนร่วม (coprecipitation) ด้วย ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป

## กิจกรรมที่ 8.2

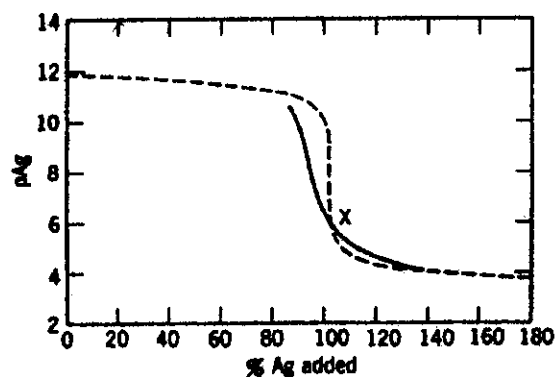
จงหาความผิดพลาดสัมพัทธ์ระหว่างจุดยุติกับจุดสมมูลของ  $I^-$  กับ  $Br^-$  ในการไทเทรตสารละลายผสมของ  $I^-$ ,  $Br^-$  และ  $Cl^-$  ที่มีความเข้มข้นอย่างละ 0.10 M ในสารละลาย 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.20 M  $AgNO_3$  ในกรณีของการไทเทรตในอุดมคติ

## 2. ผลของการตกตะกอนร่วมในการไทเทรตเฮไลด์

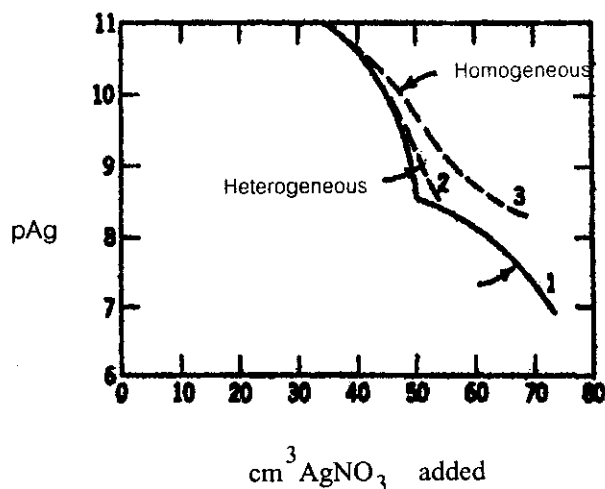
(Effect of coprecipitation on the titration of halides)

เคอร์ฟของการไทเทรตแบบตกตะกอนที่ได้จากการคำนวณและการสร้างตามที่กล่าวมาข้างต้นนั้นพิจารณาจากเคอร์ฟในอุดมคติ (ideal curves) แต่ความเป็นจริงแล้วในสารละลายที่ถูกไทเทรตจะเกิดปรากฏการณ์ของการดูดซับ (adsorption) และ solid solution information ขึ้น ตัวอย่างที่ชี้ให้เห็นถึงผลของการดูดซับได้ดีคือ การไทเทรตไอโอไดด์ เมื่อไอโอไดด์เริ่มถูกไทเทรต จะเกิดตะกอน  $AgI$  ในขณะที่มี  $I^-$  อยู่ในสารละลาย  $I^-$  ที่มีเหลืออยู่จะดูดซับด้วยตะกอน  $AgI$  ได้ ทำให้ได้เคอร์ฟที่แตกต่างจากเคอร์ฟในอุดมคติ ดังแสดงในรูปที่ 8.6 เส้นประคือเคอร์ฟในอุดมคติ เส้นทึบคือเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตที่เป็นจริง ซึ่งความชันของเคอร์ฟจะน้อยกว่าเคอร์ฟในอุดมคติ และจุดยุติที่ได้จะปรากฏขึ้นก่อนจุดสมมูลที่คำนวณได้ในอุดมคติ พื้นที่ทางซ้ายมือของจุด X จะพิจารณาได้ว่าบริเวณนี้จะมีปริมาณ  $Ag^+$  เหลืออยู่มากกว่าในเคอร์ฟอุดมคติ เนื่องจาก  $I^-$  ถูกดูดซับที่ตะกอน ทำให้เคอร์ฟเส้นทึบอยู่ต่ำกว่าเส้นประ เมื่อเลยจุด X มาทางขวามือซึ่งแสดงว่าการไทเทรตได้เติม  $Ag^+$  มากกว่าจุดสมมูล  $Ag^+$  สามารถเกิดการดูดซับที่ตะกอน  $AgI$  ได้เช่นกัน ทำให้ปริมาณ  $Ag^+$  ในสารละลายลดลง ( $pAg$  มากขึ้น) เคอร์ฟเส้นทึบจึงอยู่สูงกว่าเส้นประปกติผลึก  $AgI$  จะมีความสามารถในการดูดซับ  $I^-$  ได้ดีกว่า  $Ag^+$  ทำให้ลักษณะเส้นทึบที่อยู่ทางซ้ายมือของ X แตกต่างจากทางขวามือ คือไม่สมมาตร จุด X คือจุดตัดระหว่างเคอร์ฟที่เกิดจากความเป็นจริง (เส้นทึบ) กับเคอร์ฟในอุดมคติ (เส้นประ) ซึ่งเรียกว่า isoelectric point ของการตกตะกอน จุด isoelectric point ของการตกตะกอนจะมีค่า  $pAg$  ต่ำกว่าจุดสมมูล ค่าที่แตกต่างระหว่าง  $pAg$  ที่จุด X กับ  $pAg$  ที่จุดสมมูลขึ้นอยู่กับชนิดของตะกอน  $AgI$  จะให้ค่าที่แตกต่างมากกว่า  $AgBr$  และ  $AgCl$





รูปที่ 8.6 ผลของการดูดซับไอโอดด์ด้วยตะกอน AgI ในการไทเทรต  $1 \times 10^{-4} \text{ M I}^-$  ด้วย  $10^{-4} \text{ M AgNO}_3$  เส้นทึบคือการไทเทรตที่เกิดขึ้นจริง เส้นประคือเคอร์ฟที่ได้จากการคำนวณ โดยไม่คำนึงถึงผลของการดูดซับ



รูปที่ 8.7 ผลของการเกิด solid solution formation ในการไทเทรต สารผสมของไฮไลด์ไอออน

ถ้าสำหรับผลของการเกิด solid solution formation สามารถอธิบายให้เห็นได้ในกรณีของการไทเทรตสารผสมของ  $\text{Br}^-$  กับ  $\text{Cl}^-$  ด้วย  $\text{Ag}^+$  จะเกิดความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัดระหว่างเคอร์ฟที่ได้ตามทฤษฎีกับเคอร์ฟที่ได้จากการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 8.7

ถ้าตะกอนหรือผลึกของแข็ง (solid crystal) ที่ตกได้มีโครงสร้างของแลตทิซ (lattice structure) และค่าคงที่ของแลตทิซ (lattice constant) คล้ายกันจะทำให้เกิด solid solution formation ขึ้นได้ ตัวอย่างเช่น การเกิด solid solution formation ของการตกตะกอน AgBr กับ AgCl ในสารผสม ก่อนที่ ICP ของ AgCl จะถึงค่าผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ ) สามารถเกิดตะกอน AgCl พร้อมกับการตกตะกอน AgBr เป็นการตกตะกอนร่วมแบบ isomorphous inclusion (หน้า 272) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เรียกว่า solid solution formation นั่นเอง

ถ้าอัตราเร็วในการเกิดสมดุลของผลึกของแข็ง (solid solution equilibria) เกิดขึ้นเร็วมาก ทำให้ของแข็งที่ได้เป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) และเกิดสมดุลกับสารละลายตลอดเวลา สมการของสมดุลที่เกิดขึ้นคือ

$$\frac{[\text{Br}^-]_{\text{final}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{initial}}} = K_D \cdot \frac{N_{\text{AgBr}}}{N_{\text{AgCl}}} \quad \dots\dots\dots(8.25)$$

เมื่อ  $K_D$  คือค่า distribution coefficient

$N$  ความเข้มข้นของของแข็งในเทอมของ mole fraction

ถ้าอัตราเร็วในการเกิดสมดุลของผลึกของแข็ง (solid solution equilibria) เกิดขึ้นช้า จะทำให้มีเวลาในการเกิดสมดุลระหว่างของแข็งกับสารละลายขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นหรือส่วนประกอบของไอออนในสารละลายจะมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นในขณะที่มีการตกตะกอนเกิดขึ้นนั่นเอง กรณีเช่นนี้สภาพของตะกอนที่ได้จะเป็น heterogeneous สมการของสมดุลที่เกิดขึ้นคือ

$$\log \frac{[\text{Br}^-]_{\text{final}}}{[\text{Br}^-]_{\text{initial}}} = \lambda \log \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{final}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{initial}}} \quad \dots\dots\dots(8.26)$$

เมื่อ  $\lambda$  คือค่า distribution coefficient คล้ายกับค่า  $K_D$  แต่แตกต่างกันระหว่างชนิดของ solid solution equilibria

จากรูปที่ 8.7 ขนาดของความแตกต่างระหว่างเคอร์ฟเส้นทึบ (เคอร์ฟในอุดมคติ) กับเคอร์ฟเส้นประ (เคอร์ฟที่ได้จากการทดลอง) ไม่เพียงแต่ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ  $[\text{Cl}^-]$  กับ  $[\text{Br}^-]$  เท่านั้น แต่จะขึ้นอยู่กับกระบวนการเกิด solid solution formation ด้วย

ถ้าตะกอนมี solid solution equilibria เกิดขึ้นเร็ว ซึ่งเป็นระบบของ homogeneous  $\text{Cl}^-$  ที่จะตกตะกอนร่วมกับ  $\text{AgBr}$  จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ  $[\text{Cl}^-]/[\text{Br}^-]$  ถ้าอัตราส่วนนี้มีค่ามาก ก็จะมีผลทำให้เกิด titration error ได้มากนั่นเอง ดู curve 2 เส้นประในรูปที่ 8.7

ถ้าตะกอนมี solid solution equilibria เกิดขึ้นช้า ซึ่งเป็นระบบของ heterogeneous ค่าของ titration error จะเกิดขึ้นได้น้อยกว่า ทั้งนี้เพราะการเกิดตะกอนร่วมที่ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ  $[\text{Cl}^-]/[\text{Br}^-]$  เกิดขึ้นในบริเวณที่ไม่ไกลจากจุดยุติ ดู curve 2 เส้นประในรูปที่ 8.7

ภายใต้เงื่อนไขของการไทเทรตปกติของสารผสมระหว่าง  $\text{Br}^-$  กับ  $\text{Cl}^-$  กระบวนการเกิดตะกอนร่วมเป็นแบบ homogeneous solid solution formation ดังนั้นจึงทำให้การไทเทรตสารผสมนี้มี titration error เกิดขึ้นได้มาก

### กิจกรรมที่ 8.3

ผลของการตกตะกอนร่วมในการไทเทรตเฮไลด์มีกี่แบบ ซึ่งจะมีผลทำให้เคอร์ฟของการไทเทรตเปลี่ยนไปอย่างไร จงอธิบาย

## 3. องค์ประกอบที่มีผลต่อเคอร์ฟของการไทเทรต

### (Factors effecting titration curve)

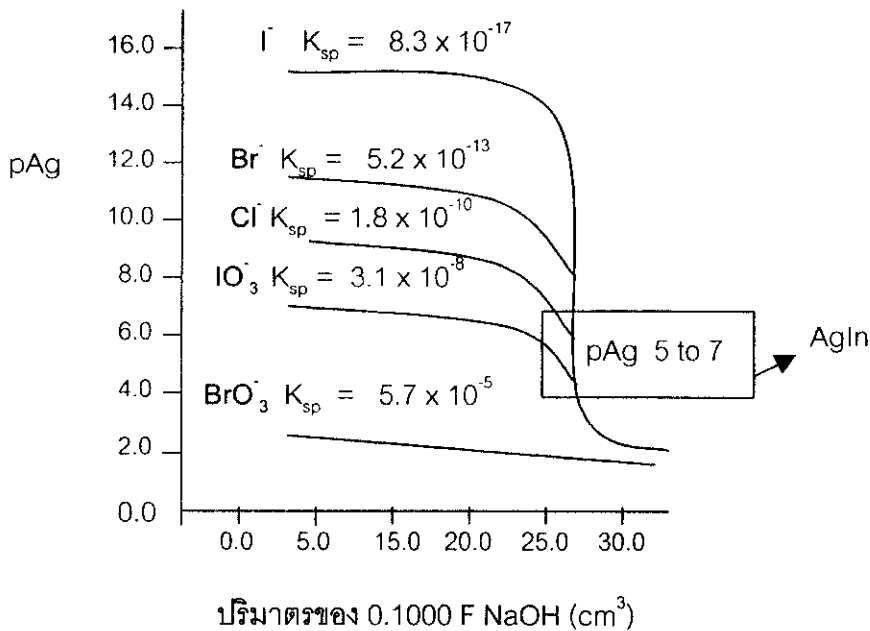
องค์ประกอบที่สำคัญที่มีผลต่อเคอร์ฟมีดังนี้คือ

#### 3.1 ความเข้มข้นของสารละลาย (Reagent concentration)

จากรูปที่ 8.1 และ 8.2 แสดงให้เห็นว่า ถ้าสารละลายเจือจางจะมีช่วงการเปลี่ยนแปลง  $\text{pAg}$  ที่จุดสมมูลแคบกว่าสารละลายที่เข้มข้น เมื่อพิจารณาจากตารางที่ 8.1 และ 8.2 จะชี้ให้เห็นว่า ไม่ว่าความเข้มข้นจะลดลงอย่างไรก็ตาม ผลบวกของ  $\text{pAg} + \text{pCl}$  หรือ  $\text{pAg} + \text{pBr}$  จะคงที่เสมอ และมีค่าเท่ากับ  $\text{pK}_{\text{sp}}$  และที่จุดสมมูลของการไทเทรตทุกคู่จะมี  $\text{pAg} = \text{pCl}$  หรือ  $\text{pAg} = \text{pBr}$

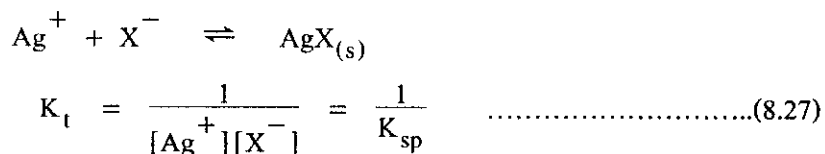
### 3.2 ความสมบูรณ์ของปฏิกิริยา (Completeness of reaction)

ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการไทเทรตเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์คือมีค่าคงที่ของสมดุลสูง หรือการละลายของตะกอนที่เกิดขึ้นต่ำถึงขั้นของเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตจะชัดเจน คือมีช่วง การเปลี่ยนแปลง pAg ที่จุดสมมูลกว้าง ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์หรือตะกอนมีการละลาย สูง กราฟที่ได้จะมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg แคบดังแสดงในรูปที่ 8.3 และ 8.8 จะเห็นได้ว่า ช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg ของ AgI มีค่ามากกว่า AgBr และมากกว่า AgCl ทั้งนี้เป็นเพราะว่า AgI มีการละลายน้อยกว่า AgBr และ AgCl นั่นเอง

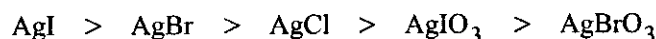


รูปที่ 8.8 ผลของความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาที่มีต่อเคอร์ฟของการไทเทรต แต่ละเคอร์ฟคือการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 F ของแอนไอออนด้วย 0.1000 F AgNO<sub>3</sub>

ความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาของการไทเทรตแสดงได้ในเทอมค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยา (equilibrium constant, K<sub>t</sub>)

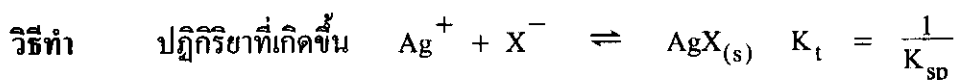


ค่า  $K_t$  จะเป็นส่วนกลับของค่าผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ ) ปฏิริยาของการไทเทรตที่มีค่า  $K_t$  สูง แสดงว่าปฏิริยาจะเกิดขึ้นได้สมบูรณ์ เช่น ปฏิริยาของการเกิด AgI มีค่า  $K_t = 1 \times 10^{16}$ , AgBr =  $2 \times 10^{12}$  และ AgCl =  $1 \times 10^{10}$  เป็นต้น ดังนั้นความสมบูรณ์ของปฏิริยาสรุปได้ดังนี้



เราสามารถคำนวณหาว่าความสมบูรณ์ของปฏิริยา ( $K_t$ ) ควรมีค่าเท่ากับเท่าไร จึงจะทำให้มีการเปลี่ยนแปลง pAg หรือ pX ที่จุดสมมูลได้ 2 หน่วย หรือตามที่ต้องการ ดังนี้

**ตัวอย่างที่ 8.1** สารละลาย 0.10 M NaX จำนวน 50 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตด้วย 50 ลบ.ซม. ของ 0.10 M AgNO<sub>3</sub> จงคำนวณหาว่าค่า  $K_t$  และค่า  $K_{sp}$  ของ AgX ที่ทำให้เมื่อเติม AgNO<sub>3</sub> 49.95 ลบ.ซม. แล้วปฏิริยาเกิดขึ้นได้สมบูรณ์ และมีการเปลี่ยนแปลง pX ( $\Delta$  pX) ไป 2 หน่วย เมื่อเติม AgNO<sub>3</sub> เกินจุดสมมูลไป 2-3 หยด (0.05 ลบ.ซม.)



ก่อนถึงจุดสมมูลเมื่อเติม AgNO<sub>3</sub> เท่ากับ 49.95 ลบ.ซม. แสดงว่ามีความเข้มข้นของ X<sup>-</sup> เหลือเท่ากับ

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

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

$$\text{pX} = 4.30$$

ถ้า  $\Delta$  pX มีค่าเท่ากับ 2.00 แสดงว่า pX เมื่อเติม AgNO<sub>3</sub> เกินไป 2-3 หยด จะมีค่าเท่ากับ

$$4.30 + 2.00 = 6.30$$

$$\text{pX} = 6.30$$

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

ความเข้มข้นของ [Ag<sup>+</sup>] ที่เติมเกินมา ณ จุดนี้คือ

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

$$\begin{aligned} K_t &= \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{X}^-]} \\ &= \frac{1}{(5 \times 10^{-5})(5 \times 10^{-7})} \\ &= 4 \times 10^{10} \end{aligned}$$

$$K_{sp} = \frac{1}{4 \times 10^{10}} = 2.5 \times 10^{-11}$$

ให้นักศึกษาลองทดสอบการคำนวณในลักษณะเดียวกันแต่ให้มีการเปลี่ยนแปลง  $pX$  ( $\Delta pX$ ) เท่ากับ 1 หน่วย คำตอบที่ได้คือ  $K_t = 4 \times 10^9$

#### กิจกรรมที่ 8.4

การไทเทรตโดยวิธีตกตะกอนสามารถทำได้เมื่อมีเงื่อนไขอย่างไรบ้าง

#### 4. การหาจุดยุติ (End point detection)

การหาจุดยุติในการไทเทรตแบบตกตะกอน สามารถทำได้โดยเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม หรือการใช้เครื่องมือโพเทนชิโอมิเตอร์ (potentiometer) วัดการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายเมื่อทำการไทเทรต (potentiometric titration) โดยใช้ขั้ว  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  เป็นขั้วทำงาน วิธีการหาจุดยุติที่จะกล่าวถึงในบทนี้คือวิธีการใช้อินดิเคเตอร์

##### อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอน

การใช้อินดิเคเตอร์ในการไทเทรตเป็นสิ่งจำเป็นมาก อินดิเคเตอร์ควรเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดที่จุดยุติ (end point) เช่น สารประกอบ A ถูกไทเทรตด้วย B โดยมีอินดิเคเตอร์คือ In เมื่อ A ถูกไทเทรตจนหมดแล้วอินดิเคเตอร์ In สามารถทำปฏิกิริยากับ B ทันที และเกิดการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัด



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

พิจารณาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรต 3 แบบ ของการไทเทรตที่แสดงในตารางและรูปที่ 8.2 พบว่าควรใช้อินดิเคเตอร์ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงได้ที่ pAg มีค่าระหว่าง 7 ถึง 5 ซึ่งตรงกับช่วงจุดสมมูลที่อยู่ในช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg ระหว่าง 7 ถึง 5 ด้วย แต่ละคู่ของการไทเทรตนั้นต้องการปริมาตรของไทแทรนด์ต่างกัน สำหรับช่วงที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง pAg จาก 7 ถึง 5 จากตารางที่ 8.2 คอลัมน์ที่ 2 ซึ่งให้เห็นว่าระหว่าง 24.95 และ 25.05 ลบ.ซม. ของ 0.1 F AgNO<sub>3</sub> (0.10 ลบ.ซม.) ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง pAg จาก 7 ถึง 5 ซึ่งต่างจากการใช้ 0.001 F AgNO<sub>3</sub> พบว่าใช้ AgNO<sub>3</sub> ระหว่าง 24.5 ลบ.ซม. ถึง 25.8 ลบ.ซม. (1.3 ลบ.ซม.) และ 0.01 F AgNO<sub>3</sub> ใช้น้อยกว่า 0.2 ลบ.ซม. จะเห็นได้ว่าเมื่อลดความเข้มข้นลงความผิดพลาดของการไทเทรตจะมีมากขึ้น

เมื่อพิจารณาอินดิเคเตอร์ชนิดเดิมที่ให้ผลในช่วง pAg = 7 ถึง 5 กับการไทเทรตที่แสดงในรูปที่ 8.8 จะเห็นได้ว่าไอโอเคดไอออน และโบรเมดไอออนไม่สามารถใช้อินดิเคเตอร์นี้ได้ แต่ในกรณีของโบรไมด์และไอโอไดด์จะใช้ได้ก็เกิด AgIn เมื่อถึงจุดสมมูล เมื่อพิจารณาให้ละเอียดจากรูปที่ 8.8 พบว่าที่ pAg = 7 จะอยู่ก่อนถึงจุดสมมูลของโบรไมด์ แต่อยู่เลยจุดสมมูลของไอโอไดด์ ซึ่งแสดงว่า ไอโอไดด์ต้องการ Ag<sup>+</sup> มากเกินพอเล็กน้อยจึงจะเกิด AgIn ได้ แต่ส่วนเกินจะประมาณ 0.1 ลบ.ซม. ซึ่งน้อยมากจะไม่ทำให้การไทเทรตผิดพลาด

พิจารณาจากการไทเทรตคลอไรด์, AgIn เกิดขึ้นก่อนจุดสมมูลประมาณ 1 ลบ.ซม. การใช้อินดิเคเตอร์ตัวนี้จะไม่เหมาะสม ควรเลือกอินดิเคเตอร์ที่เกิดตะกอนเมื่อมี pAg = 4 ถึง 6 ไม่มีอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตไอโอเคด และโบรเมตเพราะว่าการเปลี่ยนแปลง pAg ที่จุดสมมูลแคบมาก

อินดิเคเตอร์ที่ใช้สำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอนกรณีที่ใช้  $\text{Ag}^+$  เป็นไทแตรนด์มีดังนี้  
คือ

#### 4.1 การเกิดตะกอนครั้งที่สอง (The formation of a second precipitate)

วิธีนี้เรียกว่าวิธีมอห์ร (Mohr's method) จะเกิดตะกอนครั้งที่สองที่ให้สีต่างจากตะกอนที่เกิดจากการไทเทรตที่จุดยุติ วิธีนี้ส่วนใหญ่นำมาใช้ในการหาปริมาณของคลอไรด์ และโบรไมด์โดยไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานเงินไนเตรต อินดิเคเตอร์ที่ใช้คือโครเมตไอออน ที่จุดยุติจะปรากฏสีแดงอิฐของ  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ตะกอนของเงินโครเมตมีการละลายดีกว่าตะกอนเงินเฮไลด์ จะไม่มีเงินโครเมตเกิดขึ้นในการไทเทรตจนกว่าเงินเฮไลด์ตกตะกอนหมด ซึ่งสามารถคำนวณปริมาณของโครเมตที่ต้องใช้เพื่อทำให้เกิดเงินโครเมตที่จุดสมมูลพอดีได้ ตัวอย่างเช่น ในการไทเทรตที่ใช้ไทแตรนด์ประมาณ 25 ลบ.ซม. ถ้าเกิดความไม่แน่นอนในการไทเทรตเท่ากับ  $\pm 1$  ppt ประมาณ  $\pm 0.025$  ลบ.ซม. ในการไทเทรต 0.100 F  $\text{Cl}^-$  ด้วย 0.100 F  $\text{Ag}^+$  เมื่อเติม  $\text{Ag}^+$  จำนวน 24.975 ลบ.ซม. จะมี  $\text{Ag}^+$  อยู่ในสารละลาย  $4.78 \times 10^{-6}$  M และถ้าเติม  $\text{Ag}^+$  จำนวน 25.025 ลบ.ซม. จะมี  $\text{Ag}^+$  อยู่ในสารละลาย  $3.81 \times 10^{-5}$  M (วิธีการคำนวณเหมือนกับที่แสดงในหน้า 617) จึงคำนวณว่าโครเมตไอออนควรมีช่วงของความเข้มข้นเท่าใด จึงจะสามารถเกิดตะกอน  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ในช่วง  $\pm 0.025$  ลบ.ซม. จากจุดสมมูลได้

ตะกอน  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ปรากฏขึ้นเมื่อเติม  $\text{Ag}^+ = 24.975$  ลบ.ซม. ควรมีโครเมตเข้มข้นดังนี้

$$[\text{CrO}_4^{=}] [\text{Ag}^+]^2 \gg K_{sp} \quad \dots\dots\dots(8.30)$$

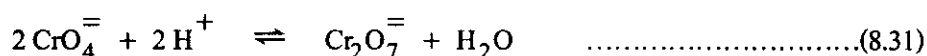
$$\begin{aligned} [\text{CrO}_4^{=}] &= \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}^+]^2} \geq \frac{1.1 \times 10^{-12}}{[4.78 \times 10^{-6}]^2} \\ &= 0.048 \cong 0.050 \end{aligned}$$

เมื่อเติม  $\text{Ag}^+$  25.025 ลบ.ซม. ควรมีโครเมตเข้มข้นดังนี้

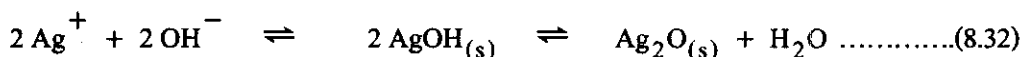
$$\begin{aligned} [\text{CrO}_4^{=}] &\geq \frac{1.1 \times 10^{-12}}{[3.81 \times 10^{-5}]^2} = 7.6 \times 10^{-4} \\ &\cong 0.0008 \end{aligned}$$



จากการคำนวณชี้ให้เห็นว่าความเข้มข้นของ  $[\text{CrO}_4^{=}]$  ที่ต้องการในการไทเทรต โดยให้ผลถูกต้อง และมีความไม่แน่นอนเพียง  $\pm 1$  ppt เท่านั้น ควรมีความเข้มข้นในช่วง 0.0008 ถึง 0.05 M แต่ในทางปฏิบัติความเข้มข้นของโครเมตไอออนที่มากกว่า 0.005 M มีผลทำให้สีของสารละลายโครเมต บังสีของตะกอนที่เกิดขึ้นทำให้สังเกตสีที่จุดยุติได้ยาก ดังนั้น ความเข้มข้นของโครเมตไอออนที่ใช้ ควร ต่ำกว่า 0.005 M แต่เนื่องจากจำนวนของเงินโครเมตที่สามารถมองเห็นได้ด้วยสายตาจะ มากกว่าที่คำนวณ ดังนั้นจึงต้องเติม  $\text{Ag}^+$  มากขึ้นเพื่อให้เกิดตะกอน  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ปริมาณมากพอที่จะ เห็นได้ ในการทดลองพบว่าจะต้องเติม 0.1 F  $\text{AgNO}_3$  ลงไปอีกประมาณ 0.05 ลบ.ซม. จาก จุดสมมูล ดังนั้นในการที่จะทำให้การทดลองได้ผลถูกต้องจะต้องทำ อินดิเคเตอร์แบลนค์ (Indicator Blank) ด้วย ซึ่งทำโดยการใช้สารละลายแวนดอลอยของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ปราศจาก คลอไรด์ปริมาณเท่ากับสารละลาย ตัวอย่างที่ถูกไทเทรตนั้น และเติมอินดิเคเตอร์จำนวนเท่ากัน การไทเทรตแบลนค์ จะทำให้เกิดสีของ  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ซึ่งจะใช้เป็นมาตรฐานเทียบกับการไทเทรต สารตัวอย่าง สีของสารละลาย ทั้งสองจะต้องเหมือนกัน หักปริมาณของ  $\text{AgNO}_3$  ที่ใช้สำหรับ อินดิเคเตอร์แบลนค์ออกจากไทเทรตของสารตัวอย่าง ก็จะได้ปริมาณของ  $\text{AgNO}_3$  ที่ทำ ปฏิกิริยาพอดีกับคลอไรด์จริง ๆ วิธีการแก้ไขอีกวิธีหนึ่งคือ การใช้วิธีของมอร์ ในการหาความ เข้มข้นที่แน่นอนของ  $\text{AgNO}_3$  ด้วยสารละลายมาตรฐานปรูมภูมิ  $\text{NaCl}$  วิธีนี้ข้อผิดพลาดจะหักลบ กันได้พอดี ในวิธีการไทเทรตของมอร์ สารละลายที่ใช้ไม่ควรเป็นกรดมากเกินไป เพราะจะทำให้ เกิดปฏิกิริยา



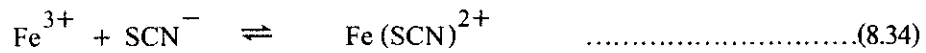
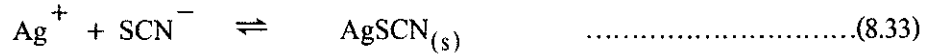
ซึ่งทำให้เกิด  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ที่ละลายได้ดีกว่า  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ทำให้การทดลองผิดพลาดต้องใช้  $\text{Ag}^+$  มากขึ้น และสารละลายไม่ควรเป็นเบสมากเกินไปด้วยเพราะจะทำให้เกิดเงินไฮดรอกไซด์



ดังนั้นวิธีการของมอร์ ควรใช้กับสารละลายที่เป็นกลาง (pH 7 ถึง 10) การเติมโซเดียม ไฮโดรเจนคาร์บอเนต, แคลเซียมคาร์บอเนต หรือโบแรก จะเป็นตัวทำให้สารละลายมีความ เข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออนที่เหมาะสม (เป็นสารละลายบัฟเฟอร์)

#### 4.2 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสี (Formation of a colored complex)

วิธีนี้คือวิธีโวลฮาร์ด (Volhard's method) ใช้ไซโอไอโซยานेट ( $\text{SCN}^-$ ) เป็นสารละลายมาตรฐานไทเทรตกับเงินไอออน โดยใช้เฟอร์ริกไอออน ( $\text{Fe}^{3+}$ ) เป็นอินดิเคเตอร์จะเกิดสารละลายสีแดงของ  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  เมื่อเติม  $\text{SCN}^-$  เกินพอเล็กน้อยที่จุดสมมูล



แดง

การไทเทรตโดยวิธีของโวลฮาร์ด จะได้ผลดีในสารละลายที่เป็นกรด ทั้งนี้เพื่อป้องกันการเกิดเหล็กไฮดรอกไซด์ และยังมีผลทำให้คาร์บอเนต, ออกซาเลต และอาร์ซีเนตไม่รบกวนการตกตะกอน เพราะไอออนเหล่านี้จะเกิดตะกอนกับ  $\text{Ag}^+$  ในสารละลายที่เป็นกลาง

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

**ตัวอย่างที่ 8.2** จากการทดลองพบว่าความเข้มข้นของ  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  ที่สามารถมองเห็นสีได้ประมาณ  $6.4 \times 10^{-6} \text{ M}$  ในการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 F  $\text{Ag}^+$  กับ 0.100 F KSCN ควรใช้ความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{3+}$  เท่าไรจึงจะทำให้ความผิดพลาดของการไทเทรตมีค่าเท่ากับ 0

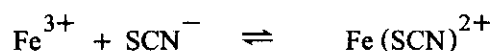
สำหรับการไทเทรตที่มีความผิดพลาดของการไทเทรตเท่ากับ 0 สีของ  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  ควรเกิดขึ้นเมื่อมีความเข้มข้นของ  $\text{Ag}^+$  ที่จุดสมมูลเท่ากับผลบวกของไซโอไอโซยานेटทั้งสองสปีชีส์

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= [\text{SCN}^-] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] \\ &= [\text{SCN}^-] + 6.4 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\frac{K_{sp}}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + 6.4 \times 10^{-6}$$

$$[\text{SCN}^-]^2 + 6.4 \times 10^{-6} [\text{SCN}^-] - 1.1 \times 10^{-12} = 0$$

$$[\text{SCN}^-] = 1.7 \times 10^{-7} \text{ โมลต่อลบ.คม.}$$



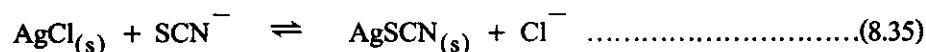
ค่า  $K_f$  ของ  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  คือ  $1.4 \times 10^2$

$$K_f = 1.4 \times 10^2 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = \frac{6.4 \times 10^{-6}}{[\text{Fe}^{3+}](1.7 \times 10^{-7})}$$

$$\therefore [\text{Fe}^{3+}] = 0.27 \text{ โมลต่อลบ.คม.}$$

ปริมาณของ  $[\text{Fe}^{3+}]$  ที่ได้จากการคำนวณนี้ โดยทางปฏิบัตินำมาใช้ไม่ได้ผลดีเพราะว่าความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{3+}$  เมื่อมากกว่า 0.2 M จะทำให้มีความลำบากในการสังเกตสีที่จุดยุติเพราะสีของ  $\text{Fe}^{3+}$  เข้มกว่า โดยปกติในการทดลองจะใช้ปริมาณความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{3+}$  เท่ากับ 0.01 F เนื่องจากความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{3+}$  ขนาดนี้สามารถทำให้เห็นสีของ  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  ได้ชัดเจน จากการคำนวณถ้าความผิดพลาดของการไทเทรตที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับ  $\pm 1$  ppt (หนึ่งในพันส่วน) แล้วความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{3+}$  ที่ใช้จะอยู่ระหว่าง 0.002 ถึง 1.6 F ดังนั้นแสดงว่า การใช้ความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{3+}$  เท่ากับ 0.01 F จะทำให้มีข้อผิดพลาดไม่เกิน 1 ppt ซึ่งน้อยมาก จนแสดงได้ว่าการไทเทรตไม่มีข้อผิดพลาดเกิดขึ้น การไทเทรตจึงไม่จำเป็นต้องทำอินดิเคเตอร์แบบลงค์

การนำเอาวิธีของโวลฮาร์ด มาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของคลอไรด์ไอออน ทำได้โดยการไทเทรตย้อนกลับโดยเติมสารละลายมาตรฐาน  $\text{Ag}^+$  ให้มากเกินไปแล้วไทเทรต  $\text{Ag}^+$  ที่มากเกินไปด้วยสารละลายมาตรฐาน  $\text{SCN}^-$  (KSCN) เงินคลอไรด์จะต่างจากเงินเฮไลด์ตัวอื่น ๆ ตรงที่ว่ามีการละลายมากกว่าเงินไซโอไซยานาต ( $\text{AgSCN}$ ) เล็กน้อย จึงทำให้ที่ใกล้ถึงจุดสมมูลเกิดปฏิกิริยาดังนี้



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

$$\frac{0.1 \times 0.01}{100} = 10^{-5} \text{ F ที่จุดสมมูล}$$

$$K = \frac{K_{sp} \text{AgCl}}{K_{sp} \text{AgSCN}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]} = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} \dots\dots\dots(8.36)$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.1 \times 10^{-12}} = 1.65 \times 10^2$$

$$[\text{Cl}^-] = K[\text{SCN}^-] = 1.65 \times 10^2 \times 10^{-5}$$

$$= 1.65 \times 10^{-3}$$

จากการคำนวณแสดงว่าที่จุดสมมูล ถ้าสารละลายมีปริมาตรทั้งหมดเป็น 100 ลบ.ซม. จะมี  $[\text{Cl}^-]$  เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา (8.35) จำนวน  $1.6 \times 10^{-3}$  โมลต่อลบ.ซม. ซึ่งแสดงว่า  $\text{SCN}^-$  ที่ถูกใช้ในปฏิกิริยานี้ก็มีค่าเท่ากับ  $1.6 \times 10^{-3}$  โมลต่อลบ.ซม. ด้วย เราสามารถคำนวณหาได้ว่า  $\text{SCN}^-$  ที่ต้องใช้ไปจำนวน  $1.6 \times 10^{-3}$  โมลต่อลบ.ซม. เป็นที่ลูกบาศก์เซ็นติเมตร ในเมื่อความเข้มข้นของ  $\text{SCN}^-$  ที่ใช้เดิมมีค่าเท่ากับ 0.1 F

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

แสดงว่า  $\text{SCN}^-$  ที่ใช้เกินความจริง = 1.6 ลบ.ซม.

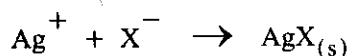
จะเห็นได้ว่า วิธีการของไวลฮาร์ต เมื่อนำมาใช้กับการหาปริมาณคลอไรด์จะทำให้ผลที่ได้ผิดพลาดคือต้องใช้  $\text{SCN}^-$  มากกว่าความเป็นจริงถึง 1.6 ลบ.ซม. จึงได้มีนักวิทยาศาสตร์พยายามคิดค้นหาวิธีแก้ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้น เช่น โดยการกรองตะกอน  $\text{AgCl}$  ออกมาก่อนไทเทรต แต่วิธีนี้ได้ผลไม่ดีนัก เพราะการกรองทำให้เสียเวลาและอาจทำให้เกิดข้อผิดพลาดขณะทำการกรองอีกด้วย

วิธีที่คิดและนิยมใช้กันก็คือ วิธีของคาลด์เวลล์และโมเยอร์ (Caldwell and Moyer) คาลด์เวลล์ได้  
 คัดแปลงวิธีการโวลฮาร์ด โดยการเติมไนโตรเบนซินลงไปในการละลายหลังจากเติม  $\text{Ag}^+$  ที่มาก  
 เกินพอแล้ว เพื่อให้ไนโตรเบนซิน ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ฉาบ (coated) ตะกอน  $\text{AgCl}$  ทำให้ตะกอน  
 $\text{AgCl}$  ไม่สัมผัสกับสารละลาย จึงทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยา  $\text{AgCl} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN} + \text{Cl}^-$   
 การทดลองจึงได้ผลถูกต้องมากยิ่งขึ้น

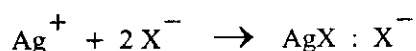
### 4.3 วิธีแอดซอร์ชันอินดิเคเตอร์ หรือฟาเจนส์

#### (Adsorption Indicator or Fajan's Method)

อินดิเคเตอร์กลุ่มนี้คือ สารประกอบอินทรีย์ที่สามารถถูกดูดซับที่ผิวของตะกอนและ  
 ทำให้เกิดสีขึ้นภายใต้สภาวะที่แน่นอนและคงที่ที่ใกล้เคียงกับจุดสมมูลของการไทเทรต อินดิเคเตอร์  
 ที่ใช้กันมาก ได้แก่ ฟลูออเรสซิน (fluorescein) ซึ่งเป็นกรดอ่อนสารอินทรีย์พวกสีย้อม (weak  
 organic acid dye) ซึ่งใช้ได้ดีกับการไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์ อินดิเคเตอร์ฟลูออเรสซินสามารถ  
 แยกตัวให้ไฮโดรเจนไอออน และไอออนลบที่เรียกว่า ฟลูออเรสซินेटไอออน ซึ่งมีสีเขียวแกม  
 เหลืองในสารละลาย ฟลูออเรสซินेटไอออนสามารถรวมตัวกับ  $\text{Ag}^+$  ให้เกลือเงินที่ละลายได้น้อย  
 ดังนั้นการใช้อินดิเคเตอร์ตัวนี้ต้องให้มีปริมาณความเข้มข้นที่พอเหมาะ ถ้าความเข้มข้นมากเกินไป  
 จะทำให้ตกตะกอนเงินฟลูออเรสซินेटได้ เมื่อเริ่มต้นทำการไทเทรตสารละลายจะมีสีของอินดิเคเตอร์  
 ฟลูออเรสซินेटเป็นสีเขียวแกมเหลือง เมื่อเติม  $\text{Ag}^+$  ลงไปทำให้เกิด  $\text{AgCl}$  และในสารละลายยังมี  
 $\text{Cl}^-$  มากเกินพอ ถ้าการไทเทรตยังไม่ถึงจุดสมมูล  $\text{Cl}^-$  จะถูกดูดซับ (adsorp) ที่ผิวของตะกอน  
 ทำให้ตะกอนมีประจุเป็นลบ ฟลูออเรสซินेटไอออนซึ่งมีประจุเป็นลบเช่นกัน จะไม่ถูกดูดซับใน  
 ขั้นนี้ เมื่อการไทเทรตถึงจุดสมมูลตะกอนจะเริ่มมีประจุเป็นบวก ฟลูออเรสซินेटจะเริ่มถูกดูดซับ  
 ด้วยตะกอนที่ชั้นของแคตไอออนให้สีชมพูของเงินฟลูออเรสซินेटเกิดขึ้น การดูดซับอินดิเค  
 เตอร์นี้สามารถทำให้กลายการดูดซับได้โดยทำการไทเทรตย้อนกลับคือ เติมคลอไรด์ไอออนลงไป  
 ก็จะทำให้  $\text{Cl}^-$  เข้าไปที่ผิวของตะกอนแทนที่ฟลูออเรสซินेटไอออน สีชมพูของเงินฟลูออเรสซินेट  
 ก็จะหายไป



ปฏิกิริยาของการไทเทรต



ปฏิกิริยาก่อนถึงจุดสมมูล



**ตารางที่ 8.3** ตารางแสดงความสามารถของไอออนลบที่จะถูกดูดซับด้วยตะกอน AgX ที่ pH 7 (เรียงจากมากไปน้อย)

---

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| 1. Erythrosin Anion             | 6. $\text{Cl}^-$ , dichlorofluoresceinate anion |
| 2. $\text{I}^-$ , $\text{CN}^-$ | 7. $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$                   |
| 3. $\text{SCN}^-$               | 8. fluoresceinate anion                         |
| 4. $\text{Br}^-$                | 9. $\text{NO}_3^-$                              |
| 5. Eosin anion                  | 10. $\text{ClO}_4^-$                            |

---

จากตารางที่ 8.3 พิจารณาได้ว่าฟลูออเรสเซอินแอนไอออน สามารถใช้เป็นอินดิเคเตอร์สำหรับเฮไลด์ตัวใดก็ได้ เพราะมีความสามารถในการดูดซับต่ำกว่า กรณีโคคลอโรฟลูออเรสเซอิน และกรดแอสซิติคจะใช้เป็นอินดิเคเตอร์สำหรับคลอไรด์ไม่ได้ ที่ pH 7 แต่ถ้าลด pH ลงเป็น 4 จะใช้ได้ดีเพราะเมื่อเพิ่มความเป็นกรดจะทำให้ความสามารถของโคคลอโรฟลูออเรสเซอิน และกรดแอสซิติค ลดลง สำหรับอีริโทรซินแอนไอออน สามารถถูกดูดซับได้ดีที่สุด จึงไม่สามารถนำมาใช้ในการไทเทรตเฮไลด์ได้

**กิจกรรมที่ 8.5**

จงสรุปวิธีการหาปริมาณคลอไรด์ด้วยวิธี Mohr, Volhard และ Fajans แต่ละวิธีมีหลักการวิเคราะห์อย่างไร

ตารางที่ 8.4 อินดิเคเตอร์ที่สามารถถูกดูดซับบางตัว

| อินดิเคเตอร์        | ไอออนที่ถูกไทเทรต                             | ไทแทรนด์            | เงื่อนไข  |
|---------------------|---|---------------------|---|
| Dichlorofluorescein | $\text{Cl}^-$                                 | $\text{Ag}^+$       | pH 4  |
| Fluorescein         | $\text{Cl}^-$                                 | $\text{Ag}^+$       | pH 7 – 8  |
| Eosin               | $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ | $\text{Ag}^+$       | pH 2  |
| Thorin              | $\text{SO}_4^{2-}$                            | $\text{Ba}^{2+}$    | pH 1.5 – 3.5                                    |
| Bromcresol green    | $\text{SCN}^-$                                | $\text{Ag}^+$       | pH 4 – 5  |
| Methyl violet       | $\text{Ag}^+$                                 | $\text{Cl}^-$       | Acid solution                                   |
| Rhodamine 6 G       | $\text{Ag}^+$                                 | $\text{Br}^-$       | Sharp in presence of $\text{HNO}_3$ up to 0.3 M |
| Orthochrome T       | $\text{Pb}^+$                                 | $\text{CrO}_4^{2-}$ | Neutral 0.02 M Solution                         |
| Bromphenol blue     | $\text{Hg}_2^{2+}$                            | $\text{Cr}^-$       | 0.1 M solution                                  |

### 5. การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรต

(Calculation of titration error)

จากการวิเคราะห์หาปริมาณเฮไลต์ทั้ง 3 วิธี คือ มอห์ร์ โวลฮาร์ด และฟาเจนส์ พบว่าวิธีของมอห์ร์ และโวลฮาร์ดจะมีความผิดพลาดของการไทเทรตเกิดขึ้นได้เนื่องจากความเข้มข้นของอินดิเคเตอร์ที่ใช้ ส่วนวิธีของฟาเจนส์จะขึ้นอยู่กับชนิดของอินดิเคเตอร์ที่ใช้ คือขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการแตกตัว ( $K_a$ ) และค่าผลคูณของการละลายเมื่อดูดซับที่ผิวของตะกอน  $\text{Ag}^+ \text{In}^-$  ถ้ามีการควบคุม pH ของสารละลายในการไทเทรต และเลือกใช้อินดิเคเตอร์ได้เหมาะสม การเกิด



ความผิดพลาดของการไทเทรตโดยวิธีฟาเจนส์จะน้อยมาก ดังนั้นในการคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรตจะไม่กล่าวถึงวิธีการของฟาเจนส์

### 5.1 การคำนวณความผิดพลาดที่เกิดจากการไทเทรตโดยวิธีมอร์

ในการไทเทรตเฮไลด์ไอออนด้วยเงินไนเตรต ทุก ๆ จุดที่ทำการไทเทรตจะมีสมการประจุมดุลคือ

$$[\text{Na}^+] + [\text{Ag}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{X}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-] \dots\dots\dots(8.37)$$

เมื่อเฮไลด์ไอออนมาจากเกลือโซเดียมเฮไลด์

ถ้าในการไทเทรตกระทำในสารละลายที่เป็นกลาง แสดงว่า

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{นั่นคือ}$$

$$[\text{Na}^+] + [\text{Ag}^+] = [\text{X}^-] + [\text{NO}_3^-] \quad \dots\dots\dots(8.38)$$

เมื่อ x คือเศษส่วนของการถูกไทเทรตของเฮไลด์ไอออน

$$\therefore x = \frac{C_{\text{Ag}^+}}{C_{\text{x}^-}} = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{Na}^+]} \quad \dots\dots\dots(8.39)$$

ความเข้มข้นของ  $\text{Ag}^+$  ที่ใช้ในการไทเทรตจะมีค่าเท่ากับไนเตรตไอออนด้วย

$$C_{\text{Ag}^+} = [\text{NO}_3^-] \quad \dots\dots\dots(8.40)$$

และความเข้มข้นของเฮไลด์ไอออนทั้งหมดที่มีอยู่ก่อนถูกไทเทรตจะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของโซเดียมไอออน (เพราะใช้เกลือโซเดียมเฮไลด์)

$$C_{\text{x}^-} = [\text{Na}^+] \quad \dots\dots\dots(8.41)$$

แทนค่าสมการ (8.40) และ (8.41) ลงในสมการที่ (8.38)

$$C_{\text{x}^-} + [\text{Ag}^+] = [\text{X}^-] + C_{\text{Ag}^+} \quad \dots\dots\dots(8.42)$$

ย้ายข้างแล้วนำ  $C_{\text{x}^-}$  หารตลอด

$$\frac{C_{\text{Ag}^+} - C_{\text{x}^-}}{C_{\text{x}^-}} = \frac{[\text{Ag}^+] - [\text{X}^-]}{C_{\text{x}^-}} \quad \dots\dots\dots(8.43)$$

$$\frac{C_{\text{Ag}^+}}{C_x} - 1 = \frac{[\text{Ag}^+] - [\text{X}^-]}{C_x} \quad \dots\dots\dots(8.44)$$

ในเมื่อ  $\frac{C_{\text{Ag}^+}}{C_x}$  คือ  $x$

$$\therefore x - 1 = \frac{[\text{Ag}^+] - [\text{X}^-]}{C_x} \quad \dots\dots\dots(8.45)$$

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

$$\text{นั่นคือ } \% \text{ titration error} = \frac{[\text{Ag}^+] - [\text{X}^-]}{C_x} \times 100 \quad \dots\dots\dots(8.46)$$

**ตัวอย่างที่ 8.3** สารละลาย 0.050 M  $\text{KIO}_3$  ถูกไทเทรตกับ 0.050 M  $\text{AgNO}_3$  โดยใช้โครเมตไอออนเป็นอินดิเคเตอร์ จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต ถ้าพบว่าที่จุดยุติมีความเข้มข้นของโครเมตไอออนเท่ากับ  $5.0 \times 10^{-3}$  M

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

**วิธีทำ** จากสมการที่ 8.46

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

ที่จุดยุติ  $[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-12}$

$$[\text{Ag}^+] = \left( \frac{2.0 \times 10^{-12}}{5.0 \times 10^{-3}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 2.0 \times 10^{-5}$$

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

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

ความเข้มข้นของ  $\text{IO}_3^-$  เริ่มต้นมีค่าเท่ากับ 0.05 M เมื่อนำมาไทเทรตกับ  $\text{AgNO}_3$  ที่เข้มข้น 0.050 M ด้วย แสดงว่าถ้าไทเทรตถึงจุดสมมูล ปริมาตรของสารละลายจะมีค่าเป็น 2 เท่าของตอนเริ่มต้น

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

แทนค่าลงในสมการที่ 8.46

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

ความผิดพลาดของการไทเทรตที่เกิดขึ้นนี้จะเป็นความผิดพลาดที่จุดยุติเกิดขึ้นก่อนถึงจุดสมมูล

## 5.2 การคำนวณหาความผิดพลาดที่เกิดจากการไทเทรตโดยวิธีโวลฮาร์ด

เมื่อต้องการหาปริมาณเฮไลด์ เช่น คลอไรด์ โดยวิธีโวลฮาร์ด ต้องใช้  $\text{Ag}^+$  ที่มากเกินไปเล็กน้อยในสารละลายคลอไรด์ จากนั้นไทเทรต  $\text{Ag}^+$  ส่วนที่เกินพอด้วย  $\text{SCN}^-$  โดยใช้  $\text{Fe}^{3+}$  เป็นอินดิเคเตอร์ ค่าคงที่ของสมมูลที่เกิดขึ้นในสารละลาย คือ

$$K_f = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 10^{2.20} \dots\dots\dots(8.47)$$

$$K_{\text{sp}} \text{AgCl} = 1.0 \times 10^{-10} \dots\dots\dots(8.48)$$

$$K_{\text{sp}} \text{AgSCN} = 1.0 \times 10^{-12} \dots\dots\dots(8.49)$$

สมการมวลสมดุล

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeSCN}^{2+}] \dots\dots\dots(8.50)$$

**สมการประจุสมดุล**

$$[Ag^+] + [Na^+] + [K^+] + 3[Fe^{3+}] + 2[FeSCN^{2+}]$$

$$= [NO_3^-] + [Cl^-] + [SCN^-] + [\text{แอนไอออนของ } Fe^{3+}] \dots\dots\dots(8.51)$$

ในเมื่อ

$$[Na^+] = C_{Cl^-}$$

$$[K^+] = C_{SCN^-}$$

$$[NO_3^-] = C_{Ag^+}$$

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

$$\therefore [Ag^+] + C_{Cl^-} + C_{SCN^-} + 3[Fe^{3+}] + 2[FeSCN^{2+}]$$

$$= C_{Ag^+} + [Cl^-] + [SCN^-] + 3C_{Fe^{3+}} \dots\dots\dots(8.52)$$

เพราะว่าการไทเทรตเป็นชนิดการไทเทรตย้อนกลับ ดังนั้นเศษส่วนของการถูกไทเทรตของคลอไรด์ไอออนสามารถให้นิยามได้ดังนี้คือ

$$X = \frac{(C_{Ag^+} - C_{SCN^-})}{C_{Cl^-}} \dots\dots\dots(8.53)$$

ความผิดพลาดของการไทเทรตคือ (X - 1)

∴ นำค่า -1 หักออกจากสมการที่ (8.53) ทั้งสองข้าง

$$(X - 1) = \frac{(C_{Ag^+} - C_{SCN^-} - C_{Cl^-})}{C_{Cl^-}} \dots\dots\dots(8.54)$$

จากสมการที่ (8.50) คูณ 3

$$3C_{Fe^{3+}} = 3[Fe^{3+}] + 3[FeSCN^{2+}] \dots\dots\dots(8.55)$$

จากสมการที่ (8.55) แทนค่าลงในสมการที่ (8.52) จะได้

$$[Ag^+] + C_{Cl^-} + C_{SCN^-} - [FeSCN^{2+}] = C_{Ag^+} + [Cl^-] + [SCN^-] \dots(8.56)$$

ย้ายข้างสมการที่ (8.56)

$$C_{Ag^+} - C_{SCN^-} - [C_{Cl^-}] = [Ag^+] - [Cl^-] - [SCN^-] - [FeSCN^{2+}] \dots(8.57)$$

แทนค่าสมการที่ (8.57) ลงในสมการที่ (8.54)

$$(X - 1) = \frac{[Ag^+] - [Cl^-] - [SCN^-] - [FeSCN^{2+}]}{C_{Cl^-}} \dots\dots\dots(8.58)$$

$$\% \text{ titration error} = \left( \frac{[Ag^+] - [Cl^-] - [SCN^-] - [FeSCN^{2+}]}{C_{Cl^-}} \right) \times 100 \dots\dots\dots(8.59)$$

**ตัวอย่างที่ 8.4** 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 M AgNO<sub>3</sub> ถูกเติมลงไป 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.1 M สารละลายไซเดียมคลอไรด์ที่มีฤทธิ์เป็นกรด Ag<sup>+</sup> ที่มากเกินไปถูกไทเทรตด้วย 0.100 M KSCN โดยใช้ Fe<sup>3+</sup> เป็นอินดิเคเตอร์ การไทเทรตหยุดเมื่อความเข้มข้นของ [FeSCN<sup>2+</sup>] มีค่าเท่ากับ 6.0 × 10<sup>-6</sup> M จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต เมื่อความเข้มข้นของ Fe<sup>3+</sup> ที่อยู่ในสารละลาย ณ จุดยุติมีค่าเท่ากับ 0.010 M

**วิธีทำ** จากสมการ 8.47

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

$$\therefore [SCN^-] = \frac{6.0 \times 10^{-6}}{0.01 \times 10^{2.20}} = 3.79 \times 10^{-6} \text{ M} \dots\dots\dots(1)$$

จากสมการ (8.48) และ (8.49)

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

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

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

$$\begin{aligned}
 [\text{Ag}^+] &= \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} \\
 &= \frac{1.0 \times 10^{-10}}{3.79 \times 10^{-4}} = 2.64 \times 10^{-7} \quad \dots\dots\dots(3)
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 \therefore C_{\text{Cl}^-} &= \frac{25.0 \times 0.100}{100} \\
 &= 2.50 \times 10^{-2} \quad \dots\dots\dots(4)
 \end{aligned}$$

แทนค่าสมการที่ (1), (2), (3) และ (4) ลงในสมการที่ (8.59)

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

การคำนวณข้างบนนี้เป็นการคำนวณความผิดพลาดของการไทเทรตแบบย้อนกลับโดยที่ตะกอนเงินคลอไรด์ที่เกิดขึ้นมีสมดุลอยู่ในสารละลายที่ถูกไทเทรตด้วย พบว่าถ้ามีการกรองตะกอนเงินคลอไรด์ออกหรือป้องกันไว้ด้วยตัวทำลายอินทรีย์ในโตรเบนซินจะทำให้ความผิดพลาดของการไทเทรตลดลง เพราะว่ามีตะกอนเงินคลอไรด์ในสารละลายที่ทำการไทเทรต จากสมการ (8.58) จะได้

$$\begin{aligned}
 (X - 1) &= \frac{[\text{Ag}^+] - [\text{SCN}^-] - [\text{FeSCN}^{2+}]}{C_{\text{Cl}^-}} \\
 [\text{FeSCN}^{2+}] &= 6.0 \times 10^{-6} \text{ M} \\
 \text{SCN}^- &= 3.79 \times 10^{-6} \\
 [\text{Ag}^+] &= \frac{1.0 \times 10^{-12}}{3.79 \times 10^{-6}} = 2.64 \times 10^{-7} \text{ M} \\
 C_{\text{Cl}^-} &= 0.025
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \% \text{ titration error} &= \left( \frac{2.64 \times 10^{-7} - 3.79 \times 10^{-6} - 6.0 \times 10^{-6}}{0.025} \right) \times 100 \\ &= 0.038 \end{aligned}$$

### กิจกรรมที่ 8.6

1. การไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์โดยวิธีมอร์ที่จุดยุติพบว่า มีความเข้มข้นของโครเมตไอออนเท่ากับ  $2 \times 10^{-3}$  M เมื่อไทเทรต 0.10 M NaCl จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.10 M AgNO<sub>3</sub> จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต

2. ทำการไทเทรต 0.1 M KSCN จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.1 M AgNO<sub>3</sub> โดยใช้ Fe<sup>3+</sup> เป็นอินดิเคเตอร์ การไทเทรตยุติเมื่อความเข้มข้นของ Fe(SCN)<sup>2+</sup> มีค่าเท่ากับ  $6.5 \times 10^{-6}$  M และ Fe<sup>3+</sup> ที่อยู่ในสารละลาย ณ จุดยุติมีค่าเท่ากับ 0.001 M จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต





## แบบทดสอบหลังเรียน บทที่ 8

ให้นักศึกษาตอบคำถามต่อไปนี้โดยละเอียด

1. ไอออนใดที่นิยมวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีการไทเทรตแบบตกตะกอน
2.  $pAg$  และ  $pCl$  มีความหมายอย่างไร
3. ที่จุดสมมูลของการไทเทรตค่า  $pAg$  และ  $pCl$  จะมีค่าเท่ากับเท่าไร
4. ลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรตขึ้นอยู่กับอะไร
5. ทำไมสารละลายผสมของ  $I^- + Cl^-$  จึงสามารถถูกไทเทรต หาปริมาณแต่ละไอออนได้ และไอออนใดควรถูกไทเทรตก่อนเมื่อใช้  $Ag^+$  เป็นไทแทรนด์
6. ความผิดพลาดของการไทเทรตที่เป็นลบ (negative error) และที่เป็นบวก (positive error) มีความหมายอย่างไร
7. การหาจุดยุติโดยวิธีการไทเทรตแบบตกตะกอนมีกี่วิธี อะไรบ้าง
8. ทำไมไอออนของสังกะสี นิกเกิล เหล็ก อะลูมิเนียม จึงไม่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณ โดยการไทเทรตกับไฮดรอกไซด์ไอออนได้
9. สารตัวอย่าง  $NaCl$  หนัก 0.5850 กรัม นำมาละลายเป็นสารละลาย 100 ลบ.ซม. ด้วยน้ำบริสุทธิ์ นำ 25 ลบ.ซม. ของสารละลายตัวอย่างนี้มาไทเทรตพอดีกับ 0.1200 N  $AgNO_3$  จำนวน 18.50 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์คลอไรด์ในสารตัวอย่าง

### เฉลยแบบทดสอบ

1. เฮไลด์ไอออน เช่น  $Cl^-$ ,  $Br^-$  และ  $I^-$  โดยใช้เงินไอออนเป็นไทแทรนด์
2.  $pAg = -\log[Ag^+]$      $pCl = -\log[Cl^-]$
3.  $pAg = pCl = \frac{1}{2} pK_{sp}$
4. ความเข้มข้นของสารละลายที่ไทเทรตกับค่า  $K_{sp}$
5. เพราะมีค่า  $K_{sp}$  ต่างกัน  $I^-$  ควรถูกไทเทรตก่อน เพราะมีค่า  $K_{sp}$  ต่ำกว่า
6. negative error คือความผิดพลาดที่เกิดขึ้นโดยจุดยุติเกิดก่อนจุดสมมูล  
positive error คือความผิดพลาดที่เกิดขึ้นโดยจุดยุติเกิดหลังจุดสมมูล

7. มี 3 วิธี คือ
  1. Mohr method (ดูรายละเอียดเพิ่มเติมหน้า 638)
  2. Volhard method (ดูรายละเอียดเพิ่มเติมหน้า 640)
  3. Fajans method (ดูรายละเอียดเพิ่มเติมหน้า 643)
8. เพราะตะกอนไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถดูดซับไฮดรอกไซด์ไอออนที่มีอยู่ก่อนถึงจุดสมมูลได้ดี ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นไม่แน่นอน และไม่มีอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม
9. 53.89%

## แบบฝึกหัด

1. ในการหาปริมาณโดยวิธีโวลฮาร์ด ทำไมการหาปริมาณคลอไรด์จึงมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นได้มากกว่าโบรไมด์ และไอโอดีน
2. จงสร้างกราฟที่พลอตระหว่าง  $pAg$  กับ  $pCl$  และ  $pAg$  กับ  $pCrO_4$  ในการไทเทรตแบบตกตะกอน โดยแสดงให้เห็นความแตกต่างระหว่างกราฟทั้งสอง
3. สารตัวอย่าง 0.6000 กรัม ประกอบด้วย  $BaCl_2$  และ  $KBr$  เท่านั้น ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 46.20 ลบ.ซม. ของ 0.1200 N  $AgNO_3$  เกิดการตกตะกอนเฮไลด์เป็น  $AgCl$  และ  $AgBr$  จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $BaCl_2$  ในสารผสมนี้ ตอบ 68.3
4. สารตัวอย่างที่ประกอบด้วย  $NaCl$ ,  $NaBr$  และ  $NaI$  เท่านั้นหนัก 0.3533 กรัม ทำการไทเทรตพอดีกับ 0.1000 N  $AgNO_3$  จำนวน 45.0 ลบ.ซม. เมื่อนำสารตัวอย่างนี้ขนาดเดิมมาทำปฏิกิริยากับไดโครเมต ในสารละลายกรดเพื่อออกซิไดส์โบรไมด์ และไอโอดีนเป็นโบรมีนและไอโอดีน แล้วนำสารละลายนี้มาไทเทรตกับสารละลาย  $AgNO_3$  ชนิดเดิม เพื่อตกตะกอนคลอไรด์ ปรากฏว่าใช้  $AgNO_3 = 30.00$  ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaI$  ในสารตัวอย่าง ตอบ  $NaCl = 49.30\%$     $NaBr = 27.22\%$     $NaI = 23.43\%$
5. สารตัวอย่างหนัก 0.7500 กรัม ประกอบด้วย  $KClO_3$  กับสารที่ไม่เกิดปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์ให้เป็นคลอไรด์ ใช้วิธีของโวลฮาร์ดเพื่อหาปริมาณคลอไรด์โดยใช้ 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1225 N  $AgNO_3$  เดิมลงในสารละลายแล้วไทเทรต  $Ag^+$  ที่มากเกินไปด้วย 0.1080 N  $KSCN$  ปรากฏว่าต้องใช้  $KSCN = 9.60$  ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $KClO_3$  ในสารตัวอย่าง ตอบ 83.14
6. สารตัวอย่างหนัก 0.5000 กรัม ประกอบด้วยไตรโซเดียมฟอสเฟตและมลทินที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ถูกนำมาละลายและทำให้สะเทินหลังจากนั้นเติม 50 ลบ.ซม. ของ 0.200 N  $AgNO_3$  แล้วกรองตะกอน  $Ag_3PO_4$  ออก สารละลายที่ได้จากการกรองถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.1500 N  $KSCN$  ปรากฏว่าต้องใช้  $KSCN$  เท่ากับ 22.80 ลบ.ซม. (วิธีของโวลฮาร์ด)

สำหรับตะกอน  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ถูกนำมาละลายในกรดไนตริกแล้วไทเทรตด้วยสารละลาย  $\text{KSCN}$  ชนิดเดิม ปรากฏว่าใช้ไปเท่ากับ 43.85 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{P}_2\text{O}_5$  ในสารตัวอย่าง โดย

- คำนวณจากการไทเทรต  $\text{Ag}^+$  ที่มากเกินไปในสารละลายที่กรองได้
  - คำนวณจากตะกอนที่นำมาละลายแล้วทำการไทเทรต
- เหรียญบาท 1 อันหนัก 5.505 กรัม ถูกนำมาละลายในกรดไนตริก และทำให้สารละลายมีปริมาตร 250 ลบ.ซม. นำสารละลายมา 25.00 ลบ.ซม. ไทเทรตด้วย 41.00 ลบ.ซม. ของ 0.05100 N  $\text{KSCN}$  จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของเงินในเหรียญบาท
  - ในการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 M คลอไรด์ด้วย 0.100 M  $\text{AgNO}_3$  โดยวิธีมอห์ร์ จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตในเทอมของปริมาตรของ  $\text{AgNO}_3$  ที่ต้องการใช้ไปเพื่อทำให้เกิดจุดยุติในสารละลายที่มีสภาวะดังต่อไปนี้
    - 1.00 มิลลิโมลของ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ในสารละลาย
    - ความเข้มข้นของ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ตอนสุดท้าย = 0.100 M
    - 1.00 มิลลิโมลของ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  สารละลายมี pH = 4.00
  - สีแดงของ  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่บ่งบอกจุดยุติของการไทเทรตโดยวิธีโวลฮาร์ด ซึ่งสามารถสังเกตได้เมื่อมีความเข้มข้นเท่ากับ  $6.4 \times 10^{-6}$  M จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{3+}$  ที่ต้องใช้เพื่อทำให้สามารถเห็นจุดยุติที่จุดเดียวกับจุดสมมูล โดยไม่จำเป็นต้องกรองเอาตะกอน  $\text{AgCl}$  ออกก่อนไทเทรต  $\text{Ag}^+$  ด้วย  $\text{SCN}^-$   
(หมายเหตุ : เมื่อไม่มีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นแสดงว่า  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{SCN}^-] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ )
  - สารตัวอย่างหนัก 3.133 กรัม เมื่อนำมาละลายแล้วเจือจางให้เป็น 500 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของคลอไรด์ในสารตัวอย่างจากวิธีต่าง ๆ ดังต่อไปนี้
    - สารตัวอย่าง 50.00 ลบ.ซม. ตกตะกอนเป็น  $\text{AgCl}$  ได้หนัก 0.7562 กรัม
    - สารตัวอย่าง 25.00 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.09467 N จำนวน 27.79 ลบ.ซม. โดยวิธีของมอห์ร์ แบลงค์ของไทเทรต = 0.12 ลบ.ซม.
    - สารตัวอย่าง 40.00 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.09467 N จำนวน 20.29 ลบ.ซม. โดยวิธีฟานเจนส์

- d) เติม  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.0626 N จำนวน 20.00 ลบ.ซม. ลงในสารละลายตัวอย่าง 10.00 ลบ.ซม. ไทเทรต  $\text{Ag}^+$  ที่มากเกินไปด้วย 0.0306 N  $\text{SCN}^-$  ปรากฏว่าใช้  $\text{SCN}^-$  ไปเท่ากับ 6.49 ลบ.ซม. (วิธีของโวลฮาร์ด)

ตอบ a)  $\text{Cl} = 59.97\%$

11. 5.00 มิลลิโมลของ  $\text{NaCl}$  ถูกนำมาละลายใน 50 ลบ.ซม. ของ 0.0100 F  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  แล้วนำมาไทเทรตด้วย 0.100 F  $\text{AgNO}_3$  จงคำนวณหาค่า  $p\text{Cl}$  เมื่อ  $\text{AgCrO}_4$  เริ่มตกตะกอน
12. สารตัวอย่างของเกลือ  $\text{NaX}$  จำนวน 50.0 ลบ.ซม. เข้มข้น 0.10 F ถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.10 F  $\text{AgNO}_3$  เพื่อเกิดเป็นตะกอน  $\text{AgX}$  จงคำนวณหาค่า  $pX$  หลังจากเติม  $\text{AgNO}_3$  ไป 49.90 ลบ.ซม. โดยคำนวณดังนี้
- a) ตัดค่าการละลายของ  $\text{AgX}$  ทิ้งไป
- b) นำการละลายของ  $\text{AgX}$  มาคิดด้วย
- ให้คำนวณเมื่อ  $\text{AgX}$  มีค่าการละลายดังนี้ (1)  $1 \times 10^{-6}$ , (2)  $1 \times 10^{-8}$ , (3)  $1 \times 10^{-10}$
13. โจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 12 แต่เปลี่ยนสารละลายเป็น  $\text{NaI}$
14. สารละลาย 0.10 F  $\text{NaBr}$  จำนวน 50 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.10 F  $\text{AgNO}_3$  จงคำนวณหาค่าของ  $p\text{Br}$  ที่ 49.9 และ 50.1 ลบ.ซม. ของไทแทรนด์ที่เติมลงไป
15. จงคำนวณหาค่า  $p\text{Cl}$  และ  $p\text{Ag}$  ของสารละลายที่เกิดจากการผสม
- a) 75 ลบ.ซม. ของ 0.10 F  $\text{NaCl}$  + 25 ลบ.ซม. ของ 0.12 F  $\text{AgNO}_3$
- b) 40 ลบ.ซม. ของ 0.10 F  $\text{NaCl}$  + 60 ลบ.ซม. ของ 0.15 F  $\text{AgNO}_3$
- c) 40 ลบ.ซม. ของ 0.15 F  $\text{NaCl}$  + 60 ลบ.ซม. ของ 0.10 F  $\text{AgNO}_3$
16. จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตโดยการพลอระหว่าง  $pM$  กับปริมาตรของไทแทรนด์ที่เติมของการไทเทรตต่อไปนี้
- a) 20.0 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F  $\text{AgNO}_3$  กับ 0.02000 F  $\text{NH}_4\text{SCN}$
- b) 30.0 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F  $\text{AgNO}_3$  กับ 0.0200 F  $\text{KI}$
- c) 30.0 ลบ.ซม. ของ 0.00100 F  $\text{AgNO}_3$  กับ 0.00100 F  $\text{NaCl}$
- d) 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  กับ 0.02000 F  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- e) 60.0 ลบ.ซม. ของ 0.0300 F  $\text{BaCl}_2$  กับ 0.0600 F  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- f) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F  $\text{NaI}$  กับ 0.0200 F  $\text{TlNO}_3$  ( $K_{sp} \text{TlI} = 6.5 \times 10^{-8}$ )

17. จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 F  $\text{AgNO}_3$  ด้วย 0.1000 F  $\text{KSCN}$  ในสารละลาย 1 F  $\text{HNO}_3$
18. สารละลายผสมของ 0.0300 M  $\text{I}^-$ , 0.01500 M  $\text{Br}^-$  และ 0.02500 M  $\text{Cl}^-$  จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.0500 F  $\text{AgNO}_3$  จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตนี้
19. 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 M  $\text{NaCl}$  ถูกไทเทรตด้วย 0.100 M  $\text{AgNO}_3$  โดยวิธีมอร์ห์ ซึ่งใช้โครเมตไอออนเป็นอินดิเคเตอร์ ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมตไอออนคือ  $3.00 \times 10^{-3}$  M จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต และถ้าเจือจางสารละลาย  $\text{NaCl}$  และ  $\text{AgNO}_3$  ลง 10 เท่า ความผิดพลาดของการไทเทรตจะมีค่าเท่าไร
- $$K_{sp}\text{AgCl} = 1.00 \times 10^{-10}$$
- $$K_{sp}\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 2.00 \times 10^{-12}$$
20. เกลือเงินที่ละลายน้ำยากชนิดหนึ่ง ( $\text{AgX}$ ) ควรมีค่า  $K_{sp}$  เท่ากับเท่าไร จึงจะทำให้สารละลายของ  $\text{X}^-$  เข้มข้น 0.200 M เมื่อถูกไทเทรตกับ 0.100 M  $\text{Ag}^+$  โดยวิธีมอร์ห์ แล้วมีความผิดพลาดของการไทเทรตไม่เกิน 2.0% เมื่อมีความเข้มข้นของ  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.5 \times 10^{-3}$  ที่จุดยุติ กำหนดให้  $K_{sp}\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 2.00 \times 10^{-12}$
21. สารละลายผสมของ 0.05 M  $\text{KBr}$  และ 0.10 M  $\text{KI}$  ให้คำนวณหาเคอร์ฟของการไทเทรตตามทฤษฎี ถ้า 50.0 ลบ.ซม. ของสารละลายนี้ถูกไทเทรตด้วย 0.1 M  $\text{AgNO}_3$
22. จงคำนวณหาความเข้มข้นของไอโอดิด์ที่เหลืออยู่ เมื่อ  $\text{AgBr}$  เริ่มตกตะกอนและคำนวณ titration error ตามทฤษฎีที่เกิดขึ้นสำหรับการไทเทรตในข้อ 21 และถ้าเปลี่ยน  $\text{KBr}$  ในข้อ 21 เป็น  $\text{KCl}$  titration error จะเป็นอย่างไร