

บทที่ 13

การไทเทรตเกี่ยวกับกรดและเบส

(Titration involves Acids and Bases)

13. การไทเทรตเกี่ยวกับกรดและเบส

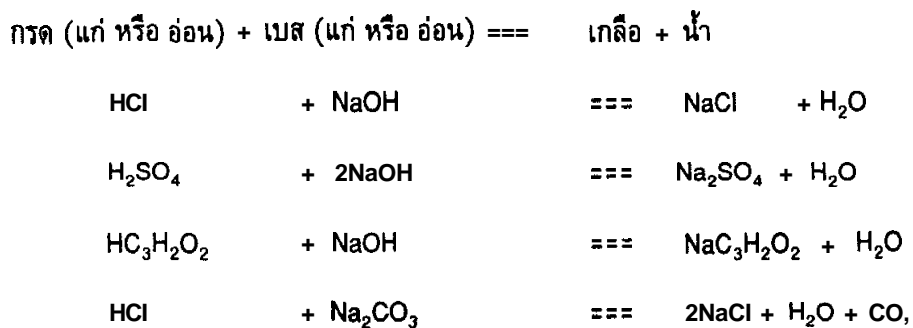
13.1. บทนำ

ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการไทเทรตระหว่างกรดและเบส (acid - base titration) เมื่อเติมสารละลายกรดที่ทราบความเข้มข้นและปริมาตรที่แน่นอน ลงในสารละลายเบสที่ไม่ทราบความเข้มข้น จนกระทั่งความเข้มข้นของ H_3O^+ ทำปฏิกิริยาพอดีกับความเข้มข้นของ OH^- โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในการคำนวณหาปริมาณได้

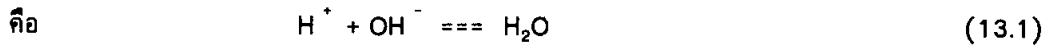
ถ้าเลือกตัวอินดิเคเตอร์ที่ถูกต้องและเหมาะสม ค่า pH ที่จุดจบของปฏิกิริยา (end point) จะสอดคล้องกับ ค่า pH ที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา (equivalent point)

ดังนั้นถ้าเราทราบปริมาตรและความเข้มข้นของสารใดสารหนึ่ง และปริมาตรของอีกสารหนึ่ง เราก็จะสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของสารนั้นได้

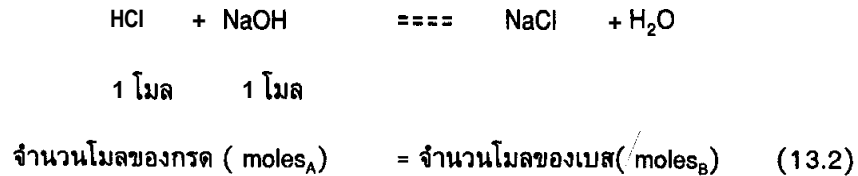
13.2. การคำนวณเกี่ยวกับการไทเทรตกรดและเบส



เรียกปฏิกิริยาระหว่างกรดและเบสนี้ว่าปฏิกิริยาการสะเทิน (Neutralisation reaction) เพราะปฏิกิริยาจริงๆ



13.2.1 การคำนวณในหน่วยโมลาร์ (M)



จำนวนโมลของตัวติเตรนท์ = จำนวนโมลของสารที่ถูกไทเทรต

$$L_T \times \frac{\text{moles}_T}{L_T} = \text{moles}_{ST}$$

L_T ได้มาจากการวัดปริมาตรของสารละลายที่อยู่ในบิวเรต,

M_T ความเข้มข้นของตัวติเตรนท์ มีหน่วยเป็นโมลาร์, M

13.2.1.1. การคำนวณการเทียบมาตรฐานกับสารละลายมาตรฐาน

$$L_T \times M_T = L_{ST} \times M_{ST} \quad (13.3)$$

13.2.1.2. การคำนวณการเทียบมาตรฐานกับสารมาตรฐานปฐมภูมิ

$$\begin{aligned} \text{grams}_{ST} \times \frac{\text{moles}_{ST}}{\text{grams}_{ST}} &= \text{moles}_{ST} \\ \frac{\text{grams}_{ST}}{FW_{ST}} &= \text{moles}_{ST} \\ L_T \times M_T &= \frac{\text{grams}_{ST}}{FW_{ST}} \\ M_T &= \frac{\text{grams}_{ST}}{FW_{ST} \times L_T} \end{aligned} \quad (13.4)$$

ตัวอย่างที่ 13.1

จงคำนวณความเข้มข้นเป็น โมลาร์ของสารละลาย NaOH ซึ่งทำการไทเทรตกับกับสารละลาย

0.1012M HCl จำนวน 25.00 mL ซึ่งใช้สารละลาย NaOH จำนวน 28.76 mL

วิธีทำ

$$\begin{aligned}
 L_T \times M_T &= L_{ST} \times M_{ST} \\
 20.76 \times M_T &= 25.00 \times 0.1012 \\
 M_T &= 0.0879
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 13.2

จงคำนวณความเข้มข้นเป็น โมลาร์ของสารละลาย NaOH ซึ่งทำการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน

ปฐมภูมิกรด (FW = 204.23) จำนวน 0.4119 กรัมซึ่งใช้สารละลาย NaOH จำนวน 21.66 mL

วิธีทำ

$$\begin{aligned}
 L_T \times M_T &= \frac{\text{grams}_{ST}}{FW_{ST}} \\
 0.02166 \times M_T &= \frac{0.4119}{204.23} \\
 M_T &= 0.09311
 \end{aligned}$$

13.2.2. การคำนวณในหน่วยนอร์แมล

13.2.2.1. น้ำหนักสมมูล สมมูล และ นอร์แมลลิตี

ตารางที่ 13.1 ตัวอย่างปฏิกิริยาการสะเทินและการหาน้ำหนักสมมูลของกรดที่เกี่ยวข้อง

ปฏิกิริยา	จำนวน H ที่ให้	E W
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	2	$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	3	$\frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{3}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{2}$
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1	$\frac{\text{NaH}_2\text{PO}_4}{1}$

ตารางที่ 13.2 ตัวอย่างปฏิกิริยาการสะเทินและการหาน้ำหนักสมมูลของเบสที่เกี่ยวข้อง

ปฏิกิริยา	จำนวน H ที่ให้	EW
$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	1	$\frac{\text{NaOH}}{1}$
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\frac{\text{Ba(OH)}_2}{2}$
$2\text{HCl} + \text{Ba(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1	$\frac{\text{KOH}}{1}$
$\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$	2	$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2}$

ในระบบนี้ทุก ๆ ปฏิกิริยา ที่เกิดขึ้นจะมีอัตราส่วนของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาจัดเป็น 1: 1 เสมอ

จำนวนสมมูลของตัวติเตรนท์ = จำนวนสมมูลของสารที่ถูกไทเทรต

$$\text{Equivalent}_T = \text{Equivalent}_{ST}$$

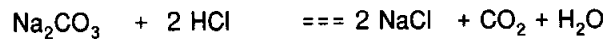
$$L_T \times N_T = L_{ST} \times N_{ST}$$

ในกรณีการไทเทรตกับสารมาตรฐานปฐมภูมิ

$$L_T \times N_T = \frac{\text{grams}_{ST}}{EW_{ST}}$$

ตัวอย่างที่ 13.3

ในการทดลองเกี่ยวกับการเทียบมาตรฐาน สารมาตรฐาน โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) 0.5007 กรัม ถูกทำให้สะเทินด้วยสารละลายกรด HCl จำนวน 27.86 mL จงคำนวณความเข้มข้นเป็นนอร์แมลของสารละลาย HCl



จำนวนสมมูลของตัวติเตรนท์ = จำนวนสมมูลของสารที่ถูกไทเทรต

$$L_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} = \frac{\text{grams}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{\text{EW}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

$$0.02786 \times N_{\text{HCl}} = \frac{0.5067}{52.995}$$

$$N_{\text{HCl}} = 0.3432$$

ตัวอย่างที่ 13.4

ในการเทียบมาตรฐานของสารละลาย H_2SO_4 จำนวน 25.00 mL ต้องใช้สารละลายมาตรฐาน NaOH เข้มข้น 0.1077 N จำนวน 28.50 mL จงคำนวณหา นอร์แมลิตีของ H_2SO_4

$$\text{Equivalents}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \text{Equivalents}_{\text{NaOH}}$$

$$L_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = L_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}$$

$$\text{mL}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \text{mL}_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}$$

$$25.00 \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 28.50 \times 0.1077$$

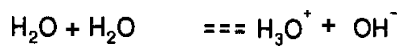
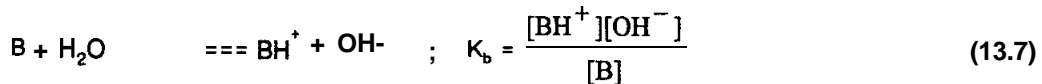
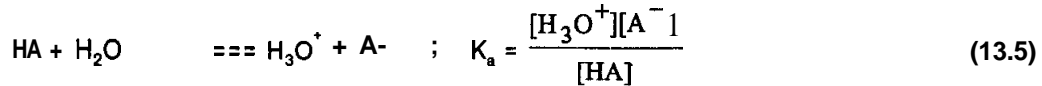
$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.1228$$

13.3. การคำนวณหาค่า pH, pOH ของกรด, เบส และเกลือ

ในการศึกษาเคอร์ฟของการไทเทรตระหว่างกรดและเบส จะทำการหาค่า pH ของสารละลายใน ขณะที่ค่อย ๆ เติมกรดหรือเบสซึ่งเป็นตัวติเตรนท์ลงไป ค่า pH ของสารละลาย อาจหาได้โดยการเปรียบเทียบ

สีของอินดิเคเตอร์ หรือการวัดค่าความต่างศักย์โดยโพเทนชิโอมิเตอร์ ในการคำนวณจะแบ่งการไทเทรตออกเป็นช่วงๆ ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับสารละลายต่างๆดังนี้

กรด หรือ เบส เมื่อละลายน้ำจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



พิจารณากรณีของกรด ค่า pH หรือ pOH จะขึ้นอยู่กับ 3 สถานการณ์คือ

(1) ถ้ากรดเป็นตัวหลักให้ H_3O^+

สมการที่ (13.6) เกิดน้อยมาก ไม่ต้องคำนึงถึง H_3O^+ ที่มาจากน้ำ

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ หาได้จากการแตกตัวของกรด (K_a และ ความเข้มข้น)

(2) ถ้าน้ำเป็นตัวหลักให้ H_3O^+

เมื่อกรดอ่อนมากๆ หรือเจือจางมากๆ

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 1.0 \times 10^{-7}$$

(3) ถ้าทั้งกรด และน้ำ เป็นตัวให้ H_3O^+

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ จะมาจากทั้งปฏิกิริยาที่ (13.5) และ (13.6)

13.3.1. การคำนวณ pH ของสารละลายกรดหนึ่งโปรตอน และเบสที่สมมูลกัน

สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 กรณีคือ

13.3.1.1. การคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่หรือเบสแก่

โดยทั่วไปสารประกอบเหล่านี้จะแตกตัวได้ 100% ในสารละลายเอควิวส สามารถคำนวณได้ง่ายๆดังนี้

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pK}_w = -\log K_w$$

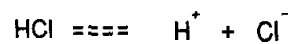
$$= -\log [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

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

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

ตัวอย่างที่ 13.5

จงคำนวณ pH ของ 0.001 M ของสารละลาย HCl



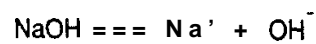
ที่สภาวะสมดุล

$$0 \quad 0.001 \quad 0.001$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 1 \times 10^{-3} = 3$$

ตัวอย่างที่ 13.6

จงคำนวณ pH ของเบสแก่ NaOH เข้มข้น 0.1 M



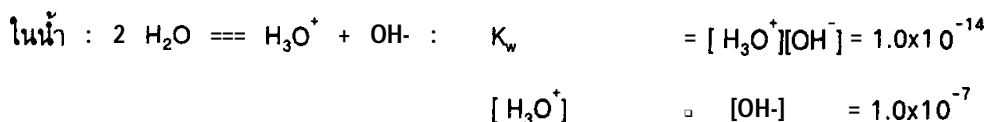
ที่สภาวะสมดุล

$$0 \quad 0.1 \quad 0.1$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1 \times 10^{-1} = 1$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 13$$

ในกรณีการพิจารณาอย่างละเอียดสามารถทำได้ดังนี้



- | | |
|--|--|
| (1) ถ้ากรดมีความเข้มข้นสูง | กรดจะเป็นตัวหลักให้ H_3O^+ |
| (2) ถ้ากรดมีความเข้มข้น $< 1.0 \times 10^{-7}$ | น้ำจะเป็นตัวหลักให้ H_3O^+ |
| (3) ถ้ากรดมีความเข้มข้น $\approx 1.0 \times 10^{-7}$ | กรดและน้ำจะเป็นตัวหลักให้ H_3O^+ |

กรณีที่ (1) เมื่อกรดแก่ เป็นตัวหลักให้ H_3O^+

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HX}} \quad \text{เมื่อ } C_{\text{HX}} \text{ คือความเข้มข้นเป็น M ของกรด}$$

กรณีที่ (2) เมื่อน้ำ เป็นตัวหลักให้ H_3O^+

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} = 1.0 \times 10^{-7}$$

กรณีที่ (3) เมื่อทั้งคู่ เป็นตัวหลักให้ H_3O^+

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{จาก H X}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{จากน้ำ}} \\ &= C_{\text{HX}} + [\text{OH}^-] &= C_{\text{HX}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+] } \\ [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_{\text{HX}}[\text{H}_3\text{O}^+] - K_w &= 0 \end{aligned}$$

13.3.1.2. การคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อน (HA) หรือเบสอ่อน (B)

สารประกอบประเภทนี้จะมีค่าคงที่การแตกตัว (Ionization constant) เข้ามาเกี่ยวข้อง กรดอ่อน

หรือเบสอ่อน แตกตัวไม่ได้ 100 % จะมีบางส่วนเหลืออยู่ในรูปโมเลกุล พิจารณาจากค่า K_a หรือ K_b เช่น

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

$$K_a = 1.0 \times 10^{-2} \quad \text{จะได้} \quad \text{p}K_a = -\log 1.0 \times 10^{-2} = 2$$

$$K_a = 1.0 \times 10^{-9} \quad \text{จะได้} \quad \text{p}K_a = -\log 1.0 \times 10^{-9} = 9$$

pK_a ยิ่งมีค่ามาก ๆ ยิ่งเป็นกรดอ่อนมาก เพราะฉะนั้น ค่า pK_a ใช้เปรียบเทียบความแรงของกรดได้

pK_a สูงจะเป็นกรดอ่อนมากกว่า pK_a ต่ำ เบสอ่อน เช่น NH_4OH กรดอ่อน เช่น กรดอินทรีย์ CH_3COOH , $HCOOH$



ที่สภาวะสมดุล ความเข้มข้นของ $H^+ = A^-$ ซึ่งคำนวณได้จากค่าคงที่การแตกตัวของกรด

$$K_a = \frac{[H^+]}{C-[H^+]} \Rightarrow K_a = \frac{H}{C-H} \quad (13.9)$$

$$H^2 + K_a H - K_a C = 0 \quad (13.10)$$

$$H = \frac{-K_a + (K_a^2 + 4K_a C)^{\frac{1}{2}}}{2} \quad (13.11)$$

$$pH = -\log H = -\log \left[\frac{-K_a + (K_a^2 + 4K_a C)^{\frac{1}{2}}}{2} \right] \quad (13.12)$$

ถ้า K หรือ K_a มีค่าน้อยมาก ๆ (กรดอ่อนมาก ๆ) แตกตัวได้น้อยมาก $\implies [H^+] \ll C$

$$K_a = \frac{H^2}{C} \quad (13.13)$$

$$H = \sqrt{K_a C} \quad (13.14)$$

$$pH = -\log H = -\log (K_a C)^{1/2} \quad (13.15)$$

สำหรับค่า pH ของสารละลายเบสอ่อนเช่นเดียวกับ ในการคำนวณค่า pH จะมีค่า K_b เข้ามาเกี่ยวข้อง



$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad (13.17)$$

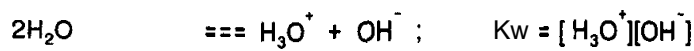
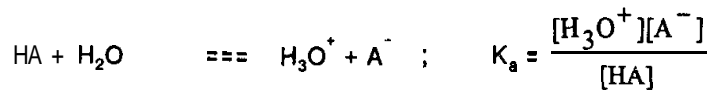
$$\text{ถ้า } K_b \leq 10^{-4} \implies K_b = \frac{[OH^-]^2}{C} \quad (13.18)$$

ในกรณีการพิจารณาอย่างละเอียดสามารถทำได้ดังนี้

พิจารณาตัวที่ให้ H_3O^+ โดยเปรียบเทียบค่า ($K_a \times C_{HA}$) กับ ค่า K_w

ตัวที่ให้ H_3O^+	เงื่อนไขที่จำเป็น
1. HA	$K_a \times C_{HA} \gg K_w$
2. H_2O	$K_a \times C_{HA} \ll K_w$
3. $HA + H_2O$	$K_a \times C_{HA} \approx K_w$

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ (ในกรณีที่ 1)



สมการประจุสมดุล

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

สมการมวลสมดุล

$$C_{HA} = [HA] + [A^-] \quad \text{แต่ } [H_3O^+] = [A^-]$$

$$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA} - [H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] + K_a C_{HA} = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{HA}}}{2} \quad (13.19)$$

ถ้ากรดแตกตัวได้น้อยมาก ดังนั้น $C_{HA} \gg [H_3O^+]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA}} \implies [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_{HA}} \quad (13.20)$$

กรดอ่อน	เบสอ่อน
$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$	$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$
$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$	$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$
$[H_3O^+] = [A^-]$	$[BH^+] = [OH^-]$
$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+]$	$[B] = C_B - [OH^-]$
$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA} - [H_3O^+]}$	$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_B - [OH^-]}$
ถ้า $C_{HA}/K_a > 10^3$	ถ้า $C_B/K_b > 10^3$
$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA}}$	$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_B}$
$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_{HA}}$	$[OH^-] = \sqrt{K_b \times C_B}$

ในกรณีสารละลายเจือจางของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนมากๆ จะต้องคำนึงถึงการแตกตัวของน้ำด้วย

สมการประจุสมดุล

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

$$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-] = [H_3O^+] - K_w/[H_3O^+]$$

สมการมวลสมดุล

$$C_{HA} = [HA] + [A^-] \quad \text{แต่ } [H_3O^+] = [A^-]$$

เนื่องจาก HA อ่อนมากๆ $[A^-]$ น้อยมากเมื่อเทียบกับ $[HA]$ $C_{HA} \approx [HA]$

แทนลงในสมการ K_a

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\{[H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}\}}{C_{HA}} \quad (13.21)$$

$$\begin{aligned} [H_3O^+]^2 - K_w &= C_{HA} \\ [H_3O^+] &= \sqrt{C_{HA} + K_w} \end{aligned} \quad (13.22)$$

13.3.1.3. การคำนวณ pH ของกรดอ่อนผสมกับเกลือของกรดอ่อน หรือ เบสอ่อน ผสมกับเกลือของเบสอ่อน หรือ สารละลายบัฟเฟอร์

สารละลายผสมระหว่างกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน เช่น HOAc + NaOAc และสารละลายผสมระหว่างเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน เช่น $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad (13.24)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]} \quad (13.25)$$

ถ้านำ HOAc และ NaOAc มาผสมกันโดยมีความเข้มข้นของกรดและเกลือเป็น C_a และ $C_s \text{ mol L}^{-1}$ ตามลำดับ กรดจะแตกตัว เนื่องจากค่า K_a มีค่าต่ำมาก และเกลือจะเกิดการสลายตัวด้วยน้ำขึ้นกับค่า K_b ความเข้มข้นของกรดและเกลือที่สภาวะสมดุลจึงไม่ต่างจากความเข้มข้นเดิมเท่าใดนักและโดยประมาณถือว่า

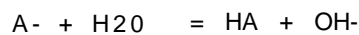
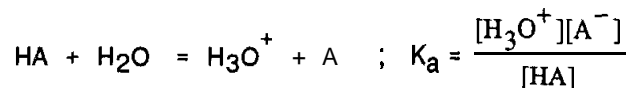
$$\text{เท่าเดิม} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_a}{C_s} = K_a [\text{กรด}] / [\text{เกลือ}] \quad (13.26)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log [\text{กรด}] / [\text{เกลือ}] \quad (13.27)$$

ถ้ากรดและเกลือมีความเข้มข้นเท่ากัน

$$\text{pH} = \text{p}K_a \quad (13.28)$$

การพิจารณาในรายละเอียดของการคำนวณ สารละลายผสมกรดอ่อน HA มีความเข้มข้น C_{HA} ผสมกับเกลือของกรดอ่อนกับความเข้มข้น C_{NaA}



ไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] \quad (13.29)$$

$$[\text{A}^-] = C_{\text{NaA}} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \quad (13.30)$$

โดยทั่วไป C_{HA} , C_{NaA} จะแตกต่างจากความเข้มข้นของ H_3O^+ , OH^- มาก

$$[HA] \approx C_{HA} \quad \text{และ} \quad [A^-] \approx C_{NaA}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times C_{NaA}}{C_{HA}} \quad (13.31)$$

จะใช้ได้ภายใต้เงื่อนไข

$$C_{HA} \text{ และ } C_{NaA} \geq 10^{-3} \quad \text{และ} \quad K_a \text{ และ } K_b \leq 10^{-3}$$

ถ้าไม่เป็นไปตามเงื่อนไข

$$K_a = \frac{[H_3O^+] (C_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-])}{C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]} \quad (13.32)$$

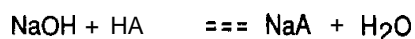
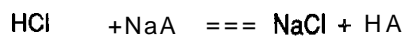
แทน $[OH^-]$ ด้วย $K_w/[H_3O^+]$ แล้วจัดใหม่

$$[H_3O^+]^2 + (C_{NaA} + K_a) [H_3O^+]^2 - (K_a C_{HA} + K_w) [H_3O^+] - K_a K_w = 0 \quad (13.33)$$

ในการเจือจางสารละลายบัฟเฟอร์ ค่า pH จะไม่เปลี่ยนแปลง ยกเว้น ความเข้มข้นของกรด หรือเบสลดลงจนกระทั่งเงื่อนไข

$$[HA] \approx C_{HA} \text{ และ } [A^-] \approx C_{NaA} \text{ ไม่จริง}$$

การเติมกรดแก่ (HCl) หรือเบสแก่ (NaOH) ลงในบัฟเฟอร์



1. บัฟเฟอร์ ประกอบด้วย (HA 0.20 M + NaA 0.01 M)

$$pH = pK_a + \log \frac{0.20}{0.01} = pK_a + 0.30$$

เมื่อเติมเบสแก่ (NaOH 0.10 M) ลงไป

$$HA \text{ ลดลงเหลือ } 0.20 - 0.10 = 0.10 \text{ M}$$

$$NaA \text{ เพิ่มขึ้นเป็น } 0.01 + 0.10 = 0.11 \text{ M}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{0.11}{0.10} = pK_a + 0.05$$

$$\Delta\text{pH} = \text{pK}_a + 0.30 - (\text{pK}_a - 0.30) = 0.60$$

pH เปลี่ยนแปลงน้อยมาก เมื่อเทียบกับปริมาณกรด หรือเบสที่เติม

ตัวอย่างที่ 13.7

สารละลายที่มี HOAc 0.1 โมล และ NaOAc 1 โมล ใน 1 L จะมี $\text{pH} = \text{pK}_a$

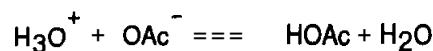
(K_a ของ HOAc = 1.8×10^{-5}) จัดเป็นบัฟเฟอร์ที่เป็นกรด

(n) เมื่อเติมน้ำลงไป ความเข้มข้นของกรดและเกลือก็ยังคงเท่ากันตลอดไป pH จึงคงที่เท่ากับ 4.74

(ii) เมื่อเติม 1 M HCl ลงไป 1 mL ($0.001 \text{ mol H}_3\text{O}^+$)

วิธีทำ

H_3O^+ (จาก HCl) จะทำปฏิกิริยากับ OAc^- ให้ HOAc ดังสมการ



จะมี HOAc เพิ่มอีก 0.001 โมล รวมเป็น HOAc ทั้งหมด 0.101 โมล

และ OAc^- จะน้อยลงไป 0.001 โมล ด้วย เพราะฉะนั้น เหลือ $\text{OAc}^- = 0.099$ โมล

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a - \log \frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]} = 4.74 - \log \frac{0.101}{0.099} \\ &= 4.74 - 0.009 = 4.731 \end{aligned}$$

(n) เมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.001 โมลต่อลิตร ลงไป 1 mL (จะให้ OH^- 0.001 โมลต่อลิตร) OH^- จาก

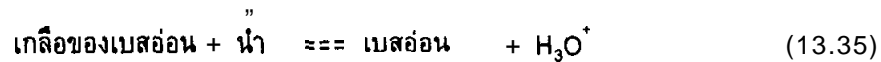
NaOH จะทำปฏิกิริยากับ HOAc เกิดเบส OAc^-



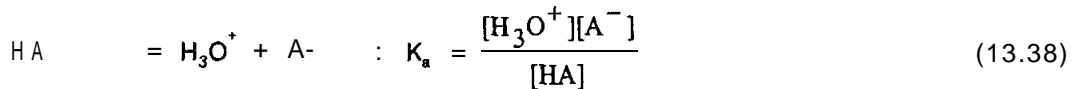
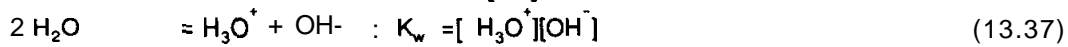
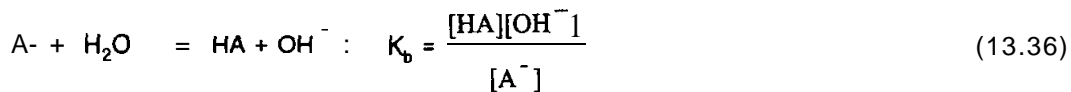
HOAc จะน้อยลง และ OAc^- จะเพิ่มขึ้น

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a - \log \frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]} = 4.74 - \log \frac{0.099}{0.101} \\ &= 4.74 + 0.009 \\ &= 4.749 \end{aligned}$$

13.3.1.4. การคำนวณ pH ของสารละลายเกลือของกรดอ่อนหรือเบสอ่อน



(1) กรณีเกลือของกรดอ่อน ($\text{NaA} = \text{Na}^+ + \text{A}^-$)



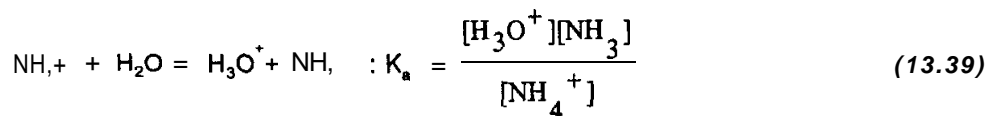
$$(13.16) = (13.17) / (13.18) \implies K_b = K_w / K_a$$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]} = C_{\text{NaA}}$$

$$[\text{OH}^-]^* = \frac{K_w}{K_a} C_{\text{NaA}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_{\text{NaA}}}$$

(2) กรณีเกลือของเบสอ่อน ($\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$)



ในทำนองเดียวกันจะได้

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a \quad (13.40)$$

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \quad (13.41)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \quad (13.42)$$

13.3.2. การคำนวณ pH ของกรดหลายโปรตอนและเบสที่สมมูลกัน (H₂A)

ในการคำนวณหา pH ที่แท้จริงจะยุ่งยาก ใช้การสร้างสมมุติฐาน พิจารณาว่าในสารละลายนั้นประกอบด้วย สปีชีร์อะไรโดยจะแบ่งการพิจารณาออกเป็น 5 กรณีดังนี้

กรณีที่ 1. สารละลายประกอบด้วย H₂A

กรณีที่ 2. สารละลายประกอบด้วย H₂A + HA⁻

กรณีที่ 3. สารละลายประกอบด้วย HA⁻

กรณีที่ 4. สารละลายประกอบด้วย HA⁻ + A²⁻

กรณีที่ 5. สารละลายประกอบด้วย A²⁻

กรณีที่ 1. สารละลายประกอบด้วย H₂A



เงื่อนไข $K_{a1} \gg K_{a2} = 100$ เท่า

[H₃O⁺] จะมาจากการแตกตัวครั้งที่ 1 เท่านั้น

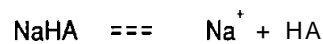
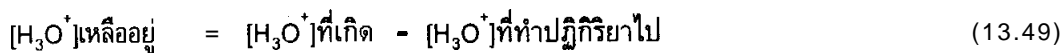
$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{H}_2\text{A}} - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (13.45)$$

ถ้าสารละลายเจือจางมาก

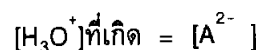
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \times C_{\text{H}_2\text{A}}} \quad (13.46)$$

กรณี 2. สารละลายประกอบด้วย $H_2A + HA^-$ เงื่อนไข $K_{a1} \gg K_{a2} = 100$ เท่า

ได้เป็นสารละลายบัฟเฟอร์

กรณีที่ 3. สารละลายประกอบด้วย HA^- เป็นแอมฟิโปรติกถ้า $K_{a2} \gg K_{b2} \Rightarrow$ สารละลายมีสภาพเป็นกรดถ้า $K_{a2} \ll K_{b2} \Rightarrow$ สารละลายมีสภาพเป็นเบส $[H_3O^+]$ ที่เกิดในสมการที่ (13.47) จะทำปฏิกิริยากับ $[OH^-]$ จากสมการที่ (13.48)

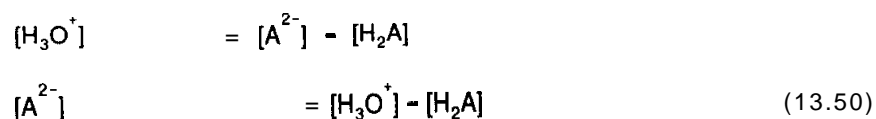
แต่จากสมการที่ (13.47)



แต่จากสมการที่ (13.48)



แทนค่าลงในสมการที่ (13.49)

แทนค่า $[H_2A]$ ในรูป K_{a1} ลงในสมการที่ (13.50)

$$[A^{2-}] = [H_3O^+] = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a1}} \quad (13.51)$$

แทนค่า $[A^{2-}]$ จากสมการที่ (13.47) ในรูป K_{a2} ลงในสมการที่ (13.51)

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+]([H_3O^+] + \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a1}})}{[HA^-]} \quad (13.52)$$

จัดรูปแบบใหม่จะได้

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-]}{K_{a1} + [HA^-]} \quad (13.53)$$

เงื่อนไข โดยทั่วไป

$$K_a \ll [HA^-]$$

ดังนั้น $K_{a1} + [HA^-] \approx [HA^-]$ สมการที่ (13.53) จะกลายเป็น

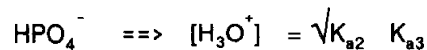
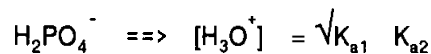
$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-]}{[HA^-]} = K_{a1} K_{a2} \quad (13.54)$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}} \quad (13.55)$$

ถ้ากรณีเป็นกรดไตรโปรติก, H_3A เช่น H_3PO_4

จะมีค่าคงที่การแตกตัวคือ K_{a1} , K_{a2} และ K_{a3}

จะประกอบด้วย แอมฟิโปรติก 2 ตัวคือ $H_2PO_4^-$ และ HPO_4^{2-}



กรณีที่ 4. สารละลายประกอบด้วย $HA^- + A^{2-}$

เงื่อนไข $K_{a1} \gg K_{a2} = 100$ เท่า

คำนวณ pH จากสารละลายบัฟเฟอร์ (กรดอ่อนและคู่กรด)

กรณีที่ 5. สารละลายประกอบด้วย A^{2-}

ในสารละลายมีเฉพาะเบส เกิดการสลายตัวด้วยน้ำ

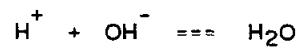
$$K_{b1} = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}]} \quad (13.56)$$

$$K_{b2} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} \quad (13.57)$$

13.4. ลักษณะโดยทั่วไปของการไทเทรตระหว่างกรดและเบส

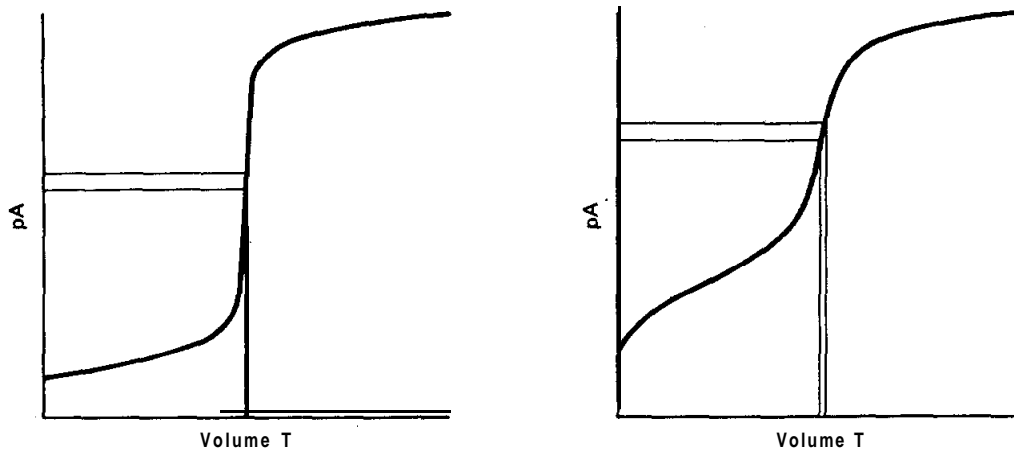
รูปกราฟที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของ pH ของสารละลายในขณะที่ทำการไทเทรตระหว่างกรดกับเบส ตัวติแตรนทร์เป็นเบส และสารที่ถูกไทเทรตเป็นกรด

ในขบวนการจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



H^+ ไอออนถูกใช้โดย OH^- ไอออนผลทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนไป ($pH = -\log [H^+]$) pH จะมีค่า

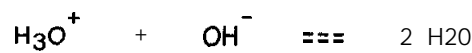
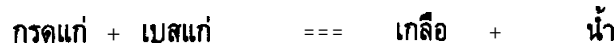
เพิ่มขึ้นเมื่อ ปริมาณ H^+ ไอออนในสารละลายลดลง ดังแสดงในกราฟ



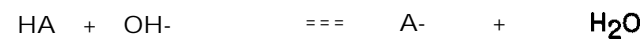
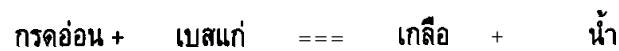
รูปที่ 13.1 เคอร์ฟของการไทเทรตจะขึ้นอยู่กับชนิดของ กรด และเบสที่เข้าทำปฏิกิริยากัน

ลักษณะความคมชัดของเคอร์ฟของการไทเทรตจะขึ้นอยู่กับขนาดของ กรด และเบสที่เข้าทำปฏิกิริยากัน จากลักษณะของรูปร่างของเคอร์ฟ บ่งถึง สมดุล และความเข้มข้น โดยทั่วไป ΔpH 1-2 หน่วย เมื่อหยด ไทแตรนด์ลงไป 1-2 หยด

ตัวอย่างที่ 13.8



$$K_f = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_w} \quad (13.58)$$



$$K_f = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_w} \quad (13.59)$$

13.5. ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อรูปร่างของเคอร์ฟการไทเทรต

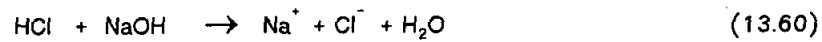
1. ความเข้มข้น
2. ค่าคงที่สมดุล
3. K_f

สำหรับกรดอ่อน ค่าคงที่ของการแตกตัว (K_a) มีค่าน้อย ที่จุดสมมูล pH มีค่าสูง ΔpH มีค่าน้อย ลดความเข้มข้น ΔpH ลด เพิ่มความเข้มข้น ΔpH เพิ่ม ในกรณีของตัวไทแตรนด์ เพิ่มความเข้มข้น ΔpH เพิ่ม และเพิ่มความผิดพลาด (ในกรณีเบสอ่อน จะพิจารณาได้ในทำนองเดียวกัน) ในหัวข้อที่เกี่ยวข้องกับการไทเทรตจะพิจารณาถึง

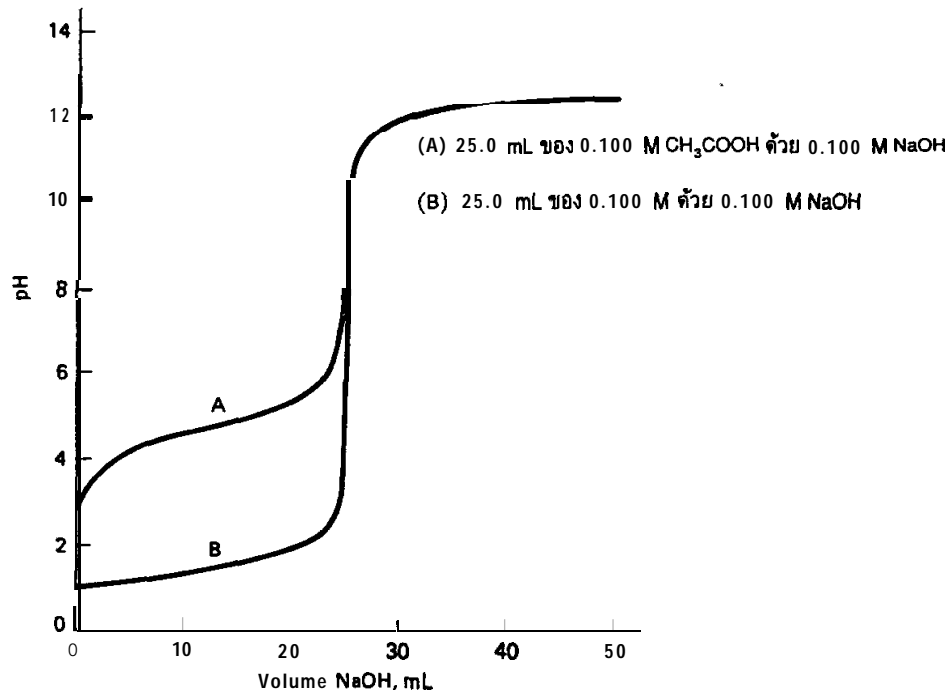
- (1) ลักษณะของเคอร์ฟของการไทเทรต
- (2) การคำนวณ pH ของสารละลายในระหว่างการไทเทรต
- (3) ความผิดพลาดของการไทเทรต
- (4) การเลือกอินดิเคเตอร์

13.5.1. การไทเทรตระหว่างกรดแก่และเบสแก่

กรดแก่ทำปฏิกิริยากับเบสแก่ จะให้เกลือและน้ำ เช่น



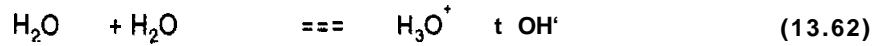
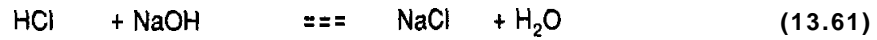
เนื่องจากกรดแก่และเบสแก่แตกตัวได้ดีมาก ทิศทางของปฏิกิริยาจะดำเนินไปข้างหน้า เคอร์ฟของการไทเทรตสามารถแสดงได้ดังรูป 13.2 (B)



รูปที่ 13.2. เคอร์ฟของการไทเทรตระหว่างสารละลายกรดและเบส

สำหรับกรดแก่ ความเข้มข้นของ H_3O^+ มีค่าเท่ากับความเข้มข้นของกรดในหน่วยโมลต่อลิตร และจะมีค่าเป็น 2 เท่าถ้ากรดนั้นเป็น Strong dibasic acid เช่น H_2SO_4

สำหรับเบสแก่ ความเข้มข้นของ OH^- มีค่าเท่ากับความเข้มข้นของเบสในหน่วยโมลต่อลิตร และจะมีค่าเป็น 2 เท่าถ้ากรดนั้นเป็น Strong diacid basic เช่น $\text{Mg}(\text{OH})_2$



การพิจารณาการไทเทรต แบ่งออกเป็น 4 ช่วงดังนี้

ช่วงการไทเทรต	สปีชีร์หลัก	สปีชีร์ที่กำหนดสภาพของสารละลาย
จุดเริ่มต้น	HCl	HCl
ก่อนจุดสมมูล	HCl + NaCl	HCl
ที่จุดสมมูล	NaCl	H_2O
หลังจุดสมมูล	NaOH + NaCl	NaOH

1. ค่า ΔpH และการเลือกอินดิเคเตอร์

ถ้าสารละลายเข้มข้น ΔpH มีค่ามาก

ถ้าสารละลายเจือจาง ΔpH มีค่าน้อย

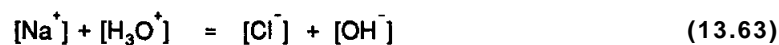
2. การคำนวณ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ในปริมาตรรวมสุดท้าย

13.5.1.1. ข้อผิดพลาดของการไทเทรต

สำหรับกรด : C_A^0 และ C_A เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นและที่สมดุลตามลำดับ

สำหรับเบส : C_B^0 และ C_B เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นและที่สมดุลตามลำดับ

สมการประจุมดุล



สมการมวลสมดุล

$$C_B = [\text{Na}^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} \quad (13.64)$$

$$C_A = [\text{Cl}^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} \quad (13.65)$$

unudi (13.64), (13.65) ลงใน (13.63) จะได้

$$C_B + [\text{H}_3\text{O}^+] = C_A + [\text{OH}^-] \quad (13.66)$$

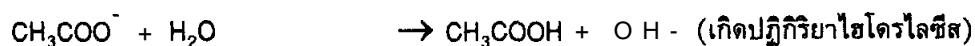
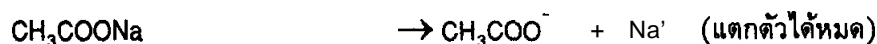
$$\frac{C_B - C_A}{C_A} = \frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_A} \quad (13.67)$$

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{\text{conc. titrant}}{\text{conc. sample}} = \frac{C_t}{C_s}$$

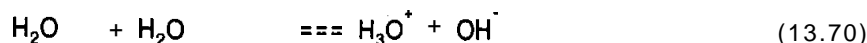
$$\begin{aligned} \text{ความผิดพลาดของการไทเทรต} &= \left(\frac{C_A}{C_B} - 1 \right) \times 100 \quad (13.68) \\ &= \left(\frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_A} \right) \times 100 \end{aligned}$$

13.5.2. การไทเทรตระหว่างกรดอ่อนและเบสแก่

การเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดอ่อนกับเบสแก่ ในระหว่างการไทเทรตจะมีผลิตภัณฑ์คือ เกลือ ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ (strong electrolyte) อยู่ในสารละลายเดียวกับกรดอ่อนซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolyte) และน้ำ เช่น



เคอร์ฟของการไทเทรตสามารถแสดงได้ดังรูป 13.2 (A)



การพิจารณาการไทเทรต แบ่งออกเป็น 4 ช่วงดังนี้

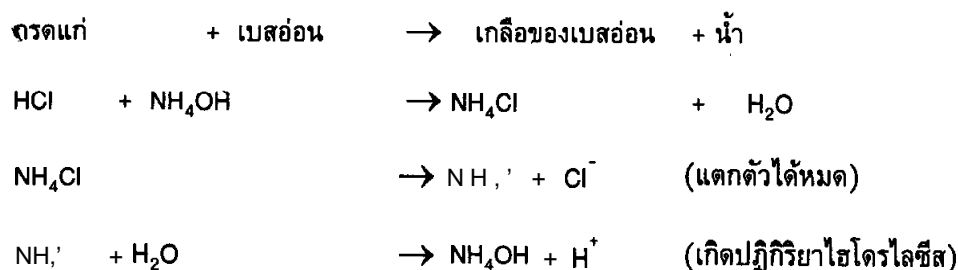
ช่วงการไทเทรต	สปีชีร์หลัก	สปีชีร์ที่กำหนดสภาพของสารละลาย
จุดเริ่มต้น	CH_3COOH	CH_3COOH
ก่อนจุดสมมูล	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	บัฟเฟอร์
ที่จุดสมมูล	CH_3COONa	ไฮโดรไลซิส
หลังจุดสมมูล	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH}$	NaOH

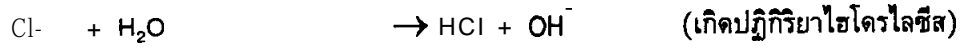
1. ค่า ΔpH และการเลือกอินดิเคเตอร์

2. ความผิดพลาดของการไทเทรต $= \left(\frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_A} \right) \times 100 = \alpha_0 \times 100 \quad (13.71)$

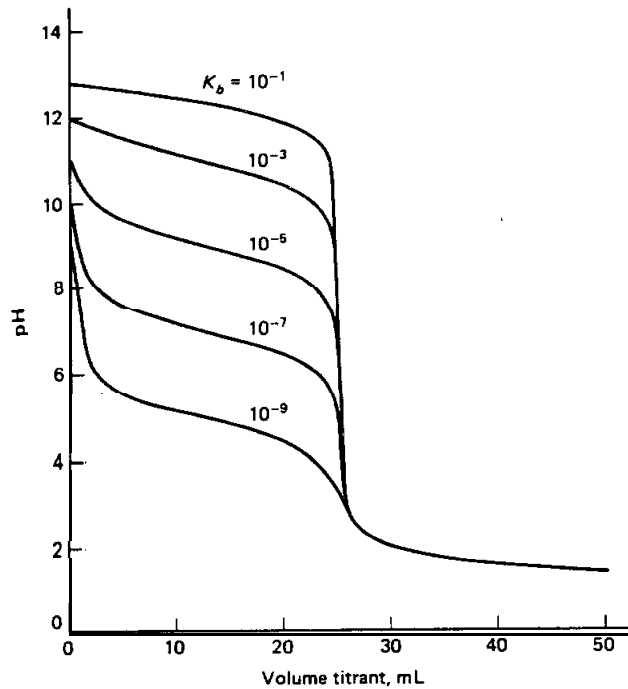
13.5.3. การไทเทรตระหว่างกรดแก่และเบสอ่อน

การเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดแก่กับเบสอ่อน ในระหว่างการไทเทรตจะมีผลิตภัณฑ์คือ เกลือ ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ (strong electrolyte) อยู่ในสารละลายเดียวกับเบสอ่อนซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolyte) และน้ำ เช่น





เคอร์ฟของการไทเทรตสามารถแสดงได้ดังนี้

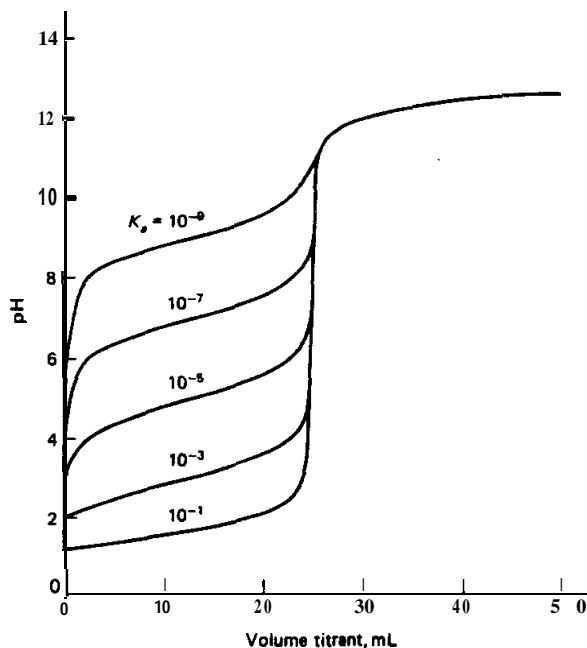


รูปที่ 13.3. เคอร์ฟของการไทเทรตระหว่างสารละลายกรดแก่และเบสอ่อนที่มีค่า K_b ต่างๆ

ผลการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของปริมาณของ H^+ และ OH^- ในสารละลาย

- (1) ในสารละลายของกรดแก่ทำปฏิกิริยากับเบสแก่ จะมี $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$
สารละลายที่ได้จะมีฤทธิ์เป็นกลาง นั่นคือ $\text{p}K_a = \text{p}K_b$
- (2) ในสารละลายของกรดแก่ทำปฏิกิริยากับเบสอ่อน จะมี $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$
สารละลายที่ได้จะมีฤทธิ์เป็นกรด นั่นคือ $\text{p}K_a < \text{p}K_b$
- (3) ในสารละลายของกรดอ่อนทำปฏิกิริยากับเบสแก่ จะมี $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$
สารละลายที่ได้จะมีฤทธิ์เป็นเบส นั่นคือ $\text{p}K_a > \text{p}K_b$

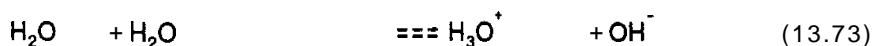
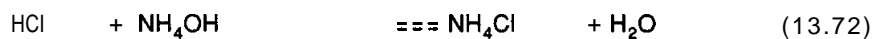
นักเคมีวิเคราะห์จะต้องมีความรู้เกี่ยวกับค่า pK_a หรือ pK_b ของสารละลายหรือเบสที่จะทำการไทเทรต เพื่อทราบค่า pH ที่ถูกต้องที่จุดจบของการไทเทรต เช่น การไทเทรตระหว่าง กรด (ที่มีค่า pK_a ต่างๆ) ที่มีความเข้มข้น 0.01 M จำนวน 20 mL กับสารละลายเบสแก่ NaOH ที่มีความเข้มข้น 0.01 M เคอร์ฟของการไทเทรตสามารถแสดงได้ดังนี้



รูปที่ 13.4. เคอร์ฟของการไทเทรตระหว่างสารละลายเบสแก่และกรดที่มีค่า K_a ต่างๆ

ค่า pH ที่จุดสมมูลของการไทเทรต (equivalent point) เพิ่มขึ้น เมื่อค่า pK_a เพิ่มขึ้น (K_a มีค่าน้อยลง) และช่วงของ pH ที่เปลี่ยนรอบๆจุดสมมูลของการไทเทรต จะลดลงอย่างรวดเร็ว ดังนั้น เราต้องการรู้ไม่เพียงแต่ค่า pH ที่จุดสมมูลของการไทเทรต ยังต้องรู้ช่วงและความคมชัดของเคอร์ฟระหว่าง ค่า pH และ ปริมาตรของตัวติเตรนต์

สำหรับกรดที่อ่อนมากๆ ($pK_a = 10$) จะใช้การไทเทรตในการหาปริมาณไม่ได้ ถึงแม้ว่าเราจะรู้ค่า pH ที่จุดจบของปฏิกิริยา คือ 10.82 ช่วง pH ซึ่งเปลี่ยนแปลงเพียงจาก 10.73 - 10.93 แต่ปริมาตรของเบส แก่ที่ใช้เปลี่ยนแปลงจาก 19.00 - 21.46 mL



การพิจารณาการไทเทรต แบ่งออกเป็น 4 ช่วงดังนี้

ช่วงการไทเทรต	สปีชีร์หลัก	สปีชีร์ที่กำหนดสภาพของสารละลาย
จุดเริ่มต้น	NH_4OH	NH_4OH
ก่อนจุดสมมูล	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	บัฟเฟอร์
ที่จุดสมมูล	NH_4Cl	ไฮโดรไลซิส
หลังจุดสมมูล	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$	HCl

1. ค่า ΔpH และการเลือกอินดิเคเตอร์

$$2. \text{ ความผิดพลาดของการไทเทรต} = \left(\frac{[\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_B} - \alpha_0 \right) \times 100 \quad (13.74)$$

13.5.4. การไทเทรตระหว่างกรดอ่อนหลายโปรตอน

โดยทั่วไปแล้วจำนวนช่วงและความคมชัดของการเปลี่ยนแปลง pH ขึ้นกับจำนวนโปรตอน และ ค่า K_a

ต่าง 9

13.5.4.7 ในกรณีมี 2 โปรตอน

เช่น การไทเทรต H_2A ด้วยสารละลายมาตรฐาน NaOH

จุดสมมูลจุดแรก จำนวน mmol $\text{NaOH} =$ จำนวน mmol H_2A

จุดสมมูลจุดที่สอง จำนวน mmol $\text{NaOH} = 2 \times$ จำนวน mmol H_2A

เงื่อนไข K_{a1} และ K_{a2} ต้องมีค่าไม่น้อยจนเกินไป และ $K_{a1} > K_{a2} = 10^3$

ถ้า $K_{a1} \approx K_{a2}$ จะหาจุดยุติได้เพียงจุดเดียว

การพิจารณาการไทเทรต แบ่งออกเป็น 6 ช่วงดังนี้

ช่วงการไทเทรต	สปีชีร์หลัก	สปีชีร์ที่กำหนดสภาพของสารละลาย
จุดเริ่มต้น	H_2A	กรดอ่อนโมโนโปรติก
ก่อนจุดสมมูลที่ 1	$H_2A + NaHA$	บัฟเฟอร์
ที่จุดสมมูลที่ 1	$NaHA$	แอมฟิโปรติก
ระหว่างจุดสมมูลที่ 1-2	$NaHA + Na_2A$	บัฟเฟอร์
ที่จุดสมมูลที่ 2	Na_2A	mono. equi. base
หลังจุดยุติที่ 2	$Na_2A + NaOH$	$NaOH$

13.5.4.2 กรณีกรด 3 โปรตอน

พิจารณาค่าคงที่สมดุลของการแตกตัวของกรด (K_{a1}, K_{a2}, K_{a3})

1. $K_{a1} \approx K_{a2} > K_{a3}$ จะเห็นจุดยุติที่ 2, 3

2. $K_{a1} > K_{a2}$ และ K_{a3} มีค่าน้อยมาก จะเห็นจุดยุติที่ 1, 2

ดังตัวอย่าง

H_3PO_4 $K_{a1} > K_{a2}$ และ K_{a3} มีค่าน้อยมาก จะเห็นจุดยุติที่ 1, 2

$H_2C_2O_4$ $K_{a1} > K_{a2}$ ไม่มาก

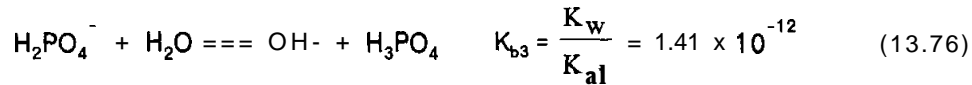
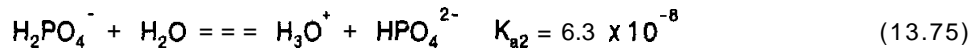
H_2SO_4 K_{a1} แตกตัวได้ 100% K_{a2} มีค่ามาก

13.6. การไทเทรตสารละลายผสมของกรด

ถ้ากรด 2 ชนิด มีค่า K_a ต่างกัน (H_x, H_y) จะคล้ายกับการไทเทรตกรดที่มี 2H

เงื่อนไข $K_{Ax} \gg K_{Ay} = 10^4$ และ K_{Ay} มีค่าไม่น้อยเกินไป

13.7. การไทเทรตสารแอมฟิโปรติก (เป็นได้ทั้งกรด และเบส)



$K_{b3} \lll K_{a2}$ สารละลายมีฤทธิ์เป็นกรด

ใช้ NaOH เป็นสารละลายมาตรฐาน



$K_{a3} \lll K_{b2}$ สารละลายมีฤทธิ์เป็นเบส

ใช้ HCl เป็นสารละลายมาตรฐาน

13.8. ตัวอย่างการคำนวณและเคอร์ฟการไทเทรต

13.8.1. ตัวอย่างการคำนวณการไทเทรตระหว่างกรดแก่และเบสแก่

ตัวอย่างที่ 13.9

ในการไทเทรตระหว่างสารละลายกรด HCl เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 50.00 mL กับสารละลายเบส NaOH เข้มข้น 0.1000 M จงคำนวณหาค่า pH ที่จุดไทเทรตต่าง ๆ เป็นดังนี้

- 1) ที่จุดเริ่มต้น
- 2) เมื่อเติมสารละลาย NaOH ลงไป 25.00 mL
- 3) เมื่อเติมสารละลาย NaOH ลงไป 49.90 mL
- 4) เมื่อเติมสารละลาย NaOH ลงไป 50.00 mL
- 5) เมื่อเติมสารละลาย NaOH ลงไป 50.10 mL

6) เมื่อเติมสารละลาย NaOH ลงไป 60.00 mL

สมมติว่าค่าสัมประสิทธิ์ออกติวิตี มีค่าเท่ากับ 1

1) ที่จุดเริ่มต้น

สารละลายกรด HCl เข้มข้น 0.1000 M ii $[H^+]$ เท่ากับ 0.1000 M

จากสูตร $pH = -\log [H^+] = -\log [0.1000] = 1$

2) เมื่อเติมสารละลาย NaOH ลงไป 25.00 mL

$$[H^+]_{\text{เริ่มต้น}} = \frac{50.00 \times 0.1000}{1000}$$

$$[OH^-]_{\text{ที่เติม}} = \frac{25.00 \times 0.1000}{1000}$$

$$[H^+] \text{ ที่เหลือจากปฏิกิริยา} = \frac{50.00 \times 0.1000}{1000} - \frac{25.00 \times 0.1000}{1000} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

ปริมาตรสุดท้ายคือ $50.00 + 25.00 = 75.00 \text{ mL}$

$$\text{ความเข้มข้นของ } H^+ \text{ เท่ากับ } \frac{2.5 \times 10^{-3}}{75.00} \times 1000 = 0.033 = 3.3 \times 10^{-2} \text{ M}$$

จากสูตร $pH = -\log [H^+] = -\log [3.3 \times 10^{-2}] = 1.48$

3) เมื่อเติมสารละลาย NaOH ลงไป 49.90 mL

$$[H^+]_{\text{เริ่มต้น}} = \frac{50.00 \times 0.1000}{1000}$$

$$[OH^-]_{\text{ที่เติม}} = \frac{49.90 \times 0.1000}{1000}$$

$$[H^+] \text{ ที่เหลือจากปฏิกิริยา} = \frac{50.00 \times 0.1000}{1000} - \frac{49.90 \times 0.1000}{1000} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ปริมาตรสุดท้ายคือ $50.00 + 49.90 = 99.90 \text{ mL}$

$$\text{ความเข้มข้นของ } H^+ \text{ เท่ากับ } \frac{1.0 \times 10^{-5}}{99.90} \times 1000 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

จากสูตร $pH = -\log [H^+] = -\log [1.0 \times 10^{-4}] = 4.0$

4) เมื่อเติมสารละลาย NaOH ลงไป 50.00 mL ที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา
สารละลายของกรดแก่ทำปฏิกิริยากับเบสแก่ได้สารละลายมีฤทธิ์เป็นกลาง
นั่นคือ $\text{pH} = \text{pOH} = 7$

5) เมื่อเติมสารละลาย NaOH ลงไป 50.10 mL

$$[\text{H}^+]_{\text{เริ่มต้น}} = \frac{50.00 \times 0.1000}{1000}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{ที่เติม}} = \frac{50.10 \times 0.1000}{1000}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{ที่เหลือจากปฏิกิริยา}} = \frac{50.10 \times 0.1000}{1000} - \frac{50.00 \times 0.1000}{1000} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ปริมาตรสุดท้ายคือ $50.10 + 50.00 = 100.10 \text{ mL}$

$$\text{ความเข้มข้นของ OH}^- \text{ เท่ากับ } \frac{1.0 \times 10^{-5}}{100.10} \times 1000 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{จากสูตร } \text{pH} = 14 - \log [\text{OH}^-] = -\log [1.0 \times 10^{-4}] = 14 - 4.0 = 10.0$$

6) เมื่อเติมสารละลาย NaOH ลงไป 60.00 mL

$$[\text{H}^+]_{\text{เริ่มต้น}} = \frac{50.00 \times 0.1000}{1000}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{ที่เติม}} = \frac{60.00 \times 0.1000}{1000}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{ที่เหลือจากปฏิกิริยา}} = \frac{60.00 \times 0.1000}{1000} - \frac{50.00 \times 0.1000}{1000} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

ปริมาตรสุดท้ายคือ $60.00 + 50.00 = 110.00 \text{ mL}$

$$\text{ความเข้มข้นของ OH}^- \text{ เท่ากับ } \frac{1.0 \times 10^{-3}}{110.00} \times 1000 = 9.1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{จากสูตร } \text{pH} = 14 - \log [\text{OH}^-] = -\log [9.1 \times 10^{-3}] = 14 - 2.04 = 11.96$$

13.8.3. ตัวอย่างการไทเทรตระหว่างกรดแก่และเบสอ่อน

ตัวอย่างที่ 13.11

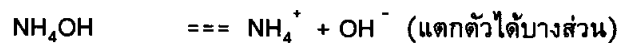
จงคำนวณเคอร์ฟของการไทเทรตระหว่าง สารละลายของกรดไฮโดรคลอริก(HCl) เข้มข้น 0.1000 M กับ สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 50.00 mL ($K_b = 1.76 \times 10^{-5}$)

- 1) ที่จุดเริ่มต้น
- 2) เมื่อเติมสารละลาย HCl ลงไป 10.00 mL
- 3) เมื่อเติมสารละลาย HCl ลงไป 50.00 mL
- 4) เมื่อเติมสารละลาย HCl ลงไป 55.00 mL

สมมติว่าค่าสัมประสิทธิ์แยกตัวมีค่าเท่ากับ 1

- 1) ที่จุดเริ่มต้น

ในสารละลายมี (NH_4OH) เข้มข้น 0.1000 โมลต่อลิตรเท่านั้น



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{x^2}{\{0.1 - x\}} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = x = 1.33 \times 10^{-3}$$

$$\text{จากสูตร pH} = -\log [\text{H}^+] = 14 - \log [1.33 \times 10^{-3}] = 11.12$$

- 2) เมื่อเติมสารละลาย HCl ลงไป 10.00 mL

(ปริมาตรรวมเท่ากับ 50.00+10.00 = 60.00 mL)

สารละลาย HCl ทำปฏิกิริยาหมด ส่วน NH_4OH ยังคงเหลืออยู่ในสารละลาย

ในสารละลายมี NH_4OH และ NH_4Cl เป็นสารละลายบัฟเฟอร์

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{(50.0 \times 0.1) - (10.0 \times 0.1)}{50.0 + 10.0} = 0.067$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{(10.0 \times 0.1)}{50.0 + 10.0} = 0.02$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{0.067}{0.02} = 1.67 \times 10^{-5} \times \frac{0.067}{0.02} = 5.89 \times 10^{-5}$$

$$\text{จากสูตร } \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 14 - \log [5.89 \times 10^{-5}] = 9.77$$

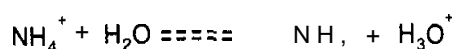
3) เมื่อเติมสารละลาย HCl ลงไป 50.00 mL

ที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา NH_4OH ทั้งหมดถูกเปลี่ยนเป็น NH_4Cl

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{(50.0 \times 0.1) - (50.0 \times 0.1)}{50.0 + 50.0} = 0$$

เมื่อเติม HCl ลงไป 50.0 ml คือจุดสมมูลของการไทเทรต เพราะฉะนั้นในสารละลายจะมีเพียง NH_4Cl

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.05$$



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

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} = \frac{x^2}{0.05 - x}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 5.33 \times 10^{-6}$$

$$\text{จากสูตร } \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 5.33 \times 10^{-6} = 5.27$$

4) เมื่อเติมสารละลาย HCl ลงไป 55.00 mL

หลังจุดสมมูลของปฏิกิริยา ค่า pH ของสารละลายหาได้จาก $[\text{H}^+]$ มากเกินพอ

ในสารละลายจะมีเพียง HCl และ NH_4Cl (การเกิดไฮโดรไลซิสของ NH_4Cl เกิดน้อยมาก เมื่อเทียบกับปริมาณของ HCl)

$$\text{ปริมาตรสุดท้ายคือ } 55.0 + 50.00 = 105.0 \text{ mL}$$

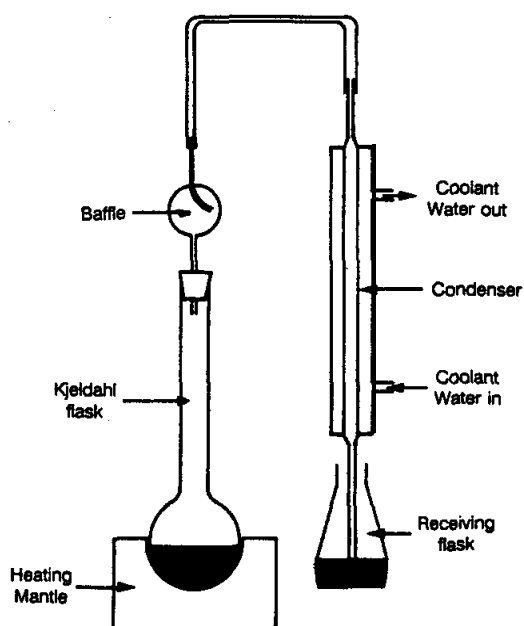
$$[\text{H}^+] \text{ ที่เติมมากเกินไป} = \frac{5.00 \times 0.1000}{105.00} = 4.76 \times 10^{-3}$$

$$\text{จากสูตร } \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [4.76 \times 10^{-3}] \approx 2.32$$

13.7. การประยุกต์เทคนิคการไทเทรตเกี่ยวกับกรดและเบส

The Kjeldahl Titration

เทคนิคนี้ใช้ในการหาปริมาณ ไนโตรเจนหรือโปรตีนในสารตัวอย่าง โดยวิธีการไทเทรตตัวอย่างสารที่ศึกษา เช่น เม็ดพันธุ์พืช (grain), ปริมาณโปรตีนเสริม (Protein supplement) ในอาหารสัตว์ บัวย ผลผลิต ภัณฑ์อาหารสำเร็จรูป วิธีนี้ จะประกอบด้วย การย่อยสลายสารตัวอย่าง (Digestion) การกลั่นสารตัวอย่าง (Distillation) และ การไทเทรตสารตัวอย่าง (Titration) ในการหาปริมาณในทางปฏิบัติสามารถแบ่งออกได้ เป็น 3 ขั้นตอนคือ



รูปที่ 13.5. เครื่องมือในการทดลองใน Kjeldahl Titration

ขั้นที่ 1 การย่อยสลายสารตัวอย่าง (Digestion)

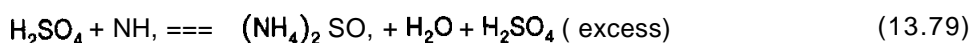
ทำการชั่งสารตัวอย่างใส่ลงใน Kjeldahl flask (ขวดก้นกลมมีคอยาว ลักษณะคล้ายขวดวัดปริมาตร) เติมกรด H_2SO_4 , K_2SO_4 (เพื่อเพิ่มจุดเดือดของ H_2SO_4) และ $CuSO_4$ (ตัวเร่งปฏิกิริยา) ต้มในน้ำเผา (heating mantle) ในตู้ดูดควัน กรด H_2SO_4 ทำการย่อยสารตัวอย่าง จนได้สารละลายใส

ขั้นที่ 2 การกลั่นสารตัวอย่าง (Distillation)

เติมน้ำ และ NaOH เข้มข้น เพื่อเจือจางและสารละลายมีฤทธิ์เป็นกลาง (N ใน สารตัวอย่างถูกเปลี่ยนเป็น NH_3) NH_3 จะถูกกลั่นลงในขวดรองรับ ซึ่งมี กรด H_2SO_4 เข้มข้น 0.1N (สำหรับ back titration) หรือ boric acid (สำหรับ indirect titration)

ขั้นที่ 3 การไทเทรตสารตัวอย่าง (Titration) ทำได้ใน 2 ลักษณะคือ**(3.1) วิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ (Back titration Method)**

กรด H_2SO_4 ที่มากเกินไปและทราบความเข้มข้นและปริมาณในขวดรองรับ



นำขวดรองรับออกจากชุดเครื่องมือ แล้วทำการไทเทรตสารละลายกรด H_2SO_4 ที่มากเกินไป ด้วยสารละลายมาตรฐาน NaOH ในที่นี้สารที่สนใจคือ N ใน สารตัวอย่างในรูป NH_3 ,

$$\% N = \frac{(L_T \times N_T) - (L_{BT} \times N_{BT}) \times 14.00}{\text{sample weight}} \times 100 \quad (13.80)$$

T = ตัวติเตรนที่ใช้ในที่นี้คือ H_2SO_4 เจือจาง

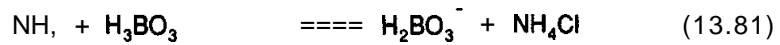
BT = ตัวติเตรนที่ใช้ในการไทเทรตย้อนกลับในที่นี้คือ NaOH เจือจาง

14.00 = น้ำหนักสมมูลของไนโตรเจน ($E_{w_{\text{nitrogen}}}$)

ในการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของโปรตีนโดยใช้น้ำหนักสมมูลของโปรตีนแทนเลข 14.00

(3.2) การไทเทรตทางอ้อม (Indirect titration Method)

กรด boric acid ทราบความเข้มข้นและปริมาณในขวดรองรับจะทำปฏิกิริยากับ NH_3



ในปฏิกิริยาของการไทเทรตคือ $\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{BO}_3$ (13.82)

ปริมาณกรดที่ใช้ในการไทเทรตจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ NH_3 เรียกว่าวิธีอ้อม เพราะว่า NH_3 ที่ต้องการหาปริมาณไม่ได้ถูกไทเทรต แต่จะหาโดยอ้อมโดยการไทเทรตของ H_2BO_3^-

ตัวอย่างที่ 13.12

ใน Kjeldahl analysis, สารตัวอย่างแห้งหนัก 0.9857 กรัม ทำการย่อยด้วยสารละลายกรด H_2SO_4 เข้มข้น เป็นเวลานาน 45 นาที เติมสารละลาย NaOH เข้มข้นลงไป N_2 ถูกเปลี่ยนเป็น NH_3 จากนั้น NH_3 จะถูกกลั่น ลงไปในขวดที่บรรจุ สารละลายกรด H_2SO_4 เข้มข้น 0.1011 N จำนวน 50.00 mL ปริมาณกรดที่เหลือจะทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1260 N NaOH จำนวน 5.12 mL จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ของไนโตรเจนในสารตัวอย่าง

$$\%N = \frac{(L_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4}) - (L_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}) \times 14.00}{\text{sample weight}} \times 100$$

$$\%N = \frac{(0.05000 \times 0.1011) - (0.00512 \times 0.1266) \times 14.00}{0.9857} \times 100$$

$$= 6.259 \%$$

ตัวอย่างที่ 13.13

ใน Kjeldahl analysis, เมล็ดพืชตัวอย่างหนัก 1.1033 กรัม ทำการย่อยด้วยสารละลายกรด H_2SO_4 เข้มข้น เป็นเวลานาน 45 นาที เติมสารละลาย NaOH เข้มข้นลงไปเพื่อเปลี่ยน N_2 เป็น NH_3 จากนั้น NH_3 จะถูกกักกัน ลงไปในขวดที่บรรจุ สารละลายกรด boric acid อยู่ สารละลายที่ได้นำมาติเตรตกับ 0.1011 N HCl จำนวน 24.61 mL จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ของไนโตรเจนในสารตัวอย่าง

$$\begin{aligned} \%N &= \frac{(L_{HCl} \times N_{HCl}) \times 14.00}{\text{sample weight}} \times 100 \\ \%N &= \frac{(0.02461 \times 0.1011) \times 14.00}{1.1033} \times 100 \\ &= 3.157 \end{aligned}$$

คำถามเพิ่มเติมท้ายบท

13.1. ในการเทียบมาตรฐานของสารละลาย HCl ซึ่ง CaCO_3 บริสุทธิ์มา 0.2970 g แล้วละลายในกรด 30 mL ทำการไทเทรตปริมาณกรดที่มากเกินไปด้วยสารละลาย NaOH จำนวน 3.36 mL พบว่า NaOH 20.25 mL สมมูลกับกรด HCl 25.00 mL จงคำนวณหาแอมลิตีของ HCl

ตอบ $N_{\text{HCl}} = 0.2296 \text{ meq/mL}$

13.2. สารตัวอย่างของกรดอ่อน (H_nA) หนัก 0.5700 g ต้องการใช้สารละลาย NaOH จำนวน 23.04 mL เพื่อเกิดปฏิกิริยาการสะเทินสมบูรณ์ พบว่าเบส 21.20 mL สมมูลกับสารละลายกรด HCl เข้มข้น 0.1260 N จำนวน 20.00 mL จงคำนวณ

ก) แอมลิตีของ NaOH

ข) น้ำหนักสมมูลของกรด

ค) เปอร์เซ็นต์ของไฮโดรเจนที่ถูกไทเทรตได้ในกรด

ตอบ ก) 0.1189 meq/mL ข) $\text{EW} = 208.1$ ค) 0.484 %

13.3. จงคำนวณหาแอมลิตีของสารละลายที่เตรียมได้จากการผสมสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.0510 N จำนวน 21.12 mL กับสารละลาย Na_2CO_3 เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 28.28 mL เมื่อใช้

ก) ฟีนอล์ฟทาลีน เป็นอินดิเคเตอร์

ข) เมธิลออเรนจ์ เป็นอินดิเคเตอร์

ตอบ ก) 0.0791 meq/mL ข) 0.1363 meq/mL

13.4. จะต้องใช้สารตัวอย่างเท่าไรในการวิเคราะห์ เพื่อให้แต่ละมิลลิลิตรของสารละลาย HCl เข้มข้น 0.1000 N ที่ถูกใช้ไปในการไตเตรทโดยเติมเมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์แทน Na_2CO_3 1.000% ในตัวอย่าง

ตอบ 0.530 g

13.5. จงคำนวณหาน้ำหนัก (มิลลิกรัม) ของน้ำส้มสายชูที่ต้องนำมาวิเคราะห์ เพื่อให้ปริมาตรแต่ละ มิลลิลิตรของ NaOH เข้มข้น 0.1000 M ที่ถูกใช้ไปในการไตเตรตมีค่าเป็น 5 เท่าของ เปอร์เซ็นต์ของกรดน้ำส้มในตัวอย่าง

ตอบ 3002

13.6. ในการเทียบมาตรฐานของสารละลาย HCl Na_2CO_3 หนัก 0.2120 g นำมาละลายในน้ำแล้วเติม กรดลงไป 50.00 mL จากนั้นต้มสารละลายจนเดือด แล้วทำการไทเทรตปริมาณกรดที่มากเกินไป พอโดยใช้สารละลาย NaOH จำนวน 5.00 mL ซึ่ง NaOH 25.00 mL จะสมมูลกับสารละลายกรด HCl จำนวน 50.00 mL จงคำนวณความเข้มข้นเป็นนอร์มัลของสารละลายกรด HCl และ NaOH

ตอบ $N_{\text{HCl}} = 0.1000 \text{ meq/ml}$, $N_{\text{NaOH}} = 0.2000 \text{ meq/mL}$

13.7. จากอินดิเคเตอร์ต่าง ๆ ที่กำหนดให้ จงเลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่สุด สำหรับการไทเทรตสารละลายกรดอ่อน HA เข้มข้น 0.2000 M ($K_a = 1.00 \times 10^{-7}$) ด้วยสารละลายมาตรฐาน NaOH เข้มข้น 0.2000 M

อินดิเคเตอร์	ช่วง pH ที่เปลี่ยนสี
ฟีนอล์ฟทาลีน	8.0-9.8
โรมอลทาลีน	9.3-10.5
ฟีนอลเรด	6.8-8.2
บรอมโรมอลบลู	6.0-7.6

ตอบ $\text{pH}_{\text{ep}} = 9.00$, ฟีนอล์ฟทาลีน

13.8. สารตัวอย่างของกรดที่แก่มาก ๆ (HA, MW 100.0) จำนวน 0.2000 g นำมาละลายในน้ำและ เจือจางจนมีปริมาตรเป็น 50.0 mL นำสารละลายสุดท้ายที่ได้ไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน

NaOH เข้มข้น 0.1000M จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อปริมาตรของเบสที่เติมลงไป สอดคล้องกับปริมาณสัมพัทธ์คิดเป็นร้อยละดังนี้

ก) 10.0 % ข) 99% ค) 101 %

d) 1.46 ข) 3.54 ค) 10.45

13.9. จงคำนวณเคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับการไทเทรตระหว่างสารละลาย NaA เข้มข้น

0.1000 M จำนวน 50.00 mL ด้วยสารละลาย HCl เข้มข้น 0.1000 M

(ค่าคงที่การแตกตัวของกรด HA = 2.00×10^{-11})

ตอบ 10.00 mL HCl, pH = 11.30

25.00 mL HCl, pH = 10.70

49.90 mL HCl, pH = 8.00

50.00 mL HCl, pH = 6.00

50.10 mL HCl, pH = 4.00

55.00 mL HCl, pH = 2.32

13.10. เมื่อนำสารไทเทรตสารละลายของกรดอ่อนชนิดไดโปรติก (H_2A) ซึ่งมีค่าคงที่การแตกตัว

$K_1 = 1.00 \times 10^{-4}$, $K_2 = 1.00 \times 10^{-8}$ ด้วยสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.1000 M จงคำนวณ

pH ของสารละลายหลังจากการเติมตัวติเตรนท์

n) 25.00 mL a) 50.00 mL ค) 75.00 mL จ) 100.00 mL

ตอบ n) 4.00 ข) 6.00 ค) 8.00 ง) 10.26

13.11. สารละลาย NH_3 เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 50.00 mL ทำการไทเทรตกับ HCl เข้มข้น

0.1000 M ความผิดพลาดของการไทเทรตจะเป็นอย่างไร เมื่อเราใช้อินดิเคเตอร์ต่อไปนี้

n) ฟีนอล์ฟทาลีน (สีหายไปที่ pH 8.0)

ข) เมธิลออเรนจ์ (สีเปลี่ยนที่ pH 4.0)

จงสรุปการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรต ระหว่างเบสอ่อน (NH_3)
ด้วยกรดแก่ (HCl)

ตอบ ก) -5.3 % ข) +0.2 % ; เมธิลออเรนจ์

13.12. นำสารตัวอย่างของ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ที่ไม่บริสุทธิ์จำนวน 0.2250 g ละลายในน้ำ และทำให้มี
สภาพ เป็นเบสแก่และทำให้ร้อน กลั่นแอมโมเนียที่ได้ลงไปนในสารละลาย HCl เข้มข้น 0.2020 M
จำนวน 25.00 mL ทำการไทเทรตปริมาณกรดที่มากเกินไปพอด้วยสารละลาย NaOH เข้มข้น
0.1040 M จำนวน 16.75 mL จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ในตัวอย่าง

ตอบ 97.1

13.13. สารละลายตัวอย่างซึ่งประกอบด้วย H_2SO_4 และ H_3PO_4 จำนวน 50.00 mL ต้องใช้สาร
ละลาย NaOH เข้มข้น 0.2000 M จำนวน 32.00 mL จึงจะถึงจุดยุติของเมธิลออเรนจ์ แล้ว
ถ้าเติมเบสเพิ่มอีก 11.20 mL จะถึงจุดยุติที่สอง (ฟีนอล์ฟทาลีน) จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็น
โมลาร์ของ H_2SO_4 และ H_3PO_4 ในสารละลายตัวอย่าง

ตอบ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.0416 \text{ M}$; $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0.0448 \text{ M}$

13.14. จงหาค่าความเข้มข้นเป็นนอร์แมลของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งปนเปื้อนด้วย Na_2CO_3
เนื่องจากการดูดซึม CO_2 พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.1000 N เมื่อไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน
 HCl โดยมีเมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ และมีค่า 0.0995 N เมื่อใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็น
อินดิเคเตอร์ จงคำนวณหาจำนวนกรัมของ NaOH และ Na_2CO_3 ที่มีอยู่ในสารละลาย 1 ลิตร

ตอบ $\text{NaOH} = 3.92 \text{ g}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.1060 \text{ g}$

13.15. สารละลายตัวอย่างหนัก 2.0230 g ประกอบด้วย Na_2CO_3 , NaHCO_3 และสารเฉื่อยทำการ
ละลายในน้ำ และเจือจางจนมีปริมาตรเป็น 100.0 mL (สารละลาย A) พบว่าสารละลาย A
จำนวน 25.00 mL ใช้สารละลาย HCl เข้มข้น 0.1004 N จำนวน 41.24 mL จะถึงจุดยุติของ
เมธิลออเรนจ์ เมื่อเติมสารละลาย NaOH จำนวน 25.00 mL ลงในสารละลาย A จำนวน 25 mL
และ 10 mL ของ 10% BaCl_2 ทำการไทเทรตสารละลาย NaOH ที่มากเกินไปพอด้วยการละลาย

HCl 9.24 mL เมื่อใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ จากการใช้แบลนด์พบว่าใช้สารละลาย HCl จำนวน 24.85 mL จึงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ Na_2CO_3 ในสารตัวอย่าง

ตอบ 26.96

13.16. สารตัวอย่างประกอบด้วย NaHCO_3 และ Na_2CO_3 หนัก 0.4706 g นำมาละลายในน้ำและเจือจางจนมีปริมาตรเป็น 100.00 mL (สารละลาย A) ทำการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน HCl โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ ผลว่าค่าแอมลิตีของเบสมีก่าเท่ากับ 0.0410 N จงหาค่าแอมลิตีของสารละลาย A จะมีค่าเท่าไร เมื่อใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์

ตอบ 0.0863 meq/mL

13.17. สารตัวอย่างหนัก 0.2400 g ประกอบด้วย NaOH และ Na_2CO_3 ในอัตราส่วนโมล คือ 2:1 นำมาละลายในน้ำและไทเทรตด้วยสารละลาย HCl เข้มข้น 0.1000 M จงคำนวณหาปริมาตรของกรดที่ใช้เพื่อให้ถึงจุดยุติ เมื่อใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ (V_p) และเมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ (V_m)

ตอบ $V_p = 38.71$ mL, $V_m = 51.62$ mL

13.18. สารตัวอย่างน้ำในธรรมชาติ จำนวน 100.0 mL ทำการไทเทรตด้วยสารละลาย HCl เข้มข้น 0.0250 N จำนวน 2.80 mL โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนและใช้กรด 29.60 mL เมื่อใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ จงคำนวณหาความเข้มข้นของ CO_3^{2-} และ HCO_3^- ในตัวอย่างน้ำใน ppm

ตอบ ความเข้มข้นของ $\text{CO}_3^{2-} = 60.0$ และ $\text{HCO}_3^- = 23.22$

13.19. สารละลายตัวอย่างต่าง ๆ ที่กำหนดให้ ประกอบด้วยสารประกอบต่าง ๆ ต่อไปนี้ เพียงชนิดเดียวหรือมากกว่า 1 ชนิด คือ HCl, H_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ในตารางข้างล่างแสดงถึงปริมาตรของสารละลาย NaOH 0.1000 ที่ต้องใช้ในการไทเทรตกับสารตัวอย่าง 5 ชนิด ๆ ละ 25.00 mL โดยใช้อินดิเคเตอร์ คือ ก) เมธิลออเรนจ์ ข) ฟีนอล์ฟทาลีน จงหาชนิดและองค์ประกอบต่าง ๆ และความเข้มข้นที่มีอยู่ในตัวอย่างแต่ละชนิด

สารตัวอย่าง	V _{NaOH} mL	
	เมธิลออเรนจ์ (V _m)	ฟีนอล์ฟทาลีน (V _p)
n	19.12	49.45
บ	37.35	37.35
ค	0.00	39.16
ง	16.92	28.77
จ	22.46	44.92

- ตอบ n) $H_3PO_4 = 0.0765 \text{ M}$, $NaH_2PO_4 = 0.0440 \text{ M}$ ข) $HCl = 0.1494 \text{ M}$
 ค) $NaH_2PO_4 = 0.1566 \text{ M}$ J) $H_3PO_4 = 0.0474 \text{ M}$, $HCl = 0.0203 \text{ M}$
 จ) $H_3PO_4 = 0.0898 \text{ M}$

13.20. สารละลายตัวอย่างฟอสเฟต ใช้สารละลายกรดมาตรฐาน 11.22 mL เมื่อไทเทรตโดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ ถ้าไทเทรตโดยใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ ต้องใช้สารละลายกรดเพิ่มอีก 33.66 mL จงคำนวณ pH ของสารละลาย A

ตอบ 11.7

13.21. ในการวิเคราะห์ปริมาณของ SO_2 ในบรรยากาศของโรงงาน โดยปฏิบัติดังนี้ ผ่านอากาศไปในตัวดักที่มี H_2O_2 จับด้วยอัตราเร็ว 10 L/min ปริมาณกรด H_2SO_4 ที่ถูกผลิตใน 30 min ($SO_2 + H_2O_2 = 2H^+ + SO_4^{2-}$) ถูกไทเทรตด้วยสารละลาย $NaOH$ เข้มข้น 0.01000 M จำนวน 5.62 mL จงคำนวณหาความเข้มข้นของ SO_2 ในอากาศในหน่วย ppm ($mL SO_2 / 10^6 mL \text{ air}$) กำหนดให้ความหนาแน่น SO_2 คือ 2.86 mg / mL)

ตอบ 2.10

13.22. สารละลายแต่ละชนิดที่กำหนดให้ในตารางซึ่งประกอบด้วย $NaOH$, $NaHCO_3$ และ Na_2CO_3 จงคำนวณหาปริมาตรของสารละลาย HCl เข้มข้น 0.1000 M จะต้องใช้กับสารละลายแต่ละชนิดเมื่อใช้ฟีนอล์ฟทาลีน (V_p) และเมธิลออเรนจ์ (V_m) เป็นอินดิเคเตอร์

สารละลาย	mmol		
	NaOH	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
ก	0	1.42	0
ข	2.31	0	0
ค	0	0	2.15
ง	1.48	2.48	0
จ	2.48	1.48	0
ฉ	0	0.83	1.19
ช	2.56	0	1.00

- ตอบ ก) $V_p = 0, V_m = 14.2 \text{ mL}$ ข) $V_p = V_m = 23.1 \text{ mL}$
 ค) $V_p = 21.5 \text{ mL}, V_m = 43.0 \text{ mL}$ ง) $V_p = 14.8 \text{ mL}, V_m = 39.6 \text{ mL}$
 จ) $V_p = 24.8 \text{ mL}, V_m = 39.6 \text{ mL}$ ฉ) $V_p = 14.8 \text{ mL}, V_m = 29.6 \text{ mL}$
 ช) $V_p = 11.9 \text{ mL}, V_m = 32.1 \text{ mL}$ ซ) $V_p = 35.6 \text{ mL}, V_m = 45.6 \text{ mL}$

13.23. สารละลายของสารตัวอย่างกรดชนิดโมโนโปรติก HA (MW 60.0) ต้องใช้สารละลาย NaOH เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 15.00 mL ในการไทเทรต ข้อใดต่อไปนี้แทนเปอร์เซ็นต์ของกรด HA ในตัวอย่าง (w/w) ?

- ก) 10.0 ข) 25.0 ค) 2.50 ง) 5.00

(ความหนาแน่นของสารละลาย HA = 1.00 g/mL)

ตอบ ง) 5.00

13.24. จงคำนวณหาปริมาณของ NaCl ที่ต้องการสำหรับการเตรียมสารละลาย 0.100 M NaCl จำนวน 250.0 mL

ตอบ 1.4610 g

13.25. เมื่อนำ $K_2Cr_2O_7$ มา 4.8893 g มาละลายด้วยน้ำกลั่นและเจือจางจนมีปริมาตรเป็น 1 ลิตร (สารละลาย A) จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์และนอร์มัลลิตีของสารละลาย A (สำหรับ $Cr(VI) \rightarrow Cr(III)$)

ตอบ $M = 0.01662 \text{ mol / L}$; $N = 6 M = 0.0997 \text{ eq/L}$

13.26. เมื่อนำสารละลาย A ของกรดออกซาลิกมา 25.00 mL ทำการไทเทรตด้วยสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.1800 N จำนวน 30.00 mL และถ้าหากว่าสารละลาย A จำนวน 20.50 mL ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลาย KMnO_4 จำนวน 44.28 mL ในสารละลายที่เป็นกรด ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นนอร์มัลและโมลาร์ของสารละลาย KMnO_4

m u $N = 0.1000 \text{ meq/mL}$; $M = 0.02 \text{ mmol/mL}$

13.27. ในการไทเทรตสารละลายของของผสมหนัก 0.1875 g ซึ่งประกอบด้วย $\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ และสารเจือปนในตัวกลางที่เป็นกรด ต้องใช้สารละลาย KMnO_4 เข้มข้น 0.1200 N จำนวน 20.10 mL ($\text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{2+}$) สำหรับในการไทเทรตสารละลายที่ประกอบด้วยสารตัวอย่างที่มีปริมาณเป็น 2 เท่า พบว่าต้องใช้สารละลาย NaOH เข้มข้น 0.0999 N จำนวน 12.50 mL จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ NaHC_2O_4 และ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ในตัวอย่าง

ตอบ $\text{NaHC}_2\text{O}_4 = 37.30 \%$; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 41.57 \%$

13.28. ในการไทเทรตสารตัวอย่างหนัก 1.0580 g ด้วยสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 พบว่าเปอร์เซ็นต์ของ NaCl ในตัวอย่างเป็น 200 เท่าของค่านอร์แมลลิตีของตัวไตเตรนต์ จงคำนวณหาปริมาตร (มิลลิลิตร) ของสารละลาย AgNO_3 ที่ต้องใช้

ตอบ 36.21 mL

13.29. จงคำนวณหาปริมาตรของสารละลาย H_2SO_4 ซึ่งมีความหนาแน่น 1.835 g/mL และมี H_2SO_4 93.1 % โดยน้ำหนัก ที่ต้องนำมาเจือจางกับน้ำที่มีปริมาตร 1 ลิตรเพื่อให้ได้สารละลาย H_2SO_4 เข้มข้น 1.00N

ตอบ 17.06 mL

13.30. สารตัวอย่างแร่ไพโรลูไซต์หนัก 0.2105 g นำมาทำปฏิกิริยากับสารละลายของ Fe^{2+} เข้มข้น 0.1000M จำนวน 50.00 mL ซึ่ง MnO_4^- จะถูกรีดิวส์เป็น Mn^{2+} หลังจากการรีดิวส์ของสารละลาย Mn(IV) เกิดขึ้นสมบูรณ์แล้ว ทำสารละลายให้มีสภาพเป็นกรดแล้วทำการไทเทรต Fe^{2+}

ไอออนที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารละลาย KMnO_4 เข้มข้น 0.1002 N จำนวน 13.31 mL จง
คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ MnO_2 ในตัวอย่าง

ตอบ 75.6 %

13.31. นำสารตัวอย่างเกลือแองไมบริสุทธิหนัก 0.2400 g มาละลายน้ำ จากนั้นเติมสารละลาย AgNO_3
เข้มข้น 0.1006 M จำนวน 50.00 mL เพื่อทำการตกตะกอน Cl^- ให้อยู่ในรูป AgCl ปริมาณ
 Ag^+ ไอออนที่มากเกินไปทำการไทเทรตด้วยสารละลาย KSCN เข้มข้น 0.0998 M จำนวน
9.58 mL จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ NaCl ในสารตัวอย่าง

ตอบ 99.2 %

13.32. ในวิธี Djeldahi ในการหาปริมาณไนโตรเจน นำตัวอย่างมาทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกเข้มข้นและมีตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเปลี่ยนไนโตรเจนเป็น NH_4^+ (การย่อย) จากนั้นทำให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นเบสแก่ ซึ่งทำให้ NH_4^+ ไอออนเปลี่ยนเป็น NH_3 ซึ่งจะถูกกลั่นลงในสารละลายกรดมาตรฐานปริมาณกรดที่มากเกินไปเหลือจากปฏิกิริยาทำการไทเทรตด้วยสารละลายเบสมาตรฐาน

จากข้อมูลที่ให้ต่อไปนี้จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของไนโตรเจนในปุ๋ย ตัวอย่างปุ๋ยหนัก

0.5874 g HCl เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 50.00 mL, NaOH เข้มข้น 0.1064 M จำนวน
22.36 mL

ตอบ 2.65 %

13.33. นำสารตัวอย่างของแร่เหล็กหนัก 0.2352 g มาละลายในกรด จากนั้นเติมสารละลาย EDTA
เข้มข้น 0.0512 M จำนวน 50.00 mL ลงไป และปริมาณ EDTA ที่มากเกินไป ถูกไทเทรตด้วย
สารละลาย Zn^{2+} เข้มข้น 0.0504 M จำนวน 17.10 mL จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ Fe_2O_3 ใน
ตัวอย่าง

ตอบ 57.5 %

13.34. จงคำนวณหาน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ต้องใช้สำหรับการวิเคราะห์ เพื่อว่าในแต่ละมิลลิตรของสารละลาย AgNO_3 เข้มข้น 0.1000 N ที่ถูกใช้ไปในการไทเทรตแทน KCl จำนวน 2.000 % ในตัวอย่าง

ตอบ 0.3728 g

13.35. ในการไทเทรตสารละลาย HCl เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 25.00 mL ด้วยสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.1000 M โดยใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ ถ้าหากว่าการเติมตัวบ่งชี้ที่จุดยุติ pH มีค่า 3.80 จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย HCl จากการทดลอง

ตอบ 0.0997

13.36. เมื่อทำการไทเทรตสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 50.00 mL ด้วยสารละลาย HCl เข้มข้น 0.1000 M โดยใช้อินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติ pH มีค่า 10.00 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรต

ตอบ -0.2 %

13.37. นักศึกษาคนหนึ่งใช้ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ในการไทเทรตกับสารละลาย KMnO_4 โดยเข้าใจผิดคิดว่าเป็น $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ในการใช้สารละลาย KMnO_4 นี้เขาพบว่าแร่เหล็กมี Fe_2O_3 25.80% จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ที่แท้จริงของ Fe_2O_3 ในแร่

ตอบ 27.42 %
