

ช่วงของการไทเทรต	องค์ประกอบหลัก
1. จุดเริ่มต้น	NaCl
2. ก่อนจุดสมมูล	AgCl (s) + NaNO <sub>3</sub> + NaCl
3. ที่จุดสมมูล	AgCl (s)
4. หลังจุดสมมูล	AgCl (s) + NaNO <sub>3</sub> + AgCl

### 1. จุดเริ่มต้น

ในสารละลายตัวอย่างเริ่มต้นจะมีเฉพาะ NaCl เท่านั้น ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ แยกตัวได้หมด

เพราะฉะนั้น  $[Cl^-] = [Na^+] =$  ความเข้มข้นเริ่มต้น

### 2. ก่อนจุดสมมูล

เนื่องจากอัตราส่วนของปฏิกิริยาเป็น 1:1 ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณของ NaCl เริ่มต้น} - \text{ปริมาณ AgNO}_3 \text{ ที่เติมลงไป} &= (\text{ปริมาณ NaCl ที่ใช้ไป}) \\ &= \text{ปริมาณของ NaCl ที่เหลืออยู่} \end{aligned}$$

ก่อนจุดสมมูล  $[Cl^-]$  จะหาได้จากไอออน  $Cl^-$  ที่มากเกินไปในสารละลาย ซึ่งเป็นผลรวมของไอออน

$Cl^-$  ที่เหลืออยู่ และไอออน  $Cl^-$  ที่มาจากการแตกตัวของ AgCl ( $[Cl^-]_{AgCl} = [Ag^+] = K_{sp(AgCl)} / [Cl^-]$ )

เพราะฉะนั้น  $[Cl^-] =$  ปริมาณของ NaCl ที่เหลืออยู่ + ไอออน  $Cl^-$  ที่มาจากการแตกตัวของ AgCl

### 3. ที่จุดสมมูล

สารตัวอย่างและสารมาตรฐานทำปฏิกิริยาพอดีกัน ในขณะนี้ในสารละลายจะมีเพียงตะกอนของ

AgCl เกิดขึ้น เพราะฉะนั้น  $[Cl^-] =$  ไอออน  $Cl^-$  ที่มาจากการแตกตัวของ AgCl

### 4. หลังจุดสมมูล

ปริมาณของ AgNO<sub>3</sub> ที่มากเกินไปจะเป็นแหล่งให้ Ag<sup>+</sup> ซึ่งหาได้จาก

ปริมาณของ AgNO<sub>3</sub> ที่มากเกินไป - ปริมาณของ NaCl เริ่มต้น = ปริมาณของ AgNO<sub>3</sub> ที่เหลืออยู่

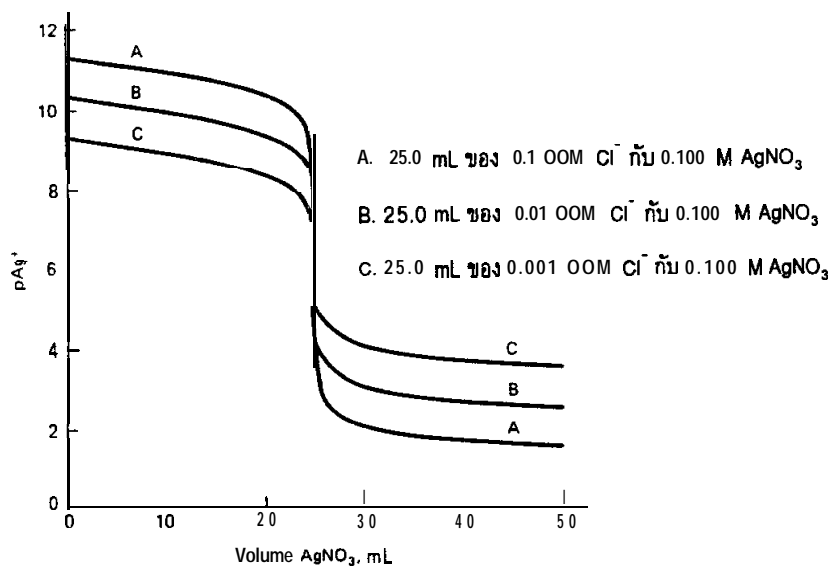
เพราะฉะนั้น  $[Cl^-] =$  ไอออน  $Cl^-$  ที่มาจากการแตกตัวของ AgCl ซึ่งมีไอออนร่วมคือ Ag<sup>+</sup>

### 14.2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อรูปร่างของเคอร์ฟของการไทเทรต

ขนาดและความคมชัดของจุดยุติจะขึ้นอยู่กับจุดสมมูลที่เกิดได้ทีเดียว ดังนั้นจึงต้องพิจารณาว่ามีตัวแปรใดบ้างที่มีผลกระทบต่อรูปร่างเคอร์ฟของการไทเทรต สมบัติของอินดิเคเตอร์ก็มีผลต่อการประมาณจุดสมมูล

#### 14.2.2.1 ความเข้มข้นของสารมาตรฐานและสารที่ถูกไทเทรต

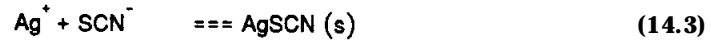
พิจารณาสมการ (14.2) ปริมาณของคลอไรด์ไอออนก่อนจุดสมมูล มีบางส่วนขึ้นอยู่กับซิลเวอร์ไอออน ในขณะที่หลังจุดสมมูลปริมาณของคลอไรด์ไอออนมีบางส่วนขึ้นอยู่กับความเข้มข้นดั้งเดิมของมัน ผลก็คือความเข้มข้นของสารมาตรฐานและสารที่ถูกไทเทรตที่สูงจะให้ขนาดและความคมชัดของจุดยุติสูงกว่าที่ความเข้มข้นต่ำ ดังอธิบายได้ในรูปที่ 14.1



รูปที่ 14.1 ผลของความเข้มข้นของสารมาตรฐานและสารที่ถูกไทเทรต

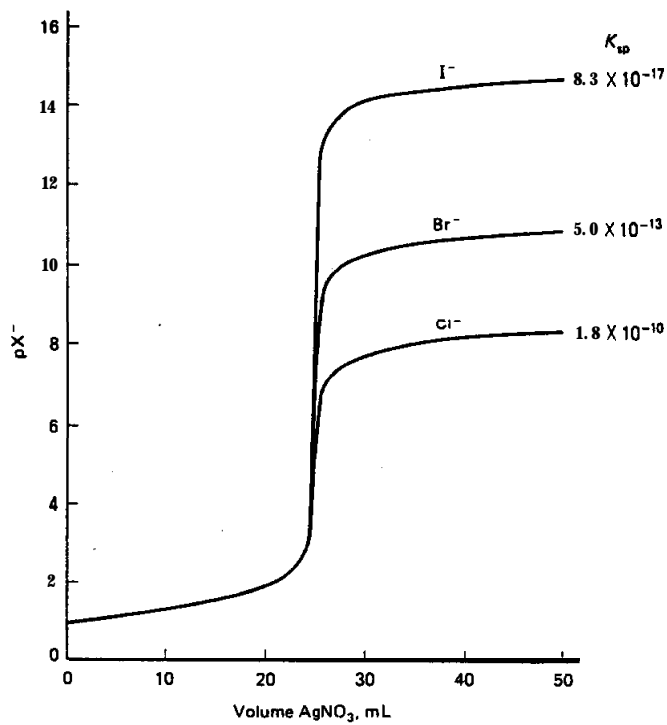
## 14.2.2.2 ความสมบูรณ์ของปฏิกิริยา

ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาซึ่งเกิดการรวมตัวเป็นตะกอน จะเป็นส่วนกลับกับค่าคงที่ของผลคูณการละลายของตะกอน ยกตัวอย่างเช่น เมื่อซิลเวอร์ไนเตรดถูกไทเทรตกับสารละลายโปตัสเซียมไซยาไนด์ ปฏิกิริยาไอออนิกสุทธิคือ



$$\text{ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา, } K_{\text{eq}} = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]} = \frac{1}{K_{\text{sp}}} \quad (14.4)$$

ถ้าผลิตภัณฑ์มีการละลายน้อยมาก ( $K_{\text{sp}}$  มีค่าน้อยมาก ๆ) จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์มาก ดังรูปที่ 14.2 แสดงผลของการละลายที่มีต่อรูปร่างของเคอร์ฟของการไทเทรต



รูปที่ 14.2 ผลของการละลายที่มีต่อรูปร่างของเคอร์ฟของการไทเทรต

13.34. จงคำนวณหาน้ำหนักของสารตัวอย่างต้องใช้สำหรับการวิเคราะห์ เพื่อว่าในแต่ละมิลลิตรของสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.1000 N ที่ถูกใช้ไปในการไทเทรตแทน  $\text{KCl}$  จำนวน 2.000 % ในตัวอย่าง

ตอบ 0.3728 g

13.35. ในการไทเทรตสารละลาย  $\text{HCl}$  เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 25.00 mL ด้วยสารละลาย  $\text{NaOH}$  เข้มข้น 0.1000 M โดยใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ ถ้าหากว่าการเติมตัวชี้แตรนที่จุดยุติ pH มีค่า 3.80 จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{HCl}$  จากการทดลอง

ตอบ 0.0997

13.36. เมื่อทำการไทเทรตสารละลาย  $\text{NaOH}$  เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 50.00 mL ด้วยสารละลาย  $\text{HCl}$  เข้มข้น 0.1000 M โดยใช้อินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติ pH มีค่า 10.00 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรต

ตอบ -0.2 %

13.37. นักศึกษาคคนหนึ่งใช้  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ในการไทเทรตกับสารละลาย  $\text{KMnO}_4$  โดยเข้าใจผิดคิดว่าเป็น  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ในการใช้สารละลาย  $\text{KMnO}_4$  นี้เขาพบว่าแร่เหล็กมี  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  25.80% จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ที่แท้จริงของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ในแร่

ตอบ 27.42 %

-----

## บทที่ 14

### การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการเกิดตะกอน (Titrations Involving Precipitation Reaction)

#### 14. การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการเกิดตะกอน

##### 14.1 บทนำ

การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการเกิดตะกอน ผลจากการทำปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบที่ไม่ละลายน้ำ เรียกว่า ตะกอน สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ธาตุได้เพียงไม่กี่ตัว เนื่องจากเหตุผลต่างๆหลายประการคือ

1. เลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้
2. กรณีสารละลายเจือจาง อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า
3. ใกล้จุดสมมูล ไอออนที่ถูกไทเทรตมีความเข้มข้นน้อย เกิดตะกอนช้า
4. บางปฏิกิริยาเกิดการตกตะกอนร่วม ทำให้ผลการวิเคราะห์ผิดพลาด

แต่อย่างไรก็ดี การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการเกิดตะกอน นิยมใช้ในการวิเคราะห์หา

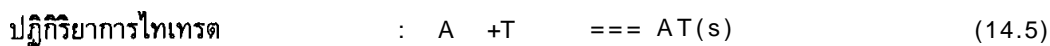
ปริมาณของสารประกอบเฮไลด์ (เช่น  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) และไซโอไซยาเนตโดยใช้สารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรต ( $\text{AgNO}_3$ ) เรียกกระบวนการนี้ว่า อาร์เจนติเมตรี (Argentrimetry) เช่นเดียวกับกรณีอื่นๆ ของการไทเทรต ลักษณะที่สำคัญการไทเทรตโดยการตกตะกอนสามารถแสดงในเคอร์ฟการไทเทรต โดยพล็อตค่า  $pX$  ( $X =$  ไอออนของสารที่ถูกไทเทรต หรือตัวติเตรนต์) หรือศักย์ไฟฟ้า (potential,  $E$ ) กับปริมาตร ( $V$ ) ของ ตัวติเตรนต์

### 14.3. ตัวติเตรนที่และสารมาตรฐาน

ซิลเวอร์ไนเตรตถูกนำมาใช้เป็นตัวติเตรนในการไทเทรตหาปริมาณเฮไลต์และโซโอไซยานेटไอออน มีให้ในรูปแบบสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก มีราคาแพง ตัวติเตรนที่เตรียมได้จากซิลเวอร์ไนเตรตที่มีความบริสุทธิ์ไม่สูงมากนักแล้วทำการเทียบมาตรฐานโดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิไปตัสเซียมคลอไรด์ มีข้อควรระวังในการเตรียมและเก็บสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ความเสถียรของซิลเวอร์อะตอมทำให้ซิลเวอร์ไอออนเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี โปรตีนบางชนิดที่ผิวหนังสามารถรีดิวซ์ซิลเวอร์ไอออนเป็นซิลเวอร์อะตอมทำให้ผิวหนังมีรอยสีน้ำตาล

### 14.4. อินดิเคเตอร์

ตัวอินดิเคเตอร์ที่ถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยาการตกตะกอนนี้ ปกติจะทำปฏิกิริยาอย่างจำเพาะเจาะจงกับตัวติเตรนที่ให้สารประกอบมีสี เนื่องจากทั้งสารที่ถูกไทเทรต (A) และตัวอินดิเคเตอร์ (In) จะทำปฏิกิริยากับตัวติเตรน (T)



เนื่องจากอินดิเคเตอร์เป็นตัวบ่งชี้จุดจบของการไทเทรต ดังนั้นปฏิกิริยาของอินดิเคเตอร์ จึงไม่ควรเกิดก่อนที่ปฏิกิริยาการไทเทรตสิ้นสุด นั่นคือมีความแตกต่างอย่างมากระหว่างค่าคงที่สมดุลของ 2 ปฏิกิริยา โดยค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการไทเทรตต้องมีค่ามากกว่าปฏิกิริยาของอินดิเคเตอร์ เงื่อนไข 2 ประการในการเลือกอินดิเคเตอร์ คือ

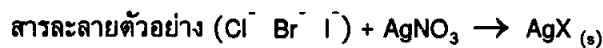
1. ปฏิกิริยาของอินดิเคเตอร์จะต้องดำเนินไปทางขวาถึงแม้ว่าความเข้มข้นของตัวติเตรนจะมีค่าน้อยมาก
2. ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาของอินดิเคเตอร์ ต้องมีสีเข้มซึ่งสามารถมองเห็นได้อย่างชัดเจนแม้จะมีความเข้มข้นต่ำ

ชนิดของอินดิเคเตอร์สำหรับปฏิกิริยาการไทเทรตแบบตกตะกอนมี 3 ชนิดคือ โปตัสเซียมโครเมต ไดคัลโครฟลูออเรสซิน หรือเฟอริกไนเตรต สองชนิดแรกใช้เมื่อซิลเวอร์ไนเตรตเป็นตัวติเตรนต์ และตัวหลังใช้เมื่อโปตัสเซียมไซโอไซยานเนตเป็นตัวติเตรนต์

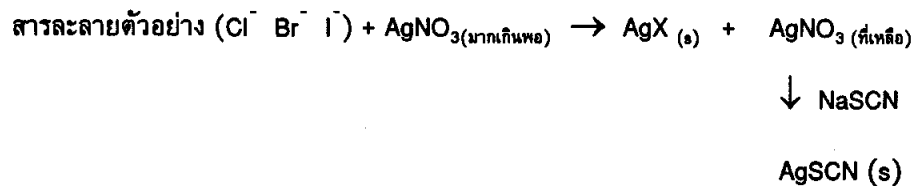
#### 14.5. การประยุกต์การไทเทรตเกี่ยวกับ Ag(I)

การไทเทรตแบบนี้จะใช้ในการหาปริมาณของเฮไลด์ แบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ

1. นำสารละลายเฮไลด์ตัวอย่างมาหาปริมาณโดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรต ( $\text{AgNO}_3$ ) โดยตรง



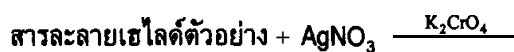
2. เติมสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรต ( $\text{AgNO}_3$ ) ลงในสารละลายเฮไลด์ตัวอย่างมากเกินไปและทราบปริมาตรที่แน่นอน ปริมาณของสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรตที่มากเกินไปที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาสามารถหาได้โดยการไทเทรตแบบย้อนกลับกับสารละลายไซเดียมไซโอไซยานเนต ( $\text{NaSCN}$ )



การไทเทรตแบบให้ตะกอนในรูปเกลือเงิน สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 แบบคือ

##### 14.51 Mohr's method

ใช้หลักการตกตะกอนแยกไอออน  $\text{Cl}^-$  ในขณะที่มี  $\text{CrO}_4^{2-}$  ซึ่งทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์



ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้

ปฏิกิริยาการไทเทรต :  $(\text{Cl} \text{ Br } \text{I}) + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgX}_{(s)}$  (ตะกอนสีขาว)

ปฏิกิริยาที่จุดยุติ :  $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCrO}_4_{(s)}$  (ตะกอนสีแดงส้ม)

ค่าการละลายของ  $\text{AgCrO}_4$  มีค่าประมาณ 5 เท่าของ  $\text{AgX}_{(s)}$  ตัวหลังจะตกตะกอนก่อน หลังจุดสมมูลตัวแรกจึงตกตะกอน หลังจุดสมมูล ความเข้มข้นของซิลเวอร์ไอออนมีค่ามากพอที่จะทำให้เกิดการตกตะกอนของซิลเวอร์โครเมตสีส้มแดง ซึ่งแสดงจุดจบของการไทเทรต

เนื่องจากทราบความเข้มข้นของซิลเวอร์ไอออนที่จุดสมมูล ดังนั้นปริมาณของโครเมตไอออนที่ต้องการจะทำให้เกิดการตกตะกอนของซิลเวอร์โครเมตสามารถคำนวณได้ ที่จุดสมมูลเราสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของซิลเวอร์ไอออนได้โดย

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{sp}} \\ [\text{Ag}^+] &= \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

ปริมาณของโครเมตไอออนที่ต้องการจะทำให้เกิดการตกตะกอนของซิลเวอร์โครเมตสามารถคำนวณได้

$$\begin{aligned} K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) &= [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.2 \times 10^{-12} \\ [\text{CrO}_4^{2-}] &= 1.2 \times 10^{-12} / 1.3 \times 10^{-5} = 7.1 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

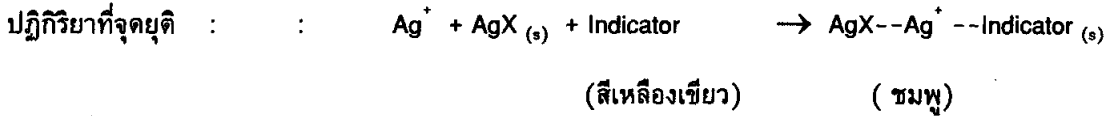
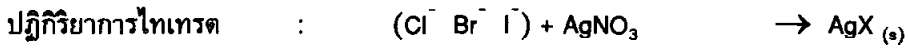
โดยมากจะใช้ความเข้มข้นเพียง  $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงขึ้น สีเหลืองอ่อนของ  $\text{CrO}_4^{2-}$  จะบังสีแดงส้มของตะกอนซิลเวอร์โครเมตที่เกิดขึ้นครั้งแรก ดังนั้นต้องใช้ตัวติเตรนท์มากขึ้นที่จุดยุติ และยังคงมีตะกอนของซิลเวอร์โครเมตในปริมาณที่น้อยที่สุดเกิดขึ้นก่อนที่สายตาจะมองเห็นได้ ทั้งสองกรณีทำให้ต้องใช้ตัวติเตรนท์มากเกินไปที่ต้องการสำหรับตกตะกอนคลอไรด์ ทำให้เกิดความผิดพลาดในทางบวก ความผิดพลาดนี้จะเพิ่มขึ้นถ้าหากว่าความเข้มข้นของคลอไรด์ลดลง สำหรับความเข้มข้นของคลอไรด์เท่ากับ 0.1 M ความผิดพลาดนั้นสามารถตัดทิ้งได้ ในกรณีที่ความเข้มข้นของคลอไรด์ต่ำมากๆ ต้องทำการแก้ไขความผิดพลาดโดยการทำอินดิเคเตอร์แบลนค์ (indicator blank) เพื่อหาปริมาณซิลเวอร์ในแคร์ตที่ ต้องการใช้ไทเทรตอินดิเคเตอร์ โดยใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่ปราศจากคลอไรด์แทนสารตัวอย่างเป็นแบลนค์



### 14.5.2 Fajan's method

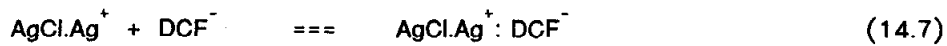
สารละลายเฮไลต์ตัวอย่าง +  $\text{AgNO}_3 \xrightarrow{\text{Organic compound}}$

ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้



ในวิธีนี้จะใช้อินดิเคเตอร์ซึ่งสามารถดูดซับทางไฟฟ้ากับตะกอนในรูปคอลลอยด์ทันทีหลังจุดสมมูล อินดิเคเตอร์ชนิดนี้ให้สีแตกต่างกันในรูปไอออนและสภาวะดูดซับ โดยมากที่ใช้สำหรับการไทเทรตหาเฮไลต์คือ ไดคลอโรฟลูออเรสเซิน จะมีสีเขียวแกมเหลือง และเตตระโบรโมโรฟลูออเรสเซิน ซึ่งเรียกกันโดยทั่วไปว่า อีไอซิน ไดคลอโรฟลูออเรสเซิน จะมีสีเขียวแกมเหลือง เมื่อถูกดูดซับบนผิวของตะกอนจะให้สีชมพู

ลักษณะของตะกอนซิลเวอร์คลอไรด์เป็นคอลลอยด์ ในสภาวะที่มีคลอไรด์ไอออนมากเกินไปจะดูดซับเอาไอออนบวกไว้ที่ผิวหน้า หรือในทางตรงข้ามถ้าหากว่ามีซิลเวอร์ไอออนมากเกินไปจะดูดซับเอาไอออนลบในสารละลายไว้ที่ผิวหน้า ในระหว่างการไทเทรตคลอไรด์ไอออนด้วยมีซิลเวอร์ไอออน ที่จุดสมมูลปริมาณคลอไรด์ไอออนที่มีมากเกินไปจะถูกแทนที่ด้วยซิลเวอร์ไอออน ดังนั้นอีไอซินซึ่งมีประจุลบจะถูกดูดซับที่ผิวและเกิดการเปลี่ยนแปลงสี ดังปฏิกิริยา



เหลืองแกมเขียว

ชมพู

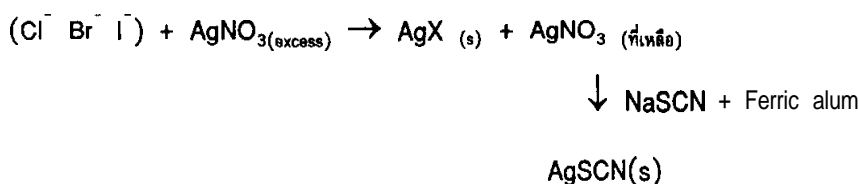
อินดิเคเตอร์จะจับกับประจุที่ผิวหน้าของตะกอนอย่างแข็งแรงหลังจุดสมมูล และอินดิเคเตอร์จะจับเป็นชั้นแรกที่ผิวหน้าของตะกอนอย่างแข็งแรงก่อนจุดสมมูล เป็นเงื่อนไขที่จำเป็นสำหรับการไทเทรต ถ้าหากอินดิเคเตอร์ดูดซับได้ดีกว่าไอออนของสารที่สนใจ จะเกิดการเปลี่ยนสีที่จุดเริ่มต้นของการไทเทรต ไดคลอโรฟลูออเรสเซิน จะดูดซับได้น้อยกว่า  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  และ  $\text{SCN}^-$  จึงสามารถใช้ในการไทเทรตของไอออนเหล่านี้ได้ ส่วนอีไอซินจะดูดซับได้มากกว่า  $\text{Cl}^-$  แต่น้อยกว่า  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  และ  $\text{SCN}^-$  จึงไม่สามารถใช้ในการไทเทรตคลอไรด์ไอออนได้

สำหรับการไทเทรต  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  และ  $\text{SCN}^-$  จะนิยมใช้อิโธซินมากกว่า เพราะสามารถทำได้ทั้งที่ pH ต่ำซึ่งสามารถลดสิ่งรบกวนได้มากกว่า ส่วนไดคัลโครโพรฟลูออเรสซิน ไม่สามารถจะใช้ได้ในกรณีนี้ที่ pH ต่ำกว่า 6.5 เนื่องจากเป็นกรดที่อ่อนมากๆ แดกตัวได้น้อยมากที่ pH ต่ำๆ

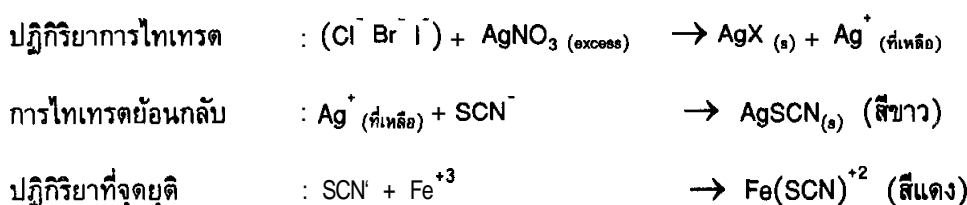
อินดิเคเตอร์จะทำงานได้อย่างเหมาะสมถ้าหากว่าตะกอนของเฮไลด์คงสภาพคอลลอยด์อยู่ที่จุดสมมูล แต่โดยปกติแล้วตะกอนของเฮไลด์จะจับตัวเป็นก้อนก่อนจุดสมมูล โดยเฉพาะอย่างยิ่งของถ้าหากว่ามีสารที่ต้องการไทเทรตมีความเข้มข้นสูง ถ้าหากทำการไทเทรตอย่างช้าๆ และเขย่าอย่างรุนแรง จะเห็นจุดยุติได้ชัดเจน บางทีมีการเติมเดกตริน (dextrin) เพื่อป้องกันการรวมตัวของคอลลอยด์

เนื่องจากตะกอนเฮไลด์ส่วนมากไวต่อแสง แต่อินดิเคเตอร์จะทำงานได้ดีในแสง ดังนั้นการไทเทรตควรจะทำอย่างรวดเร็วและหลีกเลี่ยงต่อแสงมากที่สุด

#### 14.5.3 Volhard's Method



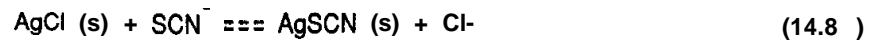
ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้



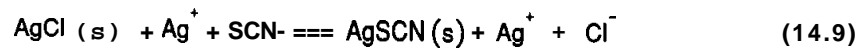
ในวิธีนี้จะเกี่ยวข้องกับการเติมสารละลายของซิลเวอร์ไอออนมากเกินไปลงในสารละลายเฮไลด์ตัวอย่าง ตามด้วยการไทเทรตย้อนกลับด้วยสารละลายไซโอไซยานเนตมากเกินไป มีเฟอร์ริกไอออนเป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดจบของการไทเทรตจะเห็นสีแดงของ  $\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}$  ในทางปฏิบัติควรใช้อินดิเคเตอร์ความเข้มข้นต่ำกว่า 0.2 M เพื่อหลีกเลี่ยงการบดบังการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์

ข้อได้เปรียบของวิธีนี้คือทำการไทเทรตในสารละลายที่เป็นกรดแก่ ซึ่งสามารถกำจัดคาร์บอเนตที่เกิดขึ้นในสองวิธีแรก แต่ต้องใช้เวลามากกว่าและใช้เทคนิคการไทเทรตย้อนกลับ

ปัญหาคือเมื่อใช้เทคนิคนี้ในการหาปริมาณคลอไรด์ ตะกอนซิลเวอร์คลอไรด์แตกต่างจากตะกอนตะกอนซิลเวอร์โบรไมด์และไอโอไดน์ คือละลายในซิลเวอร์ไซยาเนตได้มากกว่า ดังนั้นในการไทเทรตย้อนกลับจะเกิดปฏิกิริยาคือ



ถ้าเติมซิลเวอร์ไอออนลงสองข้างของสมการ (14.8)



$$\begin{aligned} K_{\text{eq}} &= \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]} = K_{\text{sp (AgCl)}} / K_{\text{sp (AgSCN)}} = 1.8 \times 10^{-10} / 1.1 \times 10^{-2} \\ &= 1.6 \times 10^2 \end{aligned}$$

จากสมการ (14.8) ทำให้ต้องการใช้ปริมาณไซยาเนตมากเกินไปจนความจำเป็นในปฏิกิริยาการไทเทรตย้อนกลับเพื่อหาปริมาณซิลเวอร์ในเตรตมากเกินไป ปัญหาสามารถหลีกเลี่ยงได้โดยหลังจากที่เติมซิลเวอร์ในเตรตมากเกินไป ทำการย่อยตะกอนซิลเวอร์ในเตรตที่เกิดขึ้น เพื่อให้รวมตัวแล้วกรองออกไป ซึ่งต้องใช้เวลามาก อีกวิธีหนึ่งที่นิยมมากกว่าคือ การเติมไนโตรเบนซีนเพื่อคลุมตะกอนและป้องกันการสัมผัสกับไอออนไซยาเนต แต่ควรระมัดระวังในการใช้ไนโตรเบนซีนเพราะเป็นสารก่อให้เกิดโรคมะเร็ง

## ตัวอย่างที่ 14.1

จงแสดงเคอร์ฟของการไทเทรตระหว่าง สารละลาย 0.100M NaCl จำนวน 50.00 mL กับสารละลายมาตรฐาน  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.1000M

1. จุดเริ่มต้น ก่อนเติมสารละลายมาตรฐาน  $\text{AgNO}_3$  ลงไป
2. ก่อนจุดสมมูล
3. ที่จุดสมมูล
4. หลังจุดสมมูล

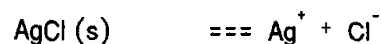
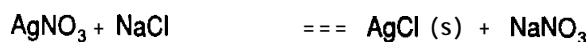
1. ที่จุดเริ่มต้นก่อนเติมสารละลายมาตรฐาน  $\text{AgNO}_3$  ลงไป

ในสารละลายมีเฉพาะ  $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0.1000\text{M}$

$$\text{pCl} = -\log [\text{Cl}^-] = -\log (0.1000) = 1.00$$

2. ก่อนจะถึงจุดสมมูล

เมื่อเติม  $\text{AgNO}_3$  ลงไป จะเกิดปฏิกิริยาการตกตะกอนดังนี้



ก่อนจุดสมมูล  $[\text{Cl}^-]$  จะหาได้จากไอออน  $\text{Cl}^-$  ที่มากเกินไปในสารละลาย ซึ่งเป็นผลรวมของไอออน

$\text{Cl}^-$  ที่เหลืออยู่ และไอออน  $\text{Cl}^-$  ที่มาจากการแตกตัวของ  $\text{AgCl}$  ( $[\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}(\text{AgCl})} / [\text{Cl}^-]$ )

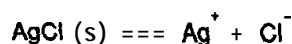
ดังนั้น หลังจากเติม  $\text{AgNO}_3$  ลงไป 10.00 mL

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= (50.00 \text{ mL} \times 0.1000) - (10.00 \times 0.1000) + \frac{1.8 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} \\ &= 0.0667 + \frac{1.8 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} = 0.0667 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pCl} = -\log (0.0667) = 1.18$$

## 3. ที่จุดสมมูล

เมื่อเติม  $\text{AgNO}_3$  50.00 mL จะทำปฏิกิริยากับ  $\text{NaCl}$  พอดี ในสารละลายจะมีเพียง  $\text{AgCl}$



$$\text{จะได้ } [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pCl} = 4.87$$

4. หลังจุดสมมูล เมื่อเติม  $\text{AgNO}_3$  ลงไป 51.00 mL

จะมีไอออน  $\text{Ag}^+$  มากเกินพอซึ่งเป็นผลรวมของ  $\text{AgNO}_3$  ที่มากเกินพอที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

และ ไอออน  $\text{Ag}^+$  ที่มาจากการละลายของ  $\text{AgCl}$  ( $[\text{Ag}^+]_{\text{จาก AgCl}} = [\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}(\text{AgCl})} / [\text{Ag}^+]$ )

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.00 \times 0.1000}{101.00} + \frac{1.8 \times 10^{-10}}{[\text{Ag}^+]} = 9.90 \times 10^{-4} \text{ M}$$

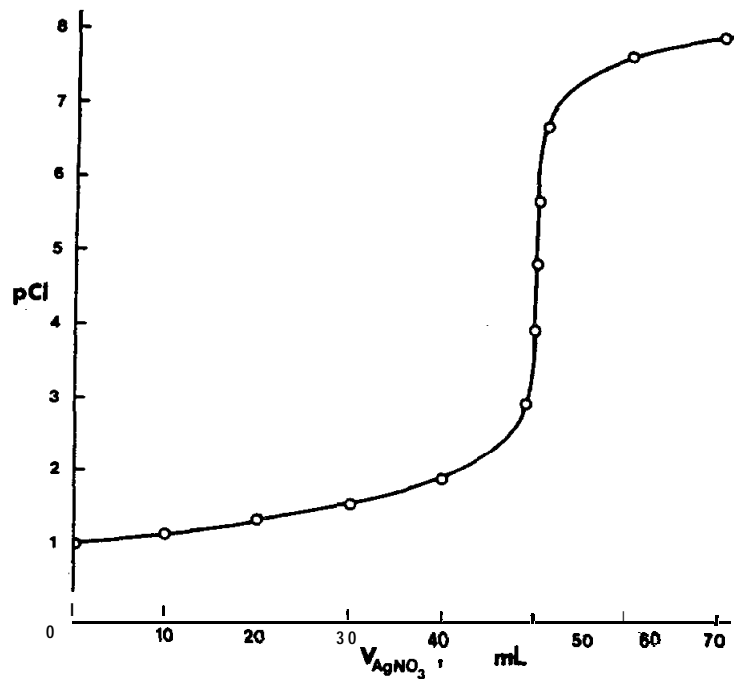
$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{9.9 \times 10^{-4}} = 1.8 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pCl} = 6.74$$

ตารางที่ 14.1 การคำนวณเคอร์ฟของการไทเทรตระหว่างสารละลาย 0.100M  $\text{NaCl}$  จำนวน 50.00 mL

กับสารละลายมาตรฐาน  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.1000M

ปริมาตร $\text{AgNO}_3$ (mL)	$[\text{Cl}^-]$	pCl
0.00	0.1000	1.00
10.00	0.0667	1.18
20.00	0.0429	1.37
40.00	0.0111	1.95
49.00	0.0010	3.00
49.90	$1.00 \times 10^{-4}$	4.00
50.00	$1.34 \times 10^{-5}$	4.87
50.10	$1.8 \times 10^{-6}$	5.74
51.00	$1.8 \times 10^{-7}$	6.74
70.00	$1.1 \times 10^{-8}$	7.96



รูปที่ 14.1. เกรฟของการไทเทรตสารละลาย 0.100 M NaCl จำนวน 50.00 mL กับสารละลายมาตรฐาน  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.1000 M

#### ตัวอย่างที่ 14.2

ในการเทียบมาตรฐานของสารมาตรฐานปฐมภูมิ 0.1000 M  $\text{AgNO}_3$  (สารละลาย A) สารละลายนี้ จำนวน 48.10 mL ไทเทรตกับสารละลายที่มี NaCl 0.2805 g (สารมาตรฐานปฐมภูมิ) ในการไทเทรตสารละลาย ตัวอย่าง ( $\text{NaCl} + \text{NaNO}_3$ ) จำนวน 0.4526 g โดยใช้สารละลาย A 38.13 mL จงคำนวณแอมไพของ การไทเทรตและเปอร์เซ็นต์ NaCl ในสารตัวอย่าง

**วิธีทำ**

ปริมาตร (v) ทางทฤษฎีของสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.1000 M ที่ต้องใช้ในการไทเทรตกับ NaCl

0.2805 g

$$v = \frac{0.2805 \text{ g NaCl}}{(0.05844 \text{ g I mmol})(0.1000 \text{ mmol I mL})} = 48.00 \text{ mL}$$

ดังนั้นค่าความผิดพลาดของการไทเทรต = 48.10 - 48.00 = 0.10 mL เพราะค่าความผิดพลาดของการ

ไทเทรต มีค่าคงที่ (0.10 mL) ดังนั้น % NaCl ในสารตัวอย่างมีค่าเท่ากับ

$$\% \text{ NaCl} = \frac{(38.13 - 0.10) \text{ mL} \times 0.1000 \text{ mmol / mL} \times 58.44 \text{ mg NaCl / mmol}}{452.6 \text{ mg}} = 49.10$$

**ตัวอย่างที่ 14.3**

ทำการไทเทรตสารละลาย NaCl ด้วยสารละลายมาตรฐาน  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.1000 M โดยมี  $\text{Na}_3\text{A}$  เป็น precipitation error ซึ่งจะรวมตัวเป็นตะกอน  $\text{Ag}_3\text{A}$  ซึ่งมีสีแตกต่างไปจาก  $\text{AgCl}$  [ $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_3\text{A}) = 1.0 \times 10^{-22}$ ]

ความเข้มข้นของ indicator  $\text{A}^{3-}$  ไอออน ที่ควรจะมีเพื่อให้เริ่มการตกตะกอนของ  $\text{Ag}_3\text{A}$  ที่จุดสมมูล

**วิธีทำ**

ที่จุดสมมูลเราจะได้

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5}$$

ดังนั้นความเข้มข้นของ indicator  $\text{A}^{3-}$  ไอออนควรจะมีค่าเท่ากับ

$$[\text{A}^{3-}] = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_3\text{A}) / [\text{Ag}^+]^3 = 1.0 \times 10^{-22} / (1.34 \times 10^{-5})^3 = 4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

**ตัวอย่างที่ 14.4**

สารตัวอย่าง  $\text{Cl}^-$  หนัก 0.7439 g ละลายในน้ำ จากนั้นเติมสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.1007 M จำนวน 50.00 mL จากนั้นไทเทรตปริมาตร  $\text{AgNO}_3$  ที่มากเกินไปกับสารละลาย  $\text{KSCN}$  เข้มข้น 0.0966 M จำนวน 7.86 mL จงคำนวณ %Cl ในสารตัวอย่าง

**วิธีทำ**

$$\begin{aligned} \% \text{Cl} &= \frac{(\text{mmol}_{\text{AgNO}_3} - \text{mmol}_{\text{KSCN}}) \times 35.45 \text{mg}_{\text{Cl}^-} / \text{mmol}}{743.9 \text{mg}} \times 100 \\ &= 20.26 \% \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 14.5**

สารตัวอย่างหนัก 0.2502 g ประกอบด้วย อาร์เซนิก นำมาทำปฏิกิริยากับตัวออกซิไดส์และมีอาร์เซนเนตอยู่ในรูปตะกอน  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  นำตะกอนมาละลายในกรด และไทเทรตไอออน  $\text{Ag}^+$  ด้วยสารละลายมาตรฐาน  $\text{KSCN}$  เข้มข้น 0.1040 M จำนวน 26.25 mL จงคำนวณหา %As ในสารตัวอย่าง

**วิธีทำ**

$$\begin{aligned} \% \text{As} &= \frac{(26.25 \times 0.1040) \text{ mmol}_{\text{KSCN}} \times \frac{1 \text{ mmol}_{\text{Ag}}}{\text{mmol}_{\text{KSCN}}} \times \frac{1}{3} \frac{\text{mmol}_{\text{As}}}{\text{mmol}_{\text{Ag}}} \times \frac{74.92 \text{mg}_{\text{As}}}{\text{mmol}_{\text{As}}}}{250.2 \text{mg}} \times 100 \\ &= 27.25\% \end{aligned}$$

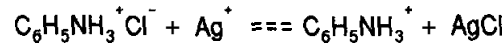


**ตัวอย่างที่ 14.6**

จงคำนวณหาปริมาณของสารละลายมาตรฐาน  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น  $0.1000 \text{ M}$  ที่ต้องใช้ในการไทเทรต  $y$  กรัมของ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$  โดย Mohr Method

**วิธีทำ**

ปฏิกิริยาของการไทเทรตคือ



จากสมการจะได้ว่า

$$\frac{1000y \text{ mg } \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-}{129.59 \text{ mg / mmol}} = V \text{ mL} \times 0.1000 \text{ mmol/mL}$$

$$V = 77.17y \text{ mL}$$

**14.6. การวิเคราะห์ของผสม (Analysis of mixtures)**

ของผสมของแอนไอออน หรือแคทไอออน สามารถทำการวิเคราะห์ได้โดยการไทเทรตโดยการตกตะกอน ถ้าไอออนแต่ละชนิดสามารถรวมตัวกับตัวติเตรนท์ และถ้าหากมีความแตกต่างในค่าการละลายเพียงพอ (ตัวอย่างเช่น มีค่าอัตราส่วนการละลายมากกว่า 100) ดังนั้นจุดสมมูลจะแยกจากกันอย่างเห็นได้ชัด

**ตัวอย่างที่ 14.7**

เมื่อเติมสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น  $0.0500 \text{ M}$  ในสารละลาย  $25.00 \text{ mL}$  ซึ่งประกอบด้วย  $0.150 \text{ M NaCl}$   $0.0100 \text{ M NaBr}$  และ  $0.0250 \text{ M NaI}$  ลำดับของการตกตะกอนสามารถหาได้โดยการคำนวณปริมาณของความเข้มข้นของ  $\text{Ag}^+$  ที่ต้องใช้ในการเริ่มตกตะกอนของสารประกอบซิลเวอร์เฮไลด์แต่ละตัว

เมื่อเริ่มตกตะกอนเป็น  $\text{AgCl (s)}$

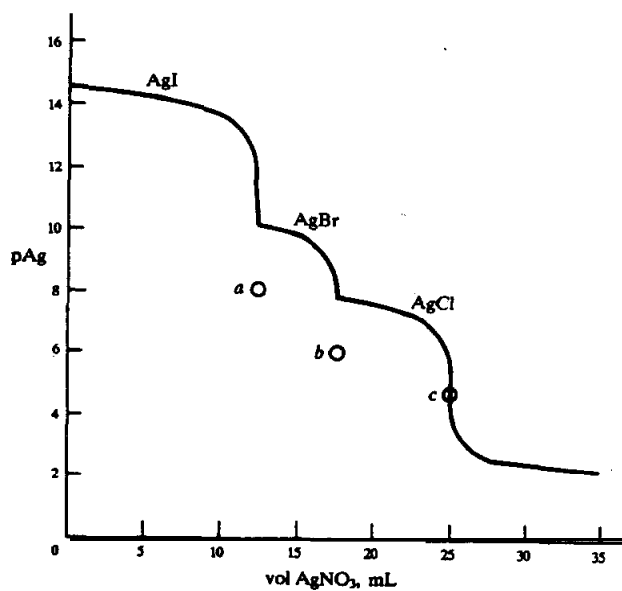
จะมี 
$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.78 \times 10^{-10}}{0.0150} = 1.19 \times 10^{-8}$$

เมื่อเริ่มตกตะกอนเป็น  $\text{AgBr (s)}$

จะมี 
$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Br}^-]} = \frac{5.25 \times 10^{-13}}{0.0100} = 5.25 \times 10^{-11}$$

เมื่อเริ่มตกตะกอนเป็น  $\text{AgI (s)}$

จะมี 
$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{I}^-]} = \frac{8.31 \times 10^{-17}}{0.0250} = 3.32 \times 10^{-15}$$



รูปที่ 14.3 แสดงเคอร์ฟของการไทเทรตจากตัวอย่างที่ 14.7

พบว่า  $\text{AgI (s)}$  ใช้  $[\text{Ag}^+]$  น้อยที่สุด ดังนั้น  $\text{AgI (s)}$  จะตกตะกอนออกมาเป็นตัวแรก และจะต้องใช้  $\text{AgNO}_3$  ไป

$$\frac{(0.0250)(25.00)}{0.0500} = 12.50 \text{ mL}$$

(ในรูปที่ 14.3 คือจุด a)

เมื่อ  $\text{AgBr(s)}$  เริ่มตกตะกอน จะต้องใช้  $\text{AgNO}_3$  ไป  $\frac{(0.0100)(25.00)}{0.0500} = 5.00 \text{ mL}$

(ในรูปที่ 14.3 คือจุด b)

เมื่อ  $\text{AgCl(s)}$  เริ่มตกตะกอน จะต้องใช้  $\text{AgNO}_3$  ไป  $\frac{(0.0150)(25.00)}{0.0500} = 7.50 \text{ mL}$

(ในรูปที่ 14.3 คือจุด c)

#### ตัวอย่างที่ 14.8

จงแสดงเคอร์ฟของการไทเทรตระหว่าง สารละลายซึ่งประกอบด้วย  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaBr}$  และ  $\text{NaCl}$  ซึ่งเข้มข้นชนิดละ  $0.0400 \text{ M}$  จำนวน  $50.00 \text{ mL}$  กับสารละลายมาตรฐาน  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น  $0.1000 \text{ M}$

1. ก่อนจุดสมมูล
2. ที่จุดสมมูล
3. หลังจุดสมมูล

#### วิธีทำ

ในสารละลายซึ่งมีความเข้มข้นของ  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaBr}$  และ  $\text{NaCl}$  ชนิดละ  $0.0400 \text{ M}$

$$\text{คิดเป็น } 0.0400 \times 150 = 2.00 \text{ mmol}$$

1. ก่อนถึงจุดสมมูลจุดแรก ค่า  $p\text{Ag}$  คำนวณได้จาก  $K_{\text{sp}(\text{AgI})}$  และ  $[\text{I}^-]$

ดังตัวอย่าง หลังจากเติม  $\text{AgNO}_3$  ลงไป  $0.01 \text{ mL}$   $\text{AgI}$  จะเริ่มตกตะกอน

$$\text{เนื่องจาก } [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = \frac{(0.01 \times 0.1000)}{50.00 + 0.01} (0.0400) > 8.5 \times 10^{-17} = K_{\text{sp}(\text{AgI})}$$

$$\text{จะได้ว่า } [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}(\text{AgI})}}{[\text{I}^-]} = \frac{8.5 \times 10^{-17}}{1.999 / 50.01} = 2.13 \times 10^{-15} \text{ M}$$

$$p\text{Ag} = -\log(2.13 \times 10^{-15}) = 14.67$$

ค่านี้มีความสำคัญมาก คือค่า  $p\text{Ag}$  ของจุดเริ่มต้นของการไทเทรต

หลังจากเติมสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  ลงไป 5.00 mL จะได้ว่า

$$[\text{Ag}^+] = \frac{8.5 \times 10^{-17}}{(50.00 \times 0.0400 - 5.00 \times 0.100) / 55.00} = 3.12 \times 10^{-15} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = 14.51$$

(การคำนวณ pAg ที่จุดอื่นๆก่อนถึงจุดสมมูลก็สามารถคำนวณได้ในทำนองเดียวกัน)

2) ที่จุดสมมูล

หลังจากเติมสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  ลงไป 20.00 mL นั่นคือจุดสมมูลจุดแรก

ถ้าในสารละลายมีเพียงไอออน  $\text{I}^-$  เพียงอย่างเดียว จะได้ว่า

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq1}} = \sqrt{8.5 \times 10^{-17}} = 9.2 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = 8.04$$

อย่างไรก็ดี ที่จุดนี้เราจะมี  $[\text{Br}^-] = (0.0400 \times 50.00) / 70.00 = 2.86 \times 10^{-2} \text{ M}$

$$[\text{Ag}^+] = 5 \times 10^{-13} / 2.86 \times 10^{-2} = 1.75 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = 10.76$$

ดังนั้น  $\text{AgBr}$  เริ่มตกตะกอนก่อนที่จะถึงจุดสมมูลจุดแรก ดังนั้นจะมีค่าความผิดพลาด(เป็นลบ) ในการไทเทรต

$\text{I}^-$  ค่าความผิดพลาดจะมีค่าเพิ่มขึ้นถ้า อัตราส่วนของ  $[\text{Br}^-] / [\text{Cl}^-]$  มีค่าเพิ่มขึ้น

ค่า pAg ระหว่างจุดสมมูลที่ 1 และ 2 สามารถคำนวณได้จาก  $K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$  และ  $[\text{Br}^-]$

3) หลังจุดสมมูล

หลังจากเติมสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  ลงไป 25.00 mL จะได้ว่า

$$[\text{Ag}^+] = \frac{5 \times 10^{-13}}{1.50 / 75.0} = 2.5 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = 10.60$$

หลังจากเติม  $\text{AgNO}_3$  ลงไป 40.00 mL นั่นคือจุดสมมูลจุดที่สอง

ถ้าสารละลายประกอบด้วยไอออน  $\text{Br}^-$  เพียงอย่างเดียว

$$\begin{aligned} \text{เราจะได้ } [Ag^+]_{eq2} &= \sqrt{5 \times 10^{-13}} = 7.07 \times 10^{-7} \text{ M} \\ pAg &= 6.15 \end{aligned}$$

อย่างไรก็ดีที่จุดสมมูลนี้ จะมี  $[Cl^-] = (0.0400 \times 50.00) / 90.00 = 2.22 \times 10^{-2} \text{ M}$

$$\begin{aligned} [Ag^+] &= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{2.22 \times 10^{-2}} = 8.11 \times 10^{-9} \text{ M} \\ pAg &= 8.09 \end{aligned}$$

ดังนั้น  $AgCl$  จะตกตะกอนออกมาก่อนจุดสมมูลจุด 2 ดังนั้นจะมีค่าความผิดพลาด(เป็นลบ) ในการไทเทรต  $Br^-$  อย่างไรก็ตามในเวลาเดียวกันจะมีความผิดพลาดเป็นบวก เพราะว่า  $I^-$  ที่ไม่ได้ตกตะกอนหมดที่จุดสมมูลจุดแรก จะตกตะกอนที่จุดสมมูลจุดที่ 2 ความผิดพลาดครั้งสุดท้ายมีค่าเท่ากับผลรวมของความผิดพลาดทั้งสองและขึ้นอยู่กับอัตราส่วน  $[Cl^-] / [Br^-]$

เมื่อปริมาตรของ  $AgNO_3$  มากกว่า 40.00 mL เคอร์ฟของการไทเทรตที่ได้จะมีลักษณะเช่นเดียวกับการไทเทรตของสารละลาย  $Cl^-$  เข้มข้น 0.0222 M จำนวน 90.00 mL ด้วยสารละลาย  $AgNO_3$  0.1000 M และจากจุดนี้จนถึงจุดสมมูลที่ 3 จะคำนวณได้จาก  $K_{sp(AgCl)}$  และ  $[Cl^-]$  ถ้าเติมสารละลาย  $AgNO_3$  จำนวน 45.00 mL เราจะได้

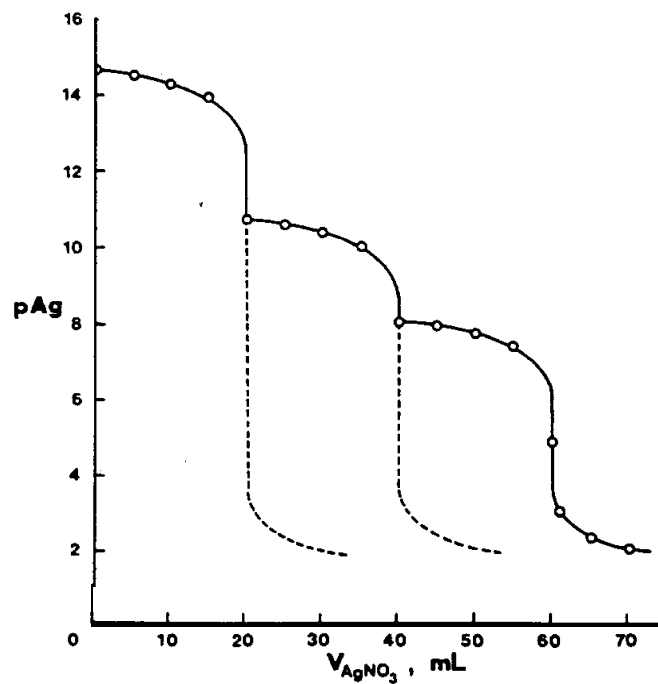
$$\begin{aligned} [Ag^+] &= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.50 / 95.00} = 1.14 \times 10^{-8} \text{ M} \\ pAg &= 8.09 \end{aligned}$$

หลังจากเติม  $AgNO_3$  ลงไป 60.00 mL นั่นคือจุดสมมูลจุดที่ 3 จะได้

$$\begin{aligned} [Ag^+] &= \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ M} \\ pAg &= 4.87 \end{aligned}$$

หลังจากจุดสมมูลจุดที่ 3  $pAg$  จะคำนวณได้จากปริมาณ ไอออน  $Ag^+$  ที่มากเกินไป ตัวอย่างเช่น หลังจากเติมสารละลาย  $AgNO_3$  61.00 mL จะมี

AgNO <sub>3</sub> (mL)	[Ag <sup>+</sup> ]	pAg
0.01	$2.13 \times 10^{-15}$	14.67
5.00	$3.12 \times 10^{-15}$	14.51
10.00	$5.10 \times 10^{-15}$	14.29
15.00	$1.10 \times 10^{-14}$	13.96
20.00	$1.75 \times 10^{-11}$	10.76
25.00	$2.50 \times 10^{-11}$	10.60
30.00	$4.00 \times 10^{-11}$	10.40
35.00	$8.50 \times 10^{-11}$	10.07
40.00	$8.11 \times 10^{-9}$	8.09
45.00	$1.14 \times 10^{-8}$	7.94
50.00	$1.80 \times 10^{-8}$	7.74
55.00	$3.80 \times 10^{-8}$	7.42
60.00	$1.34 \times 10^{-5}$	4.87
61.00	$9.00 \times 10^{-4}$	3.05
65.00	$4.35 \times 10^{-3}$	2.36
70.00	$8.30 \times 10^{-3}$	2.08



รูปที่ 14.4 เคอร์ฟของการไทเทรตระหว่าง สารละลายซึ่งประกอบด้วย NaI, NaBr และ NaCl ซึ่งเข้มข้น  
ชนิดละ 0.0400M จำนวน 50.00 mL กับสารละลายมาตรฐาน AgNO<sub>3</sub> เข้มข้น 0.1 000M

$$[\text{Ag}^+] = \frac{(0.100 \times 0.1000)}{111.00} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = 3.05$$

ผลจากการคำนวณสรุปได้ดังแสดงในตารางที่ 14.2 และเคอร์ฟของการไทเทรตรูปที่ 14.4 ตารางที่ 14.2 ผลการคำนวณ เคอร์ฟของการไทเทรตระหว่าง สารละลายซึ่งประกอบด้วย NaI, NaBr และ NaCl ซึ่งเข้มข้นชนิดละ 0.0400M จำนวน 50.00 mL กับสารละลายมาตรฐาน  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.1000M

### ข้อสังเกต

เพราะการรวมตัวของเกลือ 2 ตัวระหว่าง AgI และ AgBr หรือ ระหว่าง AgBr และ AgCl โดยปกติของผสมระหว่าง  $\text{I}^-$  และ  $\text{Cl}^-$  จะทำการไทเทรตได้อย่างถูกต้อง

### ตัวอย่างที่ 14.9

จงหาปริมาตรของ  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.100 M ที่ต้องใช้ในการไทเทรตกับสารละลาย NaBr เข้มข้น 0.100 M จำนวน 50.00 mL เพื่อที่จะมีความเข้มข้นของไอออน  $\text{Br}^-$  ลดลงเป็น 1/10 เท่าของความเข้มข้น

### วิธีทำ

สมมติว่าเติม  $\text{AgNO}_3$  ลงไป y mL

$$[\text{Br}^-] = \frac{(50.00 \times 0.100 - 0.100y) + 5 \times 10^{-13}}{50.0 + y} = \frac{1}{10} \times 0.100 = 0.0100$$

$$y = 40.9 \text{ mL}$$

## คำถามเพิ่มเติมท้ายบท

14.1. สารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรดเตรียมโดย ละลายซิลเวอร์คลอไรด์บริสุทธิ์ 6.503 g เป็นสารละลายที่มีปริมาตร 250 mL สารตัวอย่างของ  $MgCl_2$  หนัก 0.6319 g ต้องใช้สารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรดจำนวน 24.33 mL จงคำนวณหาปริมาณของ  $MgCl_2$  ในสารตัวอย่าง

ตอบ 28.06%

14.2. สารตัวอย่างหนัก 0.4565 g ประกอบด้วย NaCN และ KCN เท่านั้น นำมาละลายในน้ำแล้วทำการไทเทรตด้วยสารละลาย  $AgNO_3$  เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 40.00 mL (วิธี Liebig ) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ NaCN และ KCN ในตัวอย่าง

ตอบ NaCN = 42.96 %; KCN = 57.04 %

14.3. สารตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาเพื่อหาปริมาณคลอไรด์ซึ่งอาจจะอยู่ใน KCl หรือ  $BaCl_2$  จงคำนวณหาช่วงของน้ำหนักของสารตัวอย่างที่จะต้องนำมาวิเคราะห์เพื่อที่จะใช้สารละลาย  $AgNO_3$  เข้มข้น 0.2000 M จำนวน 25.0 - 45.0 mL ในการไทเทรต

ตอบ 0.521 g - 0.671 g

14.4. จงสร้างเซลล์ของการไทเทรต ใช้แรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์เทียบขั้วเงิน ( แคโทด ) กับ saturated calomel electrode ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับปริมาณของตัวดิแตรนทในการไทเทรตสารละลาย NaCl เข้มข้น 0.0500 M จำนวน 50.00 mL ด้วยสารละลายมาตรฐาน  $AgNO_3$  เข้มข้น 0.1000 M

14.5. นำสารละลายที่กำหนดให้ต่อไปนี้มาชนิดละ 50.00 mL

ก) 0.1000 M  $BaI_2$

ข) 0.0500 M  $CaCl_2$



ค)  $0.0750 \text{ M Na}_3\text{AsO}_4$

มาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น  $0.1000 \text{ M}$  จำคำนวณหาความเข้มข้นทางไอออนที่ถูกไทเทรตที่จุดสมมูลในแต่ละข้อ ( สมมุติว่า  $\text{As}$  อยู่ในรูป  $\text{AsO}_4^{3-}$  )

ตอบ ก)  $9.2 \times 10^{-9} \text{ M}$  ข)  $1.34 \times 10^{-5} \text{ M}$  ค)  $1.4 \times 10^{-6} \text{ M}$

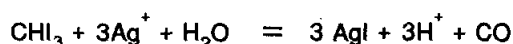
14.6. สารตัวอย่างซึ่งประกอบด้วย  $\text{KClO}_4$  และ  $\text{KCl}$  หนัก  $0.5000 \text{ g}$  ละลายในน้ำ  $\text{ClO}_4^-$  จะถูกรีดิวส์เป็น  $\text{Cl}^-$  จากนั้นทำการไทเทรตด้วยสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น  $0.1397 \text{ M}$  จำนวน  $32.00 \text{ mL}$  จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{KCl}$  และ  $\text{KClO}_4$  ในตัวอย่าง

ตอบ  $\text{KCl} = 25.76 \%$ ,  $\text{KClO}_4 = 74.24 \%$

14.7. จงคำนวณหาจำนวนกรัมของสารตัวอย่างที่ประกอบด้วย  $\text{NaCl}$   $60.0 \%$  และ  $\text{KCl}$   $40.0 \%$  ที่ต้องนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณแคลอรีโดยวิธีโวลฮาร์ด เมื่อเติมสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น  $0.1000 \text{ M}$  จำนวน  $50.00 \text{ mL}$  ลงไปในสารละลาย  $\text{Ag}^+$  ที่มากเกินไปต้องใช้สารละลาย  $\text{KSCN}$  เข้มข้น  $0.1250 \text{ M}$  จำนวน  $8.00 \text{ mL}$  สำหรับการไทเทรต

ตอบ  $0.2559 \text{ g}$

14.6. สารตัวอย่างยาฆ่าเชื้อจำนวน  $0.7900 \text{ g}$  ละลายในเอทานอล และ ไอโอดิฟอร์มละลายตัวด้วย  $\text{HNO}_3$  เข้มข้น และสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น  $0.1690 \text{ M}$  จำนวน  $8.40 \text{ mL}$  ดังสมการ



หลังจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ปริมาณของ  $\text{Ag}^+$  ที่มากเกินไปทำการไทเทรตด้วยสารละลาย  $\text{KSCN}$  เข้มข้น  $0.0950 \text{ M}$  จำนวน  $1079 \text{ mL}$  จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของไอโอดิฟอร์มในตัวอย่าง

ตอบ  $20.76 \%$

14.9. นำสารตัวอย่างของเกลือ  $\text{MCl}_2$  จำนวน  $0.2142 \text{ g}$  มาละลายในน้ำ แล้วไทเทรตด้วยสารละลาย  $\text{AgNO}_3$   $0.1250 \text{ M}$  จำนวน  $36.00 \text{ mL}$  จงคำนวณหาน้ำหนักอะตอมของโลหะ  $\text{M}$

ตอบ  $24.30$

## 14.10. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของโลหะเงินในอัลลอยด์จากข้อมูลต่อไปนี้

สารตัวอย่างของอัลลอยด์ 2.000 g ละลายในกรด  $\text{HNO}_3$  และเจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตรเป็น 100.00 mL ( สารละลาย A ) นำสารละลาย A มา 25.00 mL นำการไทเทรตกับสารละลาย  $\text{KSCN}$  31.52 mL และสารละลาย  $\text{KSCN}$  จำนวน 40.00 mL สมมูลกับสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.10000 M จำนวน 50.00 mL

ตอบ 85.0 %

14.11. จงคำนวณหาปริมาตรของสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.2500 M ที่ต้องใช้ในการไทเทรตกับ

ก)  $\text{FeCl}_3$  6.000 meq

ข) สารละลาย  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 40.00 mL

ตอบ ก) 24.00 mL ข) 32.00 mL

14.12. การใช้วิธีโวลฮาร์ดในการหาปริมาณของโบรไมด์ ถ้าตัวอย่างหนัก  $W$  g  $V_A$  และ  $M_A$  คือ

ปริมาตรในหน่วยมิลลิลิตร และ โมลาริตีของสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  ที่ใช้

$V_T$  และ  $M_T$  คือปริมาตรในหน่วยมิลลิลิตรและโมลาริตีของสารละลาย  $\text{KSCN}$  ที่ใช้ จง

แสดงสมการทั่วไปในรูปของพารามิเตอร์ที่ใช้เพื่อใช้ในการหาเปอร์เซ็นต์ของโบรไมด์

ตอบ  $\% \text{Br}^- = 79.90 (V_A M_A - V_T M_T) / W$

14.13. จงคำนวณหา  $(\text{Cl}^-)$  ที่จุดยุติในการหาปริมาณของคลอไรด์โดยวิธีโมห์ร ถ้าหากว่า  $(\text{CrO}_4^{2-})$  ที่

จุดยุติ คือ 0.20020 M

ตอบ  $5.8 \times 10^{-6}$  M

## 14.14. อาร์เซนิกในตัวอย่างยาฆ่าแมลงหนัก 7.150 g ถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปอาร์เซนเนตไอออน ซึ่งตก

ตะกอนด้วยสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.0500 M จำนวน 25.00 mL ปริมาณของ  $\text{Ag}^+$

ไอออนที่มากเกินไปไทเทรตด้วยสารละลาย  $\text{KSCN}$  เข้มข้น 0.0500 M จำนวน 3.85 mL จง

คำนวณหาเปอร์เซ็นต์อาร์เซนิกในตัวอย่าง

ตอบ 0.369 %

14.15. ในสารละลายซึ่งประกอบด้วย NaA 4.00 mmol ไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน  $\text{AgNO}_3$  โดยมี  $\text{CrO}_4^{2-}$  เป็นอินดิเคเตอร์ ถ้าสมมุติที่จุดยุติ ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) =  $2.50 \times 10^{-3}$  และปริมาตรของสารละลาย คือ 100 mL ค่าผลคูณสารละลาย  $K_{sp}(\text{AgA})$  ควรจะมีค่าจำกัดอยู่เท่าใดเพื่อที่จะให้ความผิดพลาดของการไทเทรตไม่มากเกินไปกว่า  $\pm 0.05$  %

ตอบ  $2.1 \times 10^{-10} < K_{sp} < 1.3 \times 10^{-9}$

14.16. จงหาค่าอัตราส่วนของ  $C_A^-/C_B^-$  ในการไทเทรตสารละลายที่มี ไอออน  $A^-$ ,  $B^-$  และ  $C^-$  ซึ่งมีความผิดพลาดของการไทเทรตสำหรับไอออน B มีค่าเป็นศูนย์

$$(K_{sp}(A,A) = 1.0 \times 10^{-10}, K_{sp}(A,B) = 1.0 \times 10^{-13}, K_{sp}(A,C) = 5.0 \times 10^{-18})$$

ตอบ 0.050

14.17. เมื่อทำการไทเทรตสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 50.00 mL ด้วยสารละลาย  $\text{KSCN}$  เข้มข้น 0.1000 M โดยมี  $\text{Fe}^{3+}$  เป็นอินดิเคเตอร์ (วิธีโวลฮาร์ด) ถ้าหากว่า ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ที่จุดยุติมีค่าเท่ากับ

n) 1.0 M

ข) 0.1 M

จงคำนวณความผิดพลาดของการไทเทรตในแต่ละกรณี

ตอบ n) -0.03 % ข) +0.009 %

14.18. สารละลาย  $\text{NaCl}$  เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 50.00 mL ถูกไทเทรตด้วยสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.1000 M เปอร์เซนต์ความผิดพลาดจะมีค่าเท่าไร ถ้าหากว่าอินดิเคเตอร์ที่ใช้มีค่า  $pCl = 4.20$

ตอบ -0.12 %

14.19. จงคำนวณค่า  $pAg$  และ  $pCrO_4$  เมื่อสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.4375 M จำนวน 10.00 mL ผสมกับสารละลาย  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  เข้มข้น 0.0531 M จำนวน 24.00 mL

ตอบ  $pAg = 1.27$ ,  $pCrO_4 = 9.18$

14.20. ในการหาปริมาณของ  $SO_2$  ในอากาศของโรงงานแห่งหนึ่ง ทำค่านี้น้ผ่านของอากาศไปยังตัวดักจับที่มี  $H_2O_2$  ด้วยอัตราเร็ว 20 L/min ปริมาณซัลเฟตที่เกิดขึ้นในเวลา 30 นาที ( $SO_2 + H_2O_2 = 2H^+ + SO_4^{2-}$ ) ถูกไทเทรตด้วยสารละลาย  $BaCl_2$  เข้มข้น 0.01000 M จำนวน 5.62 mL จงคำนวณความเข้มข้นของ  $SO_2$  ในอากาศ, ในหน่วย ppm ( $mL SO_2 / 10^6 mL air$ ) กำหนดให้ความหนาแน่น  $SO_2$  คือ 2.86 mg/mL

ตอบ 2.10 ppm