

แผนการสอนสัปดาห์ที่ 9

บทเรียนที่ 5.1 การไทเทรตปฏิกิริยากรด-เบส

จำนวนชั่วโมง 3

จุดประสงค์การสอน (จุดประสงค์ทั่วไป)

1. เพื่อให้เข้าใจการไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างกรด-เบส

ผลการเรียนรู้ (จุดประสงค์เฉพาะ)

1. บอกการสร้างกราฟการไทเทรต
2. อธิบายการไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างกรดแก่-เบสแก่
3. อธิบายการไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างกรดอ่อน-เบสแก่ และเบสอ่อน-กรดแก่

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. การบรรยาย และอภิปราย
2. กิจกรรมกลุ่มในชั้นเรียน (Work@class)

สื่อการสอน/อุปกรณ์การสอน

1. หนังสือ เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ. สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2563.
2. เอกสาร powerpoint
3. http://web.rmutp.ac.th/woravith/?page_id=6385
4. <http://facebook.com/chemographics>
5. <http://slideshare.net/woravith>

การวัดผล

1. ประเมินจากกิจกรรมในชั้นเรียน
2. ประเมินจากกิจกรรมแบบฝึกหัด หรืองานที่มอบหมาย
3. ประเมินจากการสรุปประเด็นสำคัญ หรือการนำเสนอผลของการสืบค้นที่ได้รับมอบหมาย
4. ประเมินจากการสอบย่อยรายหน่วยเรียน

หน่วยที่ 5 การวิเคราะห์โดยการไทเทรต

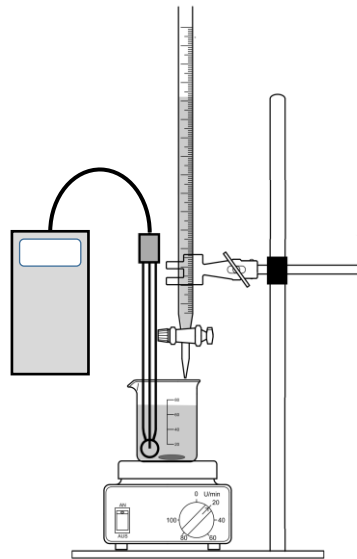
บทเรียนที่ 5.1 การไทเทรตปฏิกิริยากกรด-เบส

การไทเทรตปฏิกิริยากกรด-เบสเป็นการวิเคราะห์แบบดั้งเดิมโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาสะเทินระหว่างสารละลายกรดกับสารละลายเบส เมื่อสารละลายกรดและเบสเข้าทำปฏิกิริยากันจะทำให้สภาพความเป็นกรดหรือเบสนั้นเปลี่ยนแปลงไป โดยเราสามารถวัดการเปลี่ยนแปลงนั้นด้วยเครื่องวัด pH เพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงเทียบกับปริมาตรตัวไทเทรตที่เติมลงไป อุปกรณ์การไทเทรตแสดงดังภาพที่ 5.1

กราฟการไทเทรต (titration curve) หรืออาจเรียกว่า เส้นโค้งการไทเทรต เป็นกราฟที่ได้จากการเขียนระหว่างค่า pH ของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไปกับปริมาตรของตัวไทเทรต (titrant) โดยจุดประสงค์ของการเขียนกราฟของการไทเทรต เพื่อศึกษาว่าการไทเทรตระหว่างกรด-เบสคู่หนึ่ง จะทำได้หรือไม่ และใช้เป็นส่วนหนึ่งในการพิจารณาเลือกอินดิเคเตอร์กรด-เบสที่เหมาะสม เพราะกราฟจะแสดงค่า pH ของสารละลายขณะไทเทรต ตั้งแต่ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล ที่จุดสมมูล และช่วงหลังจุดสมมูล ซึ่งการไทเทรตกรด-เบส อาจแบ่งตามประเภทของปฏิกิริยาระหว่างกรดและเบส ดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 ประเภทการไทเทรตปฏิกิริยากกรดและเบส

ประเภทการไทเทรต	คำอธิบาย
การไทเทรตระหว่างกรดแก่กับเบสแก่	การไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์แก่ด้วยกัน (กรดแก่และเบสแก่) โดยส่วนใหญ่ที่จุดสมมูลจะเกิดผลิตภัณฑ์เกลือและน้ำ สารละลายจะมีสมบัติเป็นกลาง เช่น $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
การไทเทรตระหว่างเบสอ่อนกับกรดแก่	การไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์แก่ (กรดแก่หรือเบสแก่) กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์อ่อน (กรดอ่อนหรือเบสอ่อน) โดยจุดสมมูลจะเกิดผลิตภัณฑ์เกลือที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ (ไฮโดรไลซิส) สารละลายจะมีสมบัติเป็นกรด เช่น $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}^+$
การไทเทรตระหว่างกรดอ่อนกับเบสแก่	การไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์อ่อน (กรดอ่อนหรือเบสอ่อน) กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์แก่ (กรดแก่หรือเบสแก่) โดยจุดสมมูลจะเกิดผลิตภัณฑ์เกลือที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ สารละลายจะมีสมบัติเป็นเบส เช่น $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$
การไทเทรตระหว่างกรดอ่อนกับเบสอ่อน	โดยทั่วไปปฏิกิริยาระหว่างกรดอ่อนกับเบสอ่อนไม่นิยมใช้ในการไทเทรตกรด-เบส เนื่องจากกรดอ่อนกับเบสอ่อนแตกตัวได้น้อยมาก ทำให้เห็นจุดยุติไม่ชัดเจน ก่อให้เกิดความคลาดเคลื่อนได้มาก เช่น $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$



ภาพที่ 5.1 อุปกรณ์การไทเทรตปฏิกิริยากรด-เบส

5.1.1 การสร้างกราฟการไทเทรต

การคำนวณ pH ของการไทเทรตสามารถแบ่งตามปริมาตรตัวไทเทรตลงไปทำปฏิกิริยาได้เป็น 4 ช่วงดังตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.2 การคำนวณ pH ของการไทเทรต

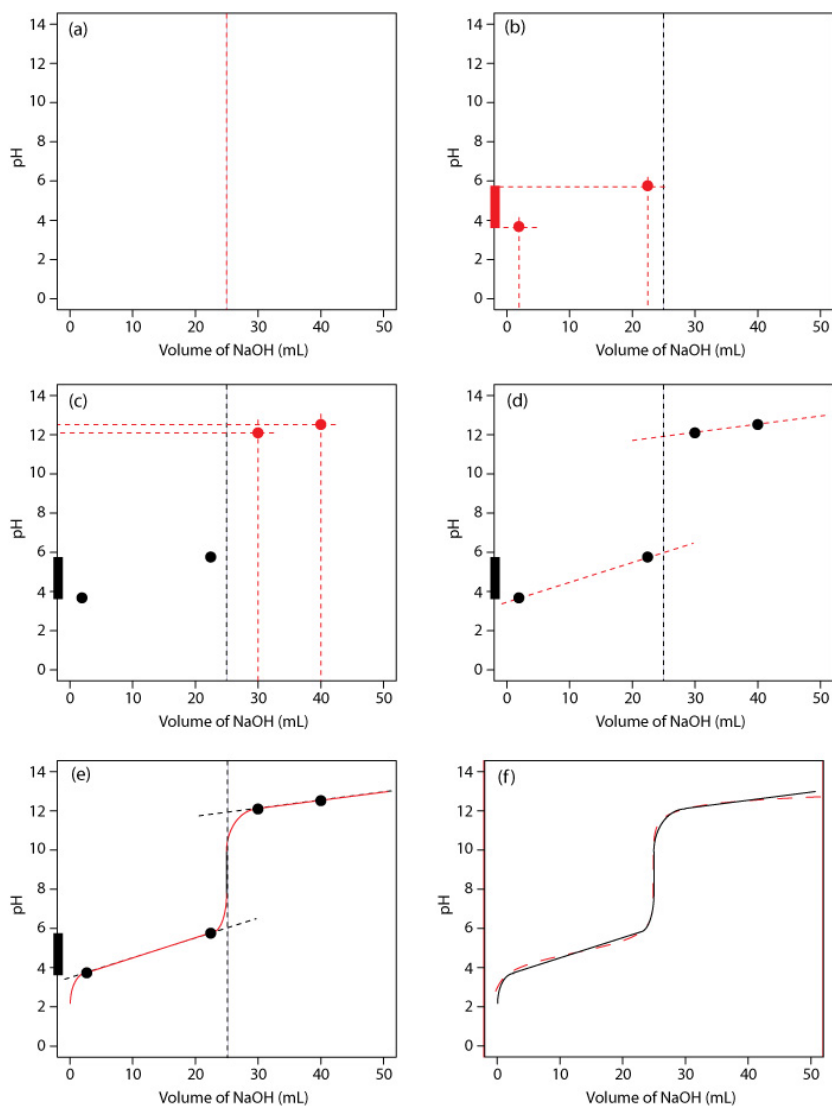
ช่วงที่	ชื่อเรียก	คำอธิบาย
1	จุดเริ่มต้น (initial point)	ช่วงที่ยังไม่มีการเติมตัวไทเทรตลงไป (ปริมาตรตัวไทเทรตเท่ากับ 0) ค่า pH ของสารละลายคำนวณได้จากชนิดของกรด หรือเบสนั้นที่เป็นตัวถูกไทเทรต
2	ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล (pre-equivalent point)	ช่วงเมื่อเริ่มเติมตัวไทเทรตลงไปแต่ยังไม่ถึงจุดสมมูล (ปริมาตรของตัวไทเทรตที่เติมน้อยกว่าปริมาตรของตัวไทเทรตที่จุดสมมูล) ค่า pH ของสารละลายคำนวณจากปฏิกิริยาของกรดและเบสที่เข้าปฏิกิริยากัน (จำนวนโมลของตัวไทเทรตน้อยกว่าตัวถูกไทเทรต)
3	จุดสมมูล (equivalent point)	ช่วงที่จำนวนโมลของตัวไทเทรตทำปฏิกิริยาพอดีกับสารที่ถูกไทเทรต ค่า pH ของสารละลาย (ปริมาตรตัวไทเทรตที่เติมเท่ากับปริมาตรตัวไทเทรตที่จุดสมมูล) คำนวณจากปฏิกิริยาของกรดและเบสที่เข้าปฏิกิริยากันอย่างสมมูล
4	ช่วงหลังจุดสมมูล (post-equivalent point)	ช่วงเมื่อเติมตัวไทเทรตลงไปเกินจุดสมมูล (ปริมาตรตัวไทเทรตที่เติมมากกว่าปริมาตรตัวไทเทรตที่จุดสมมูล) ค่า pH ของสารละลายคำนวณจากปริมาณของกรดแก่หรือเบสแก่ที่เกิน (หรือที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา) ในสารละลาย (จำนวนโมลของตัวไทเทรตมากกว่าตัวถูกไทเทรต)

หมายเหตุ การคำนวณค่า pH ต้องพิจารณาจากชนิดของกรดหรือเบส และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกรดและเบส

การสร้างกราฟการไทเทรต ทำได้โดยเขียนความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไปเป็นแกน y กับปริมาตรของตัวไทเทรตเป็นแกน x ดังภาพที่ 5.2 โดยการสร้างกราฟต้องวัดค่าการค่า pH ของสารละลายแต่ละช่วงเมื่อเติมตัวไทเทรตลงไปด้วยเครื่องวัด pH (pH meter) แล้วจุดลงในกราฟที่สัมพันธ์ระหว่างปริมาตรตัวไทเทรตกับค่า pH แล้วจากเส้นตามจุด

ภาพที่ 5.2 แสดงแนวทางการสร้างกราฟการไทเทรตอย่างง่ายในการไทเทรตระหว่างสารละลาย CH_3COOH 0.100 mol/L ปริมาตร 50.00 mL กับสารละลาย NaOH 0.200 mol/L ขั้นตอนการสร้างกราฟการไทเทรตพอสรุปเป็นแนวทางได้ดังนี้

- ก) ลากแนวเส้น ณ จุดสมมูล
- ข) ลงจุดที่ก่อนจุดสมมูล 2 จุด
- ค) ลงจุดที่หลังจุดสมมูล 2 จุด
- ง) ลากเส้นตรงระหว่างจุด 2 จุดที่ก่อนและหลังจุดสมมูล
- จ) ลากเส้นกราฟให้เป็นเส้นโค้ง
- ฉ) เปรียบเทียบเส้นกราฟกับเส้นกราฟที่สร้างโดยละเอียด



ภาพที่ 5.2 การสร้างกราฟการไทเทรตปฏิกิริยกรด-เบส. ที่มาจาก *Analytical Chemistry 2.1*, by D. Harvey, 2019. <https://chem.libretexts.org>

5.1.2 การไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างกรดแก่-เบสแก่

การคำนวณค่า pH ของการไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างกรดแก่-เบสแก่ แยกเป็น 2 แบบคือ การไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่ (เบสแก่เป็นตัวไทเทรต) และการไทเทรตเบสแก่ด้วยกรดแก่ (กรดแก่เป็นตัวไทเทรต) การคำนวณค่า pH ในแต่ละช่วงสรุปเป็นแนวทาง ดังตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 แนวทางการคำนวณค่า pH ของการไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างกรดแก่-เบสแก่

การไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่	การไทเทรตเบสแก่ด้วยกรดแก่
$\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$	$\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$
1) จุดเริ่มต้น ในสารละลายมีเพียงสารละลาย HCl ค่า pH คำนวณได้จาก $[\text{H}^+]$ ของกรดแก่ที่แตกตัว (กรดแก่แตกตัวได้อย่างสมบูรณ์) $[\text{H}^+] = M_{\text{HCl}}$ $\text{pH} < 7.0$	1) จุดเริ่มต้น ในสารละลายมีเพียงสารละลาย NaOH ค่า pH คำนวณได้จาก $[\text{OH}^-]$ ของเบสแก่ที่แตกตัว (เบสแก่แตกตัวได้อย่างสมบูรณ์) $[\text{OH}^-] = M_{\text{NaOH}}$ $\text{pH} > 7.0$
2) ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล เมื่อเริ่มหยดสารละลาย NaOH ลงมาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับสารละลาย HCl แต่ยังไม่ถึงจุดสมมูล ค่า pH คำนวณได้จากกรดแก่ที่เหลือ $\text{mmol HCl} > \text{mmol NaOH}$ $\text{mmol HCl}_{\text{ที่เหลือ}} = \text{mmol NaOH} - \text{mmol HCl}_{\text{ที่เติม}}$ $\text{pH} < 7.0$	2) ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล เมื่อเริ่มหยดสารละลาย HCl ลงมาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับสารละลาย NaOH แต่ยังไม่ถึงจุดสมมูล ค่า pH คำนวณได้จากเบสแก่ที่เหลือ $\text{mmol NaOH} > \text{mmol HCl}$ $\text{mmol NaOH}_{\text{ที่เหลือ}} = \text{mmol HCl} - \text{mmol NaOH}_{\text{ที่เติม}}$ $\text{pH} > 7.0$
3) จุดสมมูล เมื่อสารละลาย NaOH และสารละลาย HCl ทำปฏิกิริยาพอดีกัน เกิดเป็นเกลือและน้ำ เกลือที่เกิดขึ้นไม่เกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ ค่า pH คำนวณจากการแตกตัวเป็นไอออนของน้ำ $\text{mmol HCl} = \text{mmol NaOH}$ $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ $\text{pH} = 7.0$	3) จุดสมมูล เมื่อสารละลาย NaOH และสารละลาย HCl ทำปฏิกิริยาพอดีกัน เกิดเป็นเกลือและน้ำ เกลือที่เกิดขึ้นไม่เกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ ค่า pH คำนวณจากการแตกตัวเป็นไอออนของน้ำ $\text{mmol NaOH} = \text{mmol HCl}$ $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ $\text{pH} = 7.0$
4) ช่วงหลังจุดสมมูล ช่วงนี้มีเพียงสารละลาย NaOH ที่เติมเกินจุดสมมูล ค่า pH คำนวณได้จากสารละลาย NaOH ที่เกิน $\text{mmol NaOH} > \text{mmol HCl}$ $\text{mmol NaOH}_{\text{ที่เกิน}} = \text{mmol HCl} - \text{mmol NaOH}_{\text{ที่เติม}}$ $\text{pH} > 7.0$	4) ช่วงหลังจุดสมมูล ช่วงนี้มีเพียงสารละลาย HCl ที่เติมเกินจุดสมมูล ค่า pH คำนวณได้จากสารละลาย HCl ที่เกิน $\text{mmol HCl} > \text{mmol NaOH}$ $\text{mmol HCl}_{\text{ที่เกิน}} = \text{mmol NaOH} - \text{mmol HCl}_{\text{ที่เติม}}$ $\text{pH} < 7.0$

การคำนวณเป็นช่วงใดตามตารางที่ 5.3 เราต้องคำนวณปริมาตรของตัวไทเทรตตามปริมาณสัมพันธ์ที่จุดสมมูลก่อน ซึ่งคำนวณได้จากมิลลิโมลของตัวไทเทรตและตัวถูกไทเทรต และพิจารณาว่าปริมาตรตัวไทเทรตที่เติมในช่วงนั้นน้อยกว่า หรือเท่ากับ หรือ มากกว่าปริมาตรที่จุดสมมูล สรุปได้ดังนี้

1) การคำนวณเป็นช่วงก่อนจุดสมมูล ถ้าปริมาตรตัวไทเทรตที่เติมน้อยกว่าปริมาตรตัวไทเทรตที่จุดสมมูล

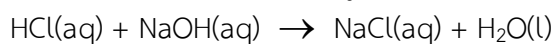
- 2) การคำนวณเป็นจุดสมมูล ถ้าปริมาตรตัวไทเทรตที่เติมเท่ากับปริมาตรตัวไทเทรตที่จุดสมมูล
- 3) การคำนวณเป็นช่วงหลังจุดสมมูล ถ้าปริมาตรตัวไทเทรตที่เติมมากกว่าปริมาตรตัวไทเทรตที่จุดสมมูล

แนวทางการสร้างกราฟการไทเทรต เราควรกำหนดปริมาตรตัวไทเทรตของช่วงก่อนจุดสมมูลอย่างน้อยสองจุดและให้จุดหนึ่งใกล้จุดสมมูล ในทำนองเดียวกัน ปริมาตรตัวไทเทรตของช่วงหลังจุดสมมูลอย่างน้อย 2 จุดและให้จุดหนึ่งใกล้จุดสมมูล เพื่อให้สามารถสร้างกราฟการไทเทรตได้อย่างเหมาะสม

การคำนวณค่า pH ของสารละลายจะต้องพิจารณาตามชนิดของกรดและเบสที่เข้าทำปฏิกิริยาสะเทินกัน ในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดแก่กับเบสแก่ เราสามารถคำนวณจากปริมาณกรดแก่หรือเบสแก่ที่เหลือ ส่วนในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดอ่อนกับเบสแก่ หรือเบสอ่อนกับกรดแก่ ในช่วงก่อนจุดสมมูลจะเกิดสภาพเป็นบัฟเฟอร์ และที่จุดสมมูล เกลือที่เกิดขึ้นจะสามารถเกิดปฏิกิริยาสลายตัวด้วยน้ำ (ไฮโดรลิซิส) ได้อีก

ตัวอย่าง 5.1 จงแสดงการคำนวณค่า pH ของสารละลาย และแสดงสร้างกราฟการไทเทรต เมื่อทำการไทเทรตสารละลาย HCl 0.100 mol/L 25.00 mL ด้วยสารละลาย NaOH 0.100 mol/L

วิธีคิด คำนวณปริมาตรของตัวไทเทรตที่จุดสมมูลจากปฏิกิริยา



อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง HCl กับ NaOH เป็น 1:1

ดังนั้นที่จุดสมมูล $\text{mmol NaOH} = \text{mmol HCl}$

$$M_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}} = M_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}$$

$$(0.100 \text{ mol/L}) V_{\text{NaOH}} = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL})$$

$$V_{\text{NaOH}} = 25.0 \text{ mL}$$

ดังนั้น ปริมาตรของสารละลาย NaOH 0.100 mol/L ที่จุดสมมูลเท่ากับ 25.0 mL เมื่อทำการไทเทรตสารละลาย NaOH ที่มีปริมาตรน้อยกว่า 25.0 mL การคำนวณเป็นช่วงก่อนจุดสมมูล และสารละลาย NaOH ที่มีปริมาตรมากกว่า 25.0 mL การคำนวณเป็นช่วงหลังจุดสมมูล ดังนั้นเราจะจึงกำหนดปริมาตรตัวไทเทรตเป็นดังนี้ 0 mL, 1.00, 12.50 mL, 20.00 mL, 24.50 mL, 25.00 mL, 25.50 mL, 30.00 mL, 50.00 mL ตามลำดับ

ก) เมื่อยังไม่เติมสารละลาย NaOH จึงเป็นจุดเริ่มต้น $[\text{HCl}] = 0.10 \text{ mol/L}$ ดังนั้น

$$[\text{H}^+] = 0.10 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(0.10) = 1.0$$

ข) เติมสารละลาย NaOH 0.100 mol/L ปริมาตร 1.00 mL (ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล)

$$\text{mmol HCl} = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NaOH} = (0.100 \text{ mol/L})(1.00 \text{ mL}) = 0.100 \text{ mmol}$$

ซึ่ง $\text{mmol HCl} > \text{mmol NaOH}$ ในสารละลายจะมีสารละลาย HCl เหลือ ดังนั้น

$$\text{mmol HCl}_{\text{ที่เหลือ}} = 2.50 - 0.100 = 2.40 \text{ mmol}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{ที่เหลือ}} = \frac{2.40 \text{ mmol}}{(25.00 \text{ mL} + 1.00 \text{ mL})} = 9.23 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(9.23 \times 10^{-2})$$

$$= 1.035$$

ค) เติมสารละลาย NaOH 0.100 mol/L ที่ปริมาตร 12.50 mL, 20.00 mL และ 24.50 mL (ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล) วิธีคำนวณเหมือนกับ ข

$$\text{ปริมาตร } 12.50 \text{ mL} \text{ จะได้ } \text{pH} = 1.477$$

$$\text{ปริมาตร } 20.00 \text{ mL} \text{ จะได้ } \text{pH} = 1.954$$

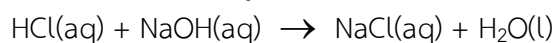
$$\text{ปริมาตร } 24.50 \text{ mL} \text{ จะได้ } \text{pH} = 2.996$$

ง) เติมสารละลาย NaOH 0.100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL (จุดสมมูล)

$$\text{mmol HCl} = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

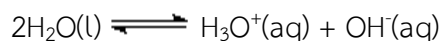
$$\text{mmol NaOH} = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

ในจุดนี้ปฏิกิริยาสะเทินเกิดขึ้นอย่างสมมูล



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

ดังนั้น $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]_{\text{ที่เติม}}$ แสดงว่ากรดและเบสทำปฏิกิริยากันหมดพอดี จึงไม่มีกรดเหลือและปฏิกิริยาระหว่างกรดแก่กับเบสแก่เกิดเป็นเกลือที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ ดังนั้น การคำนวณค่า pH จากปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นไอออนของน้ำ ดังนี้



$$\text{จาก } K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

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

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

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

$$\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-7}) = 7.0$$

จ) เมื่อเติมสารละลาย NaOH 0.100 mol/L ปริมาตร 25.50 mL (ช่วงหลังถึงจุดสมมูล)

$$\text{mmol HCl} = (0.10 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NaOH} = (0.10 \text{ mol/L})(25.50 \text{ mL}) = 2.55 \text{ mmol}$$

เนื่องจาก $[\text{H}^+]$ หมดแล้วเมื่อปฏิกิริยาพอดีกันที่จุดสมมูล ดังนั้นที่ช่วงหลังจุดสมมูลจะมี $[\text{OH}^-]$ ที่เกินจุดสมมูล คือ $[\text{OH}^-]_{\text{ที่เกิน}} = [\text{OH}^-]_{\text{ที่เติม}} - [\text{OH}^-]_{\text{ที่สมมูล}}$

$$\text{ดังนั้น } \text{mmol NaOH}_{\text{ที่เกิน}} = 2.55 - 2.50 = 0.05 \text{ mmol}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{ที่เกิน}} = \frac{0.05 \text{ mmol}}{(25.00 \text{ mL} + 25.50 \text{ mL})} = 9.90 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log(9.90 \times 10^{-4}) = 3.000$$

$$\text{pH} = 14.00 - 3.000$$

$$= 11.00$$

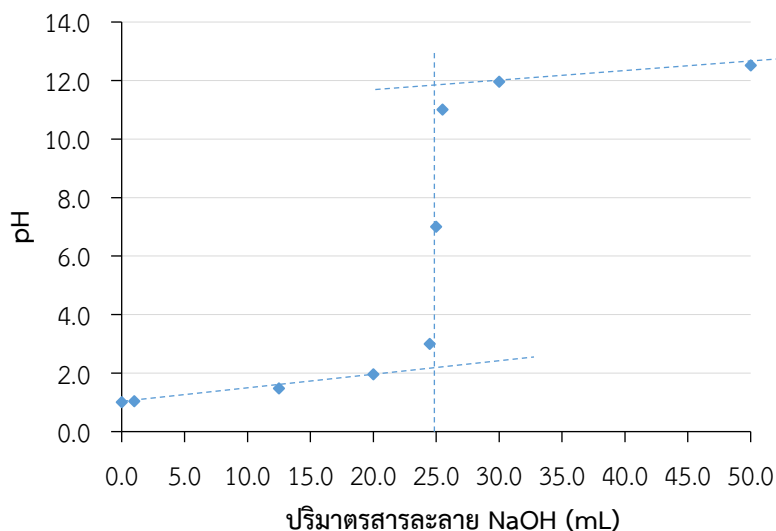
ฉ) เติมสารละลาย NaOH 0.100 mol/L ปริมาตร 30.00 mL และ 50.00 mL (ช่วงหลังถึงจุดสมมูล) วิธีคำนวณเหมือนกับ จ

ปริมาตร 30.00 mL จะได้ pH = 11.96

ปริมาตร 50.00 mL จะได้ pH = 12.52

จากตัวอย่าง 5.1 ค่า pH ดังนี้

ปริมาตร NaOH ที่เติม (mL)	pH
0.00	1.00
1.00	1.035
12.50	1.477
20.00	1.954
24.50	3.00
25.00	7.00
25.50	11.00
30.00	11.96
50.00	12.52

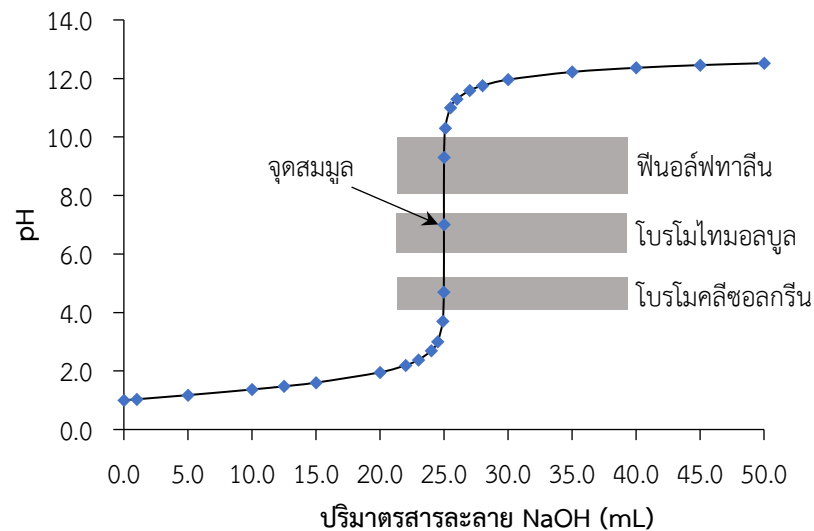


ภาพที่ 5.3 การสร้างกราฟการไทเทรตสารละลาย HCl ด้วยสารละลาย NaOH

จากตัวอย่าง 5.1 เมื่อคำนวณค่า pH ของสารละลายจากการเติมสารละลาย NaOH ที่ ปริมาตรต่าง ๆ กันหลาย ๆ ช่วง แสดงดังตารางที่ 5.4 เมื่อเขียนกราฟระหว่างค่า pH กับปริมาตรของ สารละลาย NaOH ที่เติมลงไปในสารละลายจะได้กราฟการไทเทรตเป็นตัวเอส (S-curve) ดังภาพที่ 5.4 ลักษณะกราฟการไทเทรตของปฏิกิริยาระหว่างสารละลาย HCl กับสารละลาย NaOH เป็น ตัวแทนของลักษณะกราฟการไทเทรตของปฏิกิริยาระหว่างกรดแก่ด้วยเบสแก่ทั้งหมด

ตารางที่ 5.4 ค่า pH การไทเทรตสารละลาย HCl 0.10 mol/L ด้วยสารละลาย NaOH 0.10 mol/L

ปริมาตร NaOH ที่เติม (mL)	pH	ปริมาตร NaOH ที่เติม (mL)	pH
0.00	1.000	25.01	9.30
1.00	1.035	25.10	10.30
5.00	1.175	25.50	11.00
10.00	1.368	26.00	11.29
12.50	1.477	28.00	11.75
15.00	1.602	30.00	11.96
20.00	1.954	35.00	12.22
24.00	2.690	40.00	12.36
24.50	2.996	45.00	12.46
24.90	3.698	50.00	12.52
24.99	4.699		
25.00	7.00		

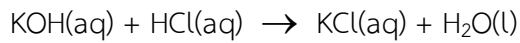


ภาพที่ 5.4 กราฟการไทเทรตสารละลาย HCl 0.100 mol/L ด้วยสารละลาย NaOH 0.100 mol/L

จากกราฟการไทเทรตระหว่างกรดแก่กับเบสแก่ จะเห็นว่าค่า pH เปลี่ยนแปลงรวดเร็วตั้งแต่ค่า pH 4-10 ดังนั้น อินดิเคเตอร์ที่มีช่วง pH ของการเปลี่ยนแปลงสีระหว่าง pH 4 ถึง 10 สามารถนำมาใช้เป็นตัวบ่งชี้จุดยุติได้ ซึ่งอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่อาจใช้ได้มีหลายตัวด้วยกัน ได้แก่ เมทิลเรด (pH 4.4-6.2) โบรโมไทมอลบูล (pH 6.0-7.5) และฟีนอล์ฟทาลีน (pH 8.2-10.0) เป็นต้น แต่เราจะนิยมใช้ฟีนอล์ฟทาลีนมากกว่า เพราะสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีได้ชัดเจนจากสารละลายใสเป็นสารละลายสีชมพูอ่อน แต่โบรโมคลีซอลกรีน (pH 3.8-5.4) ไม่เหมาะสมที่จะใช้เป็นอินดิเคเตอร์สำหรับกรดแก่และเบสแก่ เพราะช่วงเปลี่ยนสีที่เป็นรูปแบบของอินดิเคเตอร์ จะเกิดก่อนจุดสมมูล ทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการบ่งชี้จุดยุติ

ตัวอย่าง 5.2 จงแสดงการคำนวณค่า pH ของสารละลาย และแสดงสร้างกราฟการไทเทรต เมื่อทำการไทเทรตระหว่างสารละลาย KOH 0.100 mol/L 25.00 mL ด้วยสารละลาย HCl 0.100 mol/L

วิธีคิด คำนวณปริมาตรของตัวไทเทรตที่จุดสมมูลจากปฏิกิริยา



อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง KOH กับ HCl เป็น 1:1

ดังนั้นที่จุดสมมูล $\text{mmol KOH} = \text{mmol HCl}$

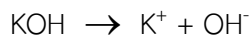
$$M_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}} = M_{\text{KOH}}V_{\text{KOH}}$$

$$(0.100 \text{ mol/L}) V_{\text{HCl}} = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL})$$

$$V_{\text{HCl}} = 25.0 \text{ mL}$$

ดังนั้น ปริมาตรของสารละลาย HCl 0.100 mol/L ที่จุดสมมูลเท่ากับ 25.0 mL เมื่อทำการไทเทรตสารละลาย HCl ที่มีปริมาตรน้อยกว่า 25.0 mL การคำนวณเป็นช่วงก่อนจุดสมมูล และสารละลาย HCl ที่มีปริมาตรมากกว่า 25.0 mL การคำนวณเป็นช่วงหลังจุดสมมูล ดังนั้นเราจึงกำหนดปริมาตรตัวไทเทรตเป็นดังนี้ 0 mL, 1.00 mL, 12.50 mL, 20.00 mL, 24.50 mL, 25.00 mL, 25.50 mL, 30.00 mL, 50.00 mL ตามลำดับ

ก) เมื่อยังไม่เติมสารละลาย HCl จึงเป็นจุดเริ่มต้น $[\text{KOH}] = 0.100 \text{ mol/L}$ ดังนั้น $[\text{OH}^-] = 0.100 \text{ mol/L}$



$$\text{pOH} = -\log(0.10) = 1.0$$

$$\text{pH} = 14.0 - 1.0 = 13.0$$

ข) เติมสารละลาย HCl 0.100 mol/L ปริมาตร 1.00 mL (ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล)

$$\text{mmol KOH} = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol HCl} = (0.100 \text{ mol/L})(1.00 \text{ mL}) = 0.100 \text{ mmol}$$

เมื่อ mmol KOH มากกว่า mmol HCl ในสารละลายจึงมี KOH เหลือ

ดังนั้น $\text{mmol KOH}_{\text{ที่เหลือ}} = 2.50 - 0.100 = 2.40 \text{ mmol}$

$$[\text{OH}^-]_{\text{ที่เหลือ}} = \frac{2.40 \text{ mmol}}{(25.00 \text{ mL} + 1.00 \text{ mL})} = 9.23 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log(9.23 \times 10^{-2}) = 1.035$$

$$\text{pH} = 14.00 - 1.035$$

$$= 12.97$$

ค) เติมสารละลาย HCl 0.100 mol/L ปริมาตร 12.50 mL, 20.00 mL และ 24.50 mL (ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล) วิธีคำนวณเหมือนกับ ข

$$\text{ปริมาตร } 12.50 \text{ mL} \text{ จะได้ } \text{pH} = 12.52$$

$$\text{ปริมาตร } 20.00 \text{ mL} \text{ จะได้ } \text{pH} = 12.05$$

$$\text{ปริมาตร } 24.50 \text{ mL} \text{ จะได้ } \text{pH} = 11.00$$

ง) เติมสารละลาย HCl 0.10 mol/L ปริมาตร 25.00 mL (จุดสมมูล)

$$\text{mmol KOH} = (0.10 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol HCl} = (0.10 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

แสดงว่าเป็นจุดสมมูล $\text{mmol KOH} = \text{mmol HCl}$

ดังนั้น $[H^+] = [OH]_{\text{ที่เติม}}$ แสดงว่ากรดและเบสทำปฏิกิริยากันหมดพอดี จึงไม่มีกรดเหลือ และปฏิกิริยาระหว่างกรดแก่กับเบสแก่เกิดเป็นเกลือที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ ดังนั้น การคำนวณค่า pH จากปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นไอออนของน้ำ วิธีคำนวณเช่นเดียวกับตัวอย่าง 5.1 (ง)

จ) เติมสารละลาย HCl 0.100 mol/L ปริมาตร 25.50 mL (ช่วงหลังถึงจุดสมมูล)

$$\text{mmol KOH} = (0.10 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol HCl} = (0.10 \text{ mol/L})(25.50 \text{ mL}) = 2.55 \text{ mmol}$$

เนื่องจาก $[OH^-]$ หมดแล้วเมื่อปฏิกิริยาพอดีกันที่จุดสมมูล ดังนั้นที่ช่วงหลังจุดสมมูลจะมี $[H^+]$ ที่เกินจุดสมมูล คือ $[H^+]_{\text{ที่เกิน}} = [H^+]_{\text{ที่เติม}} - [H^+]_{\text{ที่สมมูล}}$

ดังนั้น $\text{mmol HCl}_{\text{ที่เกิน}} = 2.55 - 2.50 = 5.00 \times 10^{-2} \text{ mmol}$

$$[H^+]_{\text{ที่เกิน}} = \frac{5.00 \times 10^{-2} \text{ mmol}}{(25.00 \text{ mL} + 25.50 \text{ mL})} = 9.90 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(9.90 \times 10^{-4}) = 3.004$$

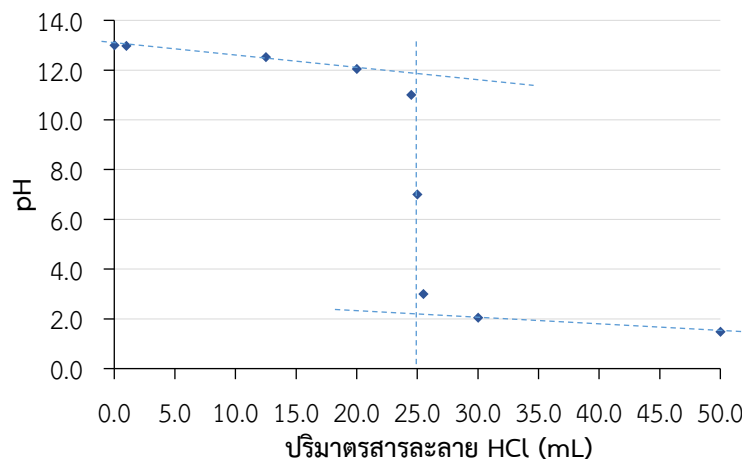
ฉ) เติมสารละลาย HCl 0.100 mol/L ปริมาตร 30.00 mL และ 50.00 mL (ช่วงหลังถึงจุดสมมูล) วิธีคำนวณเหมือนกับ จ

ปริมาตร 30.00 mL จะได้ pH = 2.041

ปริมาตร 50.00 mL จะได้ pH = 1.477

จากตัวอย่าง 5.2 ค่า pH ดังนี้

ปริมาตร NaOH ที่เติม (mL)	pH
0.00	13.00
1.00	12.97
12.50	12.52
24.50	11.00
25.00	7.00
25.50	3.004
30.00	2.041
50.00	1.477

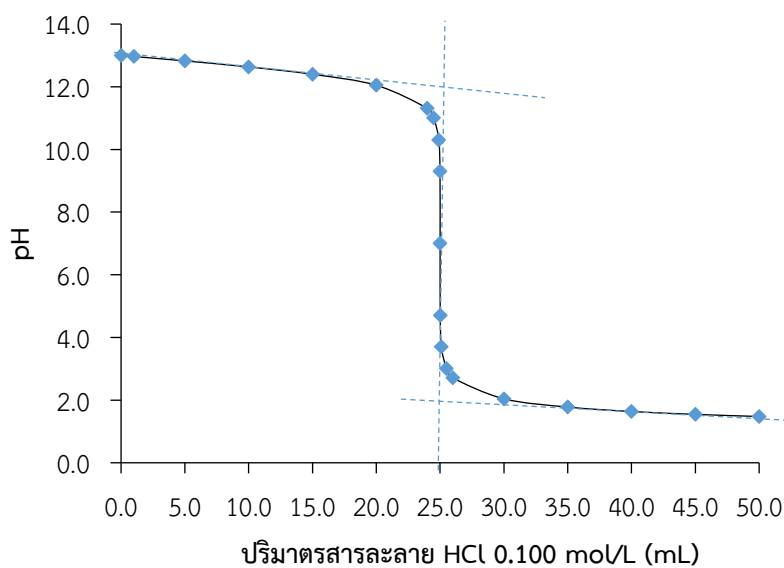


ภาพที่ 5.5 การสร้างกราฟการไทเทรตสารละลาย KOH ด้วยสารละลาย HCl

จากตัวอย่าง 5.2 เมื่อคำนวณค่า pH ของสารละลายจากการเติมสารละลาย KOH ที่ปริมาตรต่าง ๆ กัน หลาย ๆ ช่วง แสดงดังตารางที่ 5.5 เมื่อเขียนกราฟระหว่างค่า pH กับปริมาตรของสารละลาย KOH ที่เติมลงไปในการละลายจะได้กราฟ ดังภาพที่ 5.6

ตารางที่ 5.5 ค่า pH ของการไทเทรตสารละลาย KOH 0.100 mol/L ด้วยสารละลาย HCl 0.100 mol/L

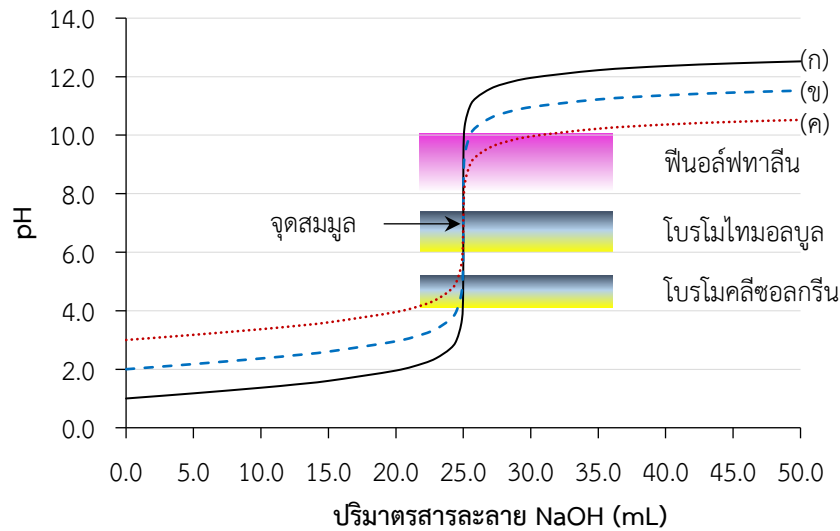
ปริมาตร NaOH ที่เติม (mL)	pH	ปริมาตร NaOH ที่เติม (mL)	pH
0.00	13.00	25.01	4.699
1.00	12.96	25.10	3.700
5.00	12.82	25.50	3.004
10.00	12.63	26.00	2.708
12.50	12.52	28.00	2.247
15.00	12.40	30.00	2.041
20.00	12.05	35.00	1.778
24.00	11.31	40.00	1.637
24.50	11.00	45.00	1.544
24.90	10.30	50.00	1.477
24.99	9.301		
25.00	7.000		



ภาพที่ 5.6 กราฟการไทเทรตของปฏิกิริยาระหว่างเบสแก่ด้วยกรดแก่

จากกราฟภาพที่ 5.6 ที่จุดเริ่มต้นก่อนการไทเทรตในสารละลายมีแต่สารละลาย KOH เพียงอย่างเดียว pH จึงเท่ากับ 13.00 เมื่อเติมสารละลาย HCl ลงในสารละลาย H^+ จะทำปฏิกิริยาสะเทินกับ OH^- ทำให้ความเข้มข้นของ OH^- ลดลงเรื่อย ๆ ค่า pH จึงลดลง เมื่อถึงจุดสมมูลและจุดนี้ค่า pH ของสารละลายเท่ากับ 7 เนื่องจากการแตกตัวเป็นไอออนของน้ำ เพราะเกลือที่เกิดขึ้นไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ และเมื่อหลังจุดสมมูล สารละลายจะมีเพียง H^+ ที่เกินจุดสมมูล ค่า pH จึงน้อยกว่า 7

จากตัวอย่าง 5.1 เมื่อพิจารณาจากอิทธิพลความเข้มข้นของสารโดยเปรียบเทียบค่า pH ของการไทเทรตที่มีความเข้มข้นของสารละลาย HCl และสารละลาย NaOH ที่ความเข้มข้น 0.100 mol/L, 0.0100 mol/L และ 0.00100 mol/L ซึ่งในการคำนวณค่า pH ที่ความเข้มข้นสูงกว่า จุดสมมูลจะมีช่วงกว้างกว่าสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า ลักษณะกราฟการไทเทรตแสดงดังภาพที่ 5.7 สามารถพิจารณาถึงการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ จะเห็นได้ว่าที่ความเข้มข้น 0.100 mol/L สามารถเลือกใช้ได้ทั้งโบรโมครีซอลกรีน โบรโมไทมอลบูล และฟีนอล์ฟทาลีน แต่ถ้าความเข้มข้นสารละลาย HCl เจือจางเท่ากับ 0.00100 mol/L จะมีเพียงโบรโมไทมอลบูลที่เหมาะสมกับการไทเทรตเท่านั้น



ภาพที่ 5.7 กราฟการไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างสารละลาย HCl กับสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้นต่างกัน. (ก) HCl 0.100 mol/L กับ NaOH 0.100 mol/L (ข) HCl 0.0100 mol/L กับ NaOH 0.0100 mol/L และ (ค) HCl 0.00100 mol/L กับ NaOH 0.00100 mol/L

5.1.3 การไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างกรดอ่อน-เบสแก่ และเบสอ่อน-กรดแก่

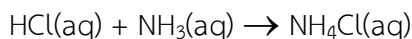
การคำนวณค่า pH ของการไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างกรดอ่อน-เบสแก่ (กรดอ่อนเป็นตัวถูกไทเทรต ส่วนเบสแก่เป็นตัวไทเทรต) ส่วนการไทเทรตเบสอ่อนด้วยกรดแก่ (เบสอ่อนเป็นตัวถูกไทเทรต ส่วนกรดแก่เป็นตัวไทเทรต) การคำนวณค่า pH ในแต่ละช่วงสรุปได้ดังตารางที่ 5.6

ตารางที่ 5.6 แนวทางการคำนวณค่า pH ของการไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างกรดอ่อน-เบสแก่ และเบสอ่อน-กรดแก่

การไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่	การไทเทรตเบสอ่อนด้วยกรดแก่
$\text{HOAc(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaOAc(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$	$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl(aq)}$
titrant = NaOH (strong), titrand = HOAc (weak)	titrant = HCl (strong), titrand = NH ₃ (weak)
1) จุดเริ่มต้น ในสารละลายมีเพียง HOAc ค่า pH คำนวณได้จาก [H ⁺] ของกรดอ่อนที่แตกตัว (<i>กรดอ่อนแตกตัวได้ไม่สมบูรณ์ ต้องพิจารณาค่า K_a</i>) $[\text{H}^+] = \sqrt{M_a K_a}$ pH < 7.0	1) จุดเริ่มต้น ในสารละลายมีเพียง NH ₃ ค่า pH คำนวณได้จาก [OH ⁻] ของเบสอ่อนที่แตกตัว (<i>เบสอ่อนแตกตัวได้ไม่สมบูรณ์ ต้องพิจารณาค่า K_b</i>) $[\text{OH}^-] = \sqrt{M_b K_b}$ pH > 7.0
2) ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล เมื่อเริ่มหยด NaOH ลงมาทำปฏิกิริยากับ HOAc แต่ยังไม่ถึงจุดสมมูล ค่า pH คำนวณได้แบบบัฟเฟอร์กรด (<i>เกิดเกลือของกรดอ่อนในสารละลายกรดอ่อน</i>) $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$ pH < 7.0	2) ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล เมื่อเริ่มหยด HCl ลงมาทำปฏิกิริยากับ NH ₃ แต่ยังไม่ถึงจุดสมมูล ค่า pH คำนวณได้แบบบัฟเฟอร์เบส (<i>เกิดเกลือของเบสอ่อนในสารละลายเบสอ่อน</i>) $\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]}$ pH > 7.0
3) จุดสมมูล เมื่อ NaOH และ HOAc ทำปฏิกิริยาพอดีกัน เกิดเป็นเกลือของกรดอ่อนที่สมบูรณ์ เกลือของกรดอ่อนสามารถเกิดปฏิกิริยาปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำได้ ค่า pH คำนวณจากปฏิกิริยาปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w [\text{salt}]}{K_a}}$ pH > 7.0	3) จุดสมมูล เมื่อ NaOH และ HCl ทำปฏิกิริยาพอดีกัน เกิดเป็นเกลือของเบสอ่อนที่สมบูรณ์ เกลือของเบสอ่อนสามารถเกิดปฏิกิริยาปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำได้ ค่า pH คำนวณจากปฏิกิริยาปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w [\text{salt}]}{K_b}}$ pH < 7.0
4) ช่วงหลังจุดสมมูล ช่วงนี้จะมีเพียง NaOH ที่เติมเกินจุดสมมูล ดังนั้นค่า pH คำนวณได้จาก NaOH ที่เกิน $\text{mmol NaOH} = \text{mmol NaOH}_{\text{ที่เติม}} - \text{mmol NaOH}_{\text{ที่สมมูล}}$ pH > 7.0	4) ช่วงหลังจุดสมมูล ช่วงนี้จะมีเพียง HCl ที่เติมเกินจุดสมมูล ดังนั้นค่า pH คำนวณได้จาก HCl ที่เกิน $\text{mmol HCl} = \text{mmol HCl}_{\text{ที่เติม}} - \text{mmol HCl}_{\text{ที่สมมูล}}$ pH < 7.0

ตัวอย่าง 5.3 จงแสดงการคำนวณค่า pH ของสารละลาย และแสดงสร้างกราฟการไทเทรต เมื่อทำการไทเทรตสารละลาย NH_3 0.100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL เมื่อทำการไทเทรตด้วยสารละลาย HCl 0.100 mol/L

วิธีคิด คำนวณปริมาตรของตัวไทเทรตที่จุดสมมูลจากปฏิกิริยา



อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง HCl กับ NaOH เป็น 1:1

ดังนั้นที่จุดสมมูล $\text{mmol HCl} = \text{mmol NH}_3$

$$M_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}} = M_{\text{NH}_3}V_{\text{NH}_3}$$

$$(0.100 \text{ mol/L}) V_{\text{HCl}} = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL})$$

$$V_{\text{HCl}} = 25.0 \text{ mL}$$

ดังนั้น ปริมาตรของสารละลาย HCl 0.100 mol/L ที่จุดสมมูลเท่ากับ 25.0 mL เมื่อทำการไทเทรตสารละลาย HCl ที่มีปริมาตรน้อยกว่า 25.0 mL การคำนวณเป็นช่วงก่อนจุดสมมูล และสารละลาย HCl ที่มีปริมาณมากกว่า 25.0 mL การคำนวณเป็นช่วงหลังจุดสมมูล ดังนั้นเราจึงกำหนดปริมาตรตัวไทเทรตเป็นดังนี้ 0 mL, 5.00 mL, 12.50 mL, 20.00 mL, 24.50 mL, 25.00 mL, 25.50 mL, 30.00 mL, 50.00 mL ตามลำดับ

ก) เมื่อยังไม่เติมสารละลาย HCl (จุดเริ่มต้น) สารละลาย NH_3 0.100 mol/L (เนื่องจากเป็นเบสอ่อน) ในสารละลายมีเพียง NH_3 ซึ่งเป็นเบสอ่อน ดังนั้นค่า pH คำนวณได้จาก $[\text{NH}_3]$ ที่แตกตัว



จาก
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{M_b K_b}$$

$$= \sqrt{(0.100)(1.8 \times 10^{-5})} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log(1.3 \times 10^{-3}) = 2.87$$

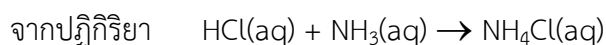
$$\text{pH} = 14.00 - 2.87 = 11.13$$

ข) เติมสารละลาย HCl 0.100 mol/L ปริมาตร 5.00 mL (ช่วงก่อนจุดสมมูล)

$$\text{mmol HCl} = (0.100 \text{ mol/L})(5.00 \text{ mL}) = 0.500 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NH}_3 = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

เนื่องจาก mmol HCl น้อยกว่า mmol NH_3 ในสารละลายจะมีเกลือ NH_4Cl (ซึ่งเป็นเกลือระหว่างกรดแก่-เบสอ่อน) เกิดขึ้น และยังมี NH_3 เหลืออยู่ ดังนั้นสารละลายจะอยู่สภาพเป็นสารละลายบัฟเฟอร์



ในระบบจะมีเกลือ NH_4Cl เกิดขึ้นได้มากที่สุดเท่ากับ mmol HCl ที่เติมลงไป

ดังนั้น
$$\text{mmol NH}_4\text{Cl}(\text{ที่เกิดขึ้น}) = \text{mmol HCl}(\text{ที่เติม}) = 0.500 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NH}_3(\text{ที่เหลือ}) = \text{mmol NH}_3 - \text{mmol HCl}(\text{ที่เติม})$$

$$= 2.50 \text{ mmol} - 0.500 \text{ mmol}$$

$$= 2.00 \text{ mmol}$$

ในช่วงนี้จะเกิดสารละลายบัฟเฟอร์เบส เนื่องจากในสารละลายมีทั้งเบสอ่อน NH_3 และเกลือของเบสอ่อน NH_4Cl ผสมกันอยู่ จึงมีสมบัติเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ ดังนั้นค่า pH คำนวณแบบ

สารละลายบัฟเฟอร์ อาศัยสมการของเฮนเดอร์สัน-ฮาเซลบัลช์ (Henderson-Hasselbalch's equation)

$$\text{จากสมการ} \quad \text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_3]} \quad \dots(5.1)$$

$$\text{pOH} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) + \log \frac{\left(\frac{0.500 \text{ mmol}}{30.00 \text{ mL}} \right)}{\left(\frac{2.00 \text{ mmol}}{30.00 \text{ mL}} \right)}$$

$$\text{pOH} = 4.74 + \log \left(\frac{1.00}{2.00} \right) = 4.143$$

$$\text{pH} = 14.00 - 4.143 = 9.86$$

ค) เติมสารละลาย HCl 0.100 mol/L ปริมาตร 12.50 mL, 20.00 mL และ 24.50 mL (ช่วงก่อนจุดสมมูล) วิธีคำนวณเหมือนกับ ข

ปริมาตร 12.50 mL จะได้ pH = 9.26

ปริมาตร 20.00 mL จะได้ pH = 8.65

ปริมาตร 24.50 mL จะได้ pH = 7.57

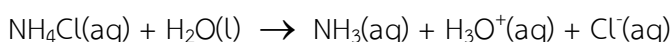
ง) เติมสารละลาย HCl 0.100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL (จุดสมมูล)

$$\text{mmol HCl} = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NH}_3 = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

ดังนั้น mmol NH_4Cl ที่เกิดขึ้น = mmol HCl ที่เติม = 2.50 mmol

ในช่วงนี้ mmol NH_3 ทำปฏิกิริยาพอดีกับ mmol HCl ที่เติม ดังนั้นจึงไม่มี NH_3 เหลือ เมื่อ HCl และ NH_3 ทำปฏิกิริยาพอดีกัน เกิดเป็นเกลือ NH_4Cl ที่สมบูรณ์ แต่เกลือ NH_4Cl (ซึ่งเป็นเกลือระหว่างกรดแก่เบสอ่อน) สามารถเกิดปฏิกิริยาปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำได้ดังสมการ



หรือ $\text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \dots(1)$$

นำ $[\text{OH}^-]$ คูณทั้งเศษและส่วน จะได้

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \quad \dots(2)$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] K_w}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \quad \dots(3)$$

จากสมการ $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \text{หรือ} \quad \frac{1}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$$

แทนค่า $1/K_b$ ลงในสมการ (3) จะได้

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+][OH^-]}{\left(\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}\right)} \quad \text{.....(4)}$$

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \quad \text{.....(5)}$$

เมื่อสมมติความเข้มข้นการแตกตัวของ $[H^+]$ และ $[NH_3]$ ในปฏิกิริยาปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำเป็น x mol/L ความเข้มข้นของ NH_4^+ ที่สมดุลหาได้จากวิธีกำหนดสภาวะ 3 สภาวะ ดังนี้

	$NH_4^+(aq) \rightarrow NH_3(aq) + H^+(aq)$		
[เริ่มต้น]	2.50/50.00	0	0
[เปลี่ยนแปลง]	-x	+x	+x
[สมดุล]	0.0500-x	x	x

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{(x)(x)}{[NH_4^+]} \quad \text{.....(6)}$$

แทนค่า $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ และ $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ลงในสมการ (6)

$$\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = \frac{x^2}{\left(\frac{2.50 \text{ mmol}}{50.00 \text{ mL}}\right) - x} \quad \text{.....(7)}$$

สมมติ x มีค่าน้อยมากๆ เมื่อเทียบกับ $\frac{2.50}{50.00}$ (จึงสามารถตัด x ทิ้งได้)

$$\text{ดังนั้น} \quad \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = \frac{x^2}{\left(\frac{2.50 \text{ mmol}}{50.00 \text{ mL}}\right)}$$

$$x^2 = 2.78 \times 10^{-11}$$

$$x = 5.27 \times 10^{-6}$$

เมื่อ x คือ $[H^+]$

$$pH = -\log(5.27 \times 10^{-6}) = 5.278$$

หมายเหตุ เราอาจใช้การคำนวณจากสมการ $\frac{K_w}{K_b} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w[NH_4^+]}{K_b}} \quad \text{.....(8)}$$

เมื่อ $[NH_4^+]$ เป็นความเข้มข้นของเกลือ NH_4Cl ที่สมดุล ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก mmol HCl ที่จุดสมมูล หรือ mmol NH_3 ที่มีทั้งหมด ก็ได้

จ) เติมสารละลาย HCl 0.100 mol/L ปริมาตร 25.50 mL (ช่วงหลังจุดสมมูล)

$$\text{mmol HCl} = (0.10 \text{ mol/L})(25.50 \text{ mL}) = 2.55 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NH}_3 = (0.10 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

เนื่องจาก mmol HCl มากกว่า mmol NH₃ ช่วงนี้จะเหลือเพียง HCl ที่เติมเกินจุดสมมูล ดังนั้นค่า pH คำนวณได้จาก HCl ที่เกิน

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad \text{mmol HCl ที่เกิน} &= \text{mmol HCl ที่เติม} - \text{mmol HCl ที่สมมูล} \\ &= 2.55 - 2.50 = 0.050 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{0.050 \text{ mmol}}{25.00 \text{ mL} + 25.50 \text{ mL}} = 9.90 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(9.90 \times 10^{-4}) = 3.00$$

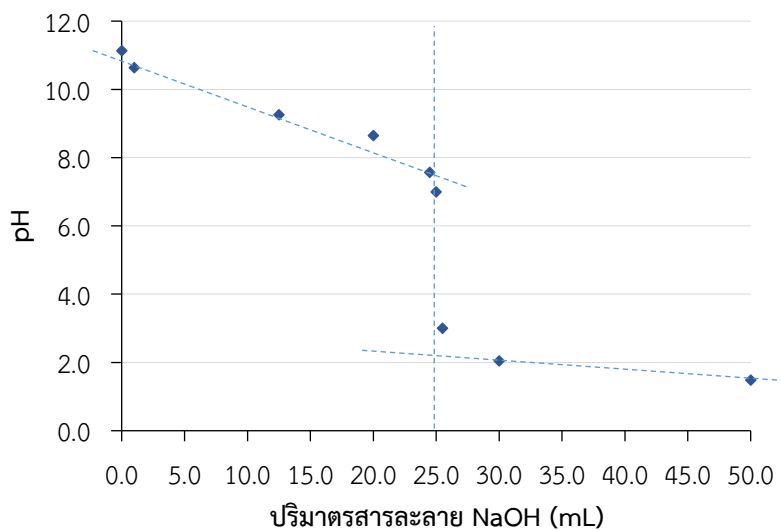
ฉ) เติมสารละลาย HCl 0.100 mol/L ปริมาตร 30.00 mL และ 50.00 mL (ช่วงหลังจุดสมมูล) วิธีคำนวณเหมือนกับ จ

$$\text{ปริมาตร 30.00 mL และ 50.00 mL จะได้ pH} = 2.041$$

$$\text{ปริมาตร 50.00 mL และ 50.00 mL จะได้ pH} = 1.477$$

จากตัวอย่าง 5.3 ค่า pH ดังนี้

ปริมาตร HCl ที่เติม (mL)	pH
0.00	11.13
1.00	10.64
12.50	9.260
20.00	8.650
24.50	7.570
25.00	5.278
25.50	3.004
30.00	2.041
50.00	1.477

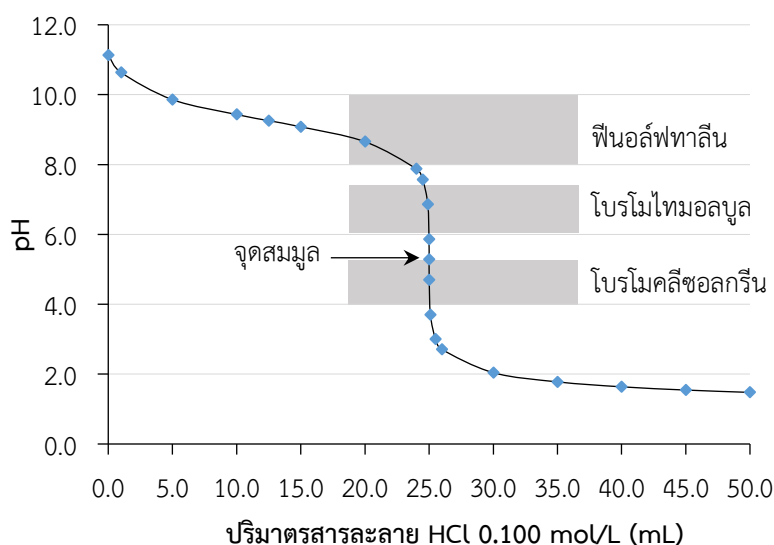


ภาพที่ 5.8 การสร้างกราฟการไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างสารละลาย NH₃ กับสารละลาย HCl

จากตัวอย่าง 5.3 ถ้าวัดค่า pH ของสารละลายเมื่อเติมสารละลาย HCl ที่ปริมาตรต่าง ๆ ดังตารางที่ 5.7 เมื่อเขียนกราฟระหว่างค่า pH และปริมาตรสารละลาย HCl ที่เติมลงไปในการไทเทรตจะได้กราฟการไทเทรต ดังภาพที่ 5.9 ลักษณะกราฟการไทเทรตของปฏิกิริยาระหว่างสารละลาย HCl กับสารละลาย NH_3 เป็นตัวแทนลักษณะกราฟการไทเทรตของปฏิกิริยาระหว่างเบสอ่อนกับกรดแก่ทั้งหมด ที่จุดเริ่มต้นก่อนการไทเทรตในสารละลายมีแต่สารละลาย NH_3 เพียงอย่างเดียว pH จึงมากกว่า 7 เมื่อเติมสารละลาย HCl ลงในสารละลาย ปริมาณ H^+ จะทำปฏิกิริยากับ OH^- ทำให้ความเข้มข้นของ OH^- ลดลง ค่า pH จึงลดลง ในช่วงนี้จะเกิดสารละลายบัฟเฟอร์ขึ้น ค่า pH จะลดลงอย่างช้าๆ เมื่อเติมสารละลาย HCl ลงไปเล็กน้อย เมื่อถึงจุดสมมูลและจุดนี้ค่า pH ของสารละลายจะไม่เท่ากับ 7 เนื่องจากเกลือที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ ค่า pH ที่จุดสมมูลน้อยกว่า 7 และเมื่อหลังจุดสมมูล สารละลายจะมีเพียง H^+ ที่เกินจุดสมมูล ค่า pH จึงน้อยกว่า 7

ตารางที่ 5.7 ค่า pH ของการไทเทรตสารละลาย NH_3 0.100 mol/L ด้วยสารละลาย HCl 0.100 mol/L

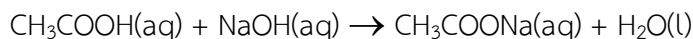
ปริมาตร HCl ที่เติม (mL)	pH	ปริมาตร HCl ที่เติม (mL)	pH
0.00	11.13	25.01	4.70
1.00	10.64	25.10	3.70
5.00	9.86	25.50	3.00
10.00	9.43	26.00	2.71
12.50	9.26	30.00	2.04
15.00	9.08	35.00	1.78
20.00	8.65	40.00	1.64
24.00	7.88	45.00	1.54
24.50	7.57	50.00	1.48
24.90	6.86		
24.99	5.86		
25.00	5.28		



ภาพที่ 5.9 กราฟการไทเทรตปฏิกิริยาระหว่างเบสอ่อน (NH_3 0.100 mol/L) กับกรดแก่ (HCl 0.100 mol/L)

ตัวอย่าง 5.4 จงแสดงการคำนวณค่า pH ของสารละลาย และแสดงสร้างกราฟการไทเทรต เมื่อทำการไทเทรตสารละลาย CH_3COOH 0.100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL เมื่อทำการไทเทรตด้วยสารละลาย NaOH 0.100 mol/L

วิธีคิด คำนวณปริมาตรของตัวไทเทรตที่จุดสมมูลจากปฏิกิริยา



อัตราส่วนจำนวนโมลระหว่าง HCl กับ NH_3 เป็น 1:1

ดังนั้นที่จุดสมมูล $\text{mmol NaOH} = \text{mmol CH}_3\text{COOH}$

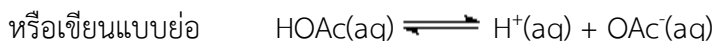
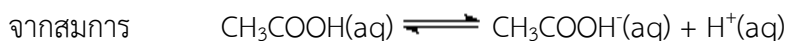
$$M_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}} = M_{\text{HOAc}}V_{\text{HOAc}}$$

$$(0.100 \text{ mol/L}) V_{\text{NaOH}} = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL})$$

$$V_{\text{NaOH}} = 25.0 \text{ mL}$$

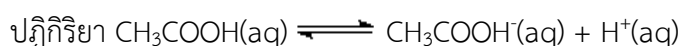
ดังนั้น ปริมาตรของสารละลาย NaOH 0.100 mol/L ที่จุดสมมูลเท่ากับ 25.0 mL เมื่อทำการไทเทรตสารละลาย NaOH ที่มีปริมาตรน้อยกว่า 25.0 mL การคำนวณเป็นช่วงก่อนจุดสมมูล และสารละลาย NaOH ที่มีปริมาตรมากกว่า 25.0 mL การคำนวณเป็นช่วงหลังจุดสมมูล ดังนั้น เราจึงกำหนดปริมาตรตัวไทเทรตเป็นดังนี้ 0 mL, 5.00 mL, 12.50 mL, 20.00 mL, 24.50 mL, 25.00 mL, 25.50 mL, 30.00 mL, 50.00 mL ตามลำดับ

ก) เมื่อเติมสารละลาย NaOH 0 mL คือ จุดเริ่มต้น ในสารละลายมีเพียง CH_3COOH ซึ่งเป็นกรดอ่อน ดังนั้นค่า pH คำนวณได้จาก CH_3COOH ที่แตกตัว



$$\begin{aligned} \text{จาก} \quad [\text{H}^+] &= \sqrt{M_a K_a} \\ &= \sqrt{(0.100)(1.8 \times 10^{-5})} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\ \text{pH} &= -\log(1.34 \times 10^{-3}) \\ &= 2.872 \end{aligned}$$

ข) เติมสารละลาย NaOH 0.100 mol/L ปริมาตร 5.00 mL (ช่วงก่อนจุดสมมูล)



$$\text{mmol NaOH} = (0.100 \text{ mol/L})(5.00 \text{ mL}) = 0.500 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol CH}_3\text{COOH} = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

ดังนั้น $\text{mmol CH}_3\text{COONa}(\text{ที่เกิดขึ้น}) = \text{mmol NaOH}(\text{ที่เติม}) = 0.500 \text{ mmol}$

$$\text{mmol CH}_3\text{COOH}(\text{ที่เหลือ}) = \text{mmol CH}_3\text{COOH} - \text{mmol NaOH}(\text{ที่เติม})$$

$$\text{mmol CH}_3\text{COOH}(\text{ที่เหลือ}) = 2.50 - 0.500 = 2.00 \text{ mmol}$$

ในช่วงนี้จะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์กรด เนื่องจากในสารละลายมีทั้งกรดอ่อน CH_3COOH และเกลือของกรดอ่อน CH_3COONa ผสมกันอยู่ จึงมีสมบัติเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ ดังนั้นค่า pH คำนวณแบบสารละลายบัฟเฟอร์โดยอาศัยสมการของเฮนเดอร์สัน-ฮาเซลบัลซ์

$$\text{จากสมการ} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \dots(5.2)$$

$$\text{pH} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) + \log \frac{\left(\frac{0.100 \text{ mmol}}{26.00 \text{ mL}} \right)}{\left(\frac{2.40 \text{ mmol}}{26.00 \text{ mL}} \right)}$$

$$\text{pH} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) + \log \left(\frac{0.100}{2.40} \right)$$

$$\text{pH} = 4.74 - 1.38 = 3.36$$

ค) เติมสารละลาย NaOH 0.100 mol/L ปริมาตร 12.50 mL, 20.00 mL และ 24.50 mL (ช่วงก่อนจุดสมมูล) วิธีคำนวณเหมือน ข

ปริมาตร 12.50 mL จะได้ pH = 4.74

ปริมาตร 20.00 mL จะได้ pH = 5.35

ปริมาตร 24.50 mL จะได้ pH = 6.43

ง) เติมสารละลาย NaOH 0.100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL (จุดสมมูล)

$$\text{mmol NaOH} = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol CH}_3\text{COOH} = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

ดังนั้น mmol CH₃COONa(ที่เกิดขึ้น) = mmol NaOH(ที่เติม) = 2.50 mmol

ในช่วงนี้ mmol CH₃COOH ทำปฏิกิริยาพอดีกับ mmol NaOH(ที่เติม) จนหมด ดังนั้น ในสารละลายจึงไม่มี CH₃COOH เหลือ เมื่อ CH₃COOH และ NaOH ทำปฏิกิริยาพอดีกัน เกิดเป็นเกลือ CH₃COONa ที่สมบูรณ์ แต่เกลือ CH₃COONa (ซึ่งเป็นเกลือระหว่างกรดอ่อนเบสแก่) สามารถเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำได้ดังสมการ



หรือ $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH(aq)} + \text{OH}^-(\text{aq})$

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

จากค่าคงที่สมดุลปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำของเกลือที่เกิดจากเบสแก่-กรดอ่อน จากสมการ

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \dots(5.3)$$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

เมื่อความเข้มข้นของ OH⁻ และ CH₃COOH เท่ากัน ที่ภาวะสมดุล จะได้

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

เมื่อ [CH₃COO⁻] เป็นความเข้มข้นของเกลือ CH₃COONa ที่ภาวะสมดุล ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก mmol NaOH ที่จุดสมมูล หรือ mmol CH₃COOH ที่มีทั้งหมด

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\left(\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}\right) \left(\frac{2.50 \text{ mmol}}{50.00 \text{ mL}}\right)}$$

$$= 5.27 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log(5.27 \times 10^{-6}) = 5.278$$

$$\text{pH} = 14.00 - 5.278$$

$$= 8.72$$

จ) เติมนสารละลาย NaOH 0.100 mol/L ปริมาตร 25.50 mL (ช่วงหลังจุดสมมูล)

$$\text{mmol NaOH} = (0.100 \text{ mol/L})(25.50 \text{ mL}) = 2.55 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol CH}_3\text{COOH} = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

เนื่องจาก mmol NaOH มากกว่า mmol CH₃COOH) ช่วงนี้จะเหลือเพียง NaOH ที่เติมเกินจุดสมมูล ดังนั้นค่า pH คำนวณได้จาก NaOH ที่เหลือ ดังนั้น

$$\text{mmol NaOH ที่เกิน} = \text{mmol NaOH ที่เติม} - \text{mmol NaOH ที่สมมูล}$$

$$= 2.55 \text{ mmol} - 2.50 \text{ mmol} = 0.0500 \text{ mmol}$$

เนื่องจาก NaOH เป็นเบสแก่

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.0500 \text{ mmol}}{25.00 \text{ mL} + 25.50 \text{ mL}} = 9.90 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log(9.90 \times 10^{-4}) = 3.00$$

$$\text{pH} = 14.00 - 3.00 = 11.00$$

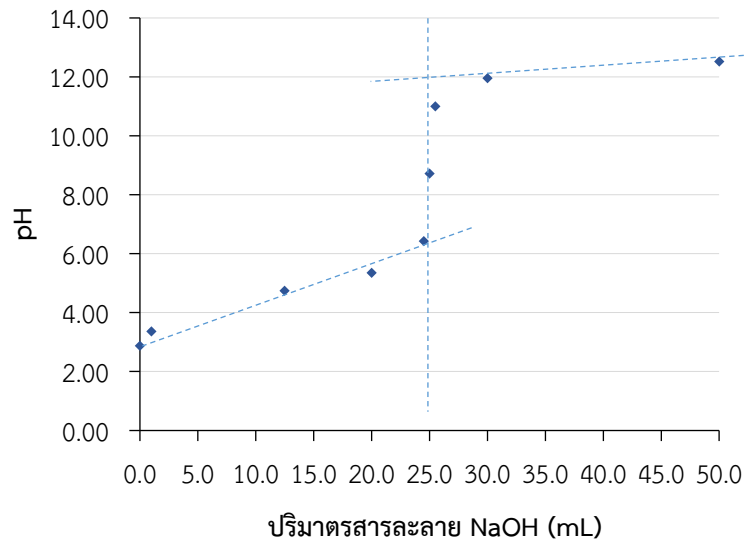
ฉ) เติมนสารละลาย NaOH 0.100 mol/L ปริมาตร 30.00 mL และ 50.00 mL (ช่วงหลังจุดสมมูล) วิธีคำนวณเหมือน จ

$$\text{ปริมาตร 30.00 mL จะได้ pH} = 11.96$$

$$\text{ปริมาตร 50.00 mL จะได้ pH} = 12.52$$

จากตัวอย่าง 5.4 ค่า pH ดังนี้

ปริมาตร HCl ที่เติม (mL)	pH
0.00	2.87
1.00	3.36
12.50	4.74
20.00	5.35
24.50	6.43
25.00	8.72
25.50	11.00
30.00	11.96
50.00	12.52

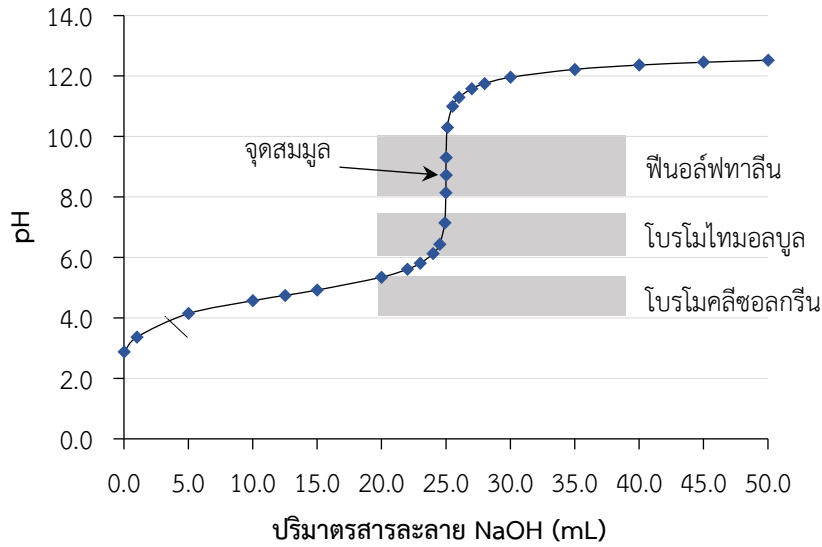


ภาพที่ 5.10 การสร้างกราฟการไทเทรตระหว่างกรดอ่อนกับเบสแก่

จากตัวอย่าง 5.4 เมื่อเขียนกราฟระหว่างค่า pH กับปริมาตรสารละลาย NaOH ที่เติมลงไป ในสารละลายจะได้กราฟการไทเทรต ดังภาพที่ 5.11 ลักษณะกราฟการไทเทรตระหว่างสารละลาย NaOH กับสารละลาย CH_3COOH เป็นตัวแทนลักษณะกราฟการไทเทรตระหว่างเบสอ่อนกับกรดแก่ ทั้งหมด ที่จุดเริ่มต้นก่อนการไทเทรตในสารละลายมีแต่สารละลาย CH_3COOH เพียงอย่างเดียว pH จึงน้อยกว่า 7.00 เมื่อเติมสารละลาย NaOH ลงในสารละลาย CH_3COOH อนุมูล OH^- จะทำปฏิกิริยากับ H^+ ทำให้ความเข้มข้นของ H^+ ลดลงเรื่อย ๆ ค่า pH จึงเพิ่มขึ้น ในช่วงนี้จะเกิดสารละลายบัฟเฟอร์ ขึ้น ค่า pH จะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ เมื่อเติม NaOH ลงไปเล็กน้อย จนถึงจุดสมมูลซึ่งค่า pH ของสารละลายจะไม่เท่ากับ 7.00 เนื่องจากเกลือที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ ทำให้ค่า pH ที่จุดสมมูลมากกว่า 7.00 และหลังจุดสมมูลสารละลายจะมีเพียง OH^- ที่เกินจุดสมมูล ค่า pH จึงมากกว่า 7.00

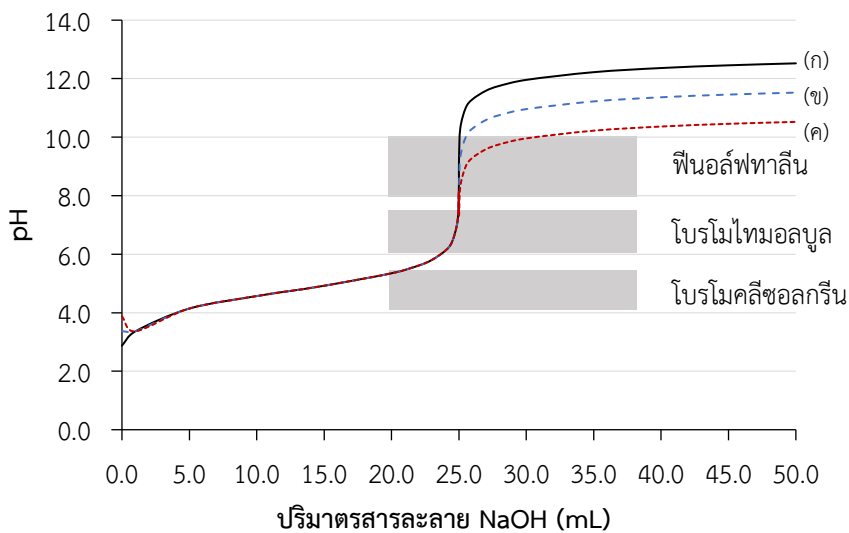
ตารางที่ 5.8 ค่า pH ของการไทเทรตสารละลาย CH_3COOH 0.100 mol/L ด้วยสารละลาย NaOH 0.100 mol/L

ปริมาตรสารละลาย NaOH (mL)	pH	ปริมาตรสารละลาย NaOH (mL)	pH
0.00	2.89	25.01	9.30
1.00	3.36	25.10	10.30
5.00	4.14	25.50	11.00
10.00	4.57	26.00	11.29
12.50	4.74	30.00	11.96
15.00	4.92	35.00	12.22
20.00	5.35	40.00	12.36
24.00	6.12	45.00	12.46
24.50	6.43	50.00	12.52
24.90	7.14		
24.99	8.14		
25.00	8.72		



ภาพที่ 5.11 กราฟการไทเทรตระหว่างกรดอ่อน (CH₃COOH 0.100 mol/L) กับเบสแก่ (NaOH 0.100 mol/L)

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารโดยเปรียบเทียบค่า pH ของการไทเทรตสารละลาย CH₃COOH และสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 0.100 mol/L, 0.0100 mol/L และ 0.0010 mol/L ซึ่งในการคำนวณค่า pH ในกรณีที่สารละลายเจือจางมาก ๆ ไม่อาจใช้วิธีประมาณค่าได้ จำเป็นต้องคำนวณเข้มข้นของ [H⁺] ด้วยการแก้สมการกำลังสองตั้งแต่จุดเริ่มต้นจนถึงช่วงหลังจุดสมมูลที่ห่างจากจุดสมมูลไม่มากนัก แต่เมื่อห่างจากจุดสมมูลไปมาก ๆ จะมีสารละลาย NaOH เกินมากจนไม่ต้องคำนึงถึง OH⁻ จากปฏิกิริยาการแยกสลายตัวของน้ำของเกลือ CH₃COONa จึงสามารถคำนวณค่า pH จากสารละลาย NaOH ที่เกินได้ ลักษณะกราฟแสดงดังภาพที่ 5.12



ภาพที่ 5.12 กราฟการไทเทรตระหว่างสารละลาย CH₃COOH กับสารละลาย NaOH ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ก) CH₃COOH 0.100 mol/L กับ NaOH 0.100 mol/L (ข) CH₃COOH 0.0100 mol/L กับ NaOH 0.0100 mol/L และ (ค) CH₃COOH 0.00100 mol/L กับ NaOH 0.00100 mol/L

สรุปท้ายบทเรียน

การไทเทรตปฏิกิริยากรด-เบสเป็นวิธีปริมาตรวิเคราะห์ที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาสะเทินระหว่างกรดกับเบส ที่จุดสมมูลของปฏิกิริยาจำนวนโมลของกรดและเบสจะทำปฏิกิริยาพอดีกัน การไทเทรตระหว่างกรด-เบส อาจแบ่งเป็นประเภทตามความแรงของกรดและเบสนั้น ๆ ได้แก่ การไทเทรตระหว่างกรดแก่-เบสแก่ กรดแก่-เบสอ่อน กรดอ่อน-เบสแก่ และกรดอ่อน-เบสอ่อน โดยประเภทของกรดและเบสจะมีผลต่อการเลือกใช้อินดิเคเตอร์กรด-เบสในการบอกจุดยุติ เนื่องจากความสามารถในการแตกตัวของกรดอ่อน-เบสอ่อน แต่ละชนิดแตกต่างกัน นอกจากนี้ปฏิกิริยาสะเทินบางประเภททำให้เกิดเกลือที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ โดยหลักในการคำนวณค่า pH แต่ละช่วงจะพิจารณาจากจำนวนโมลของตัวไทเทรตและตัวถูกไทเทรตที่เข้าทำปฏิกิริยากัน โดยจำแนกหลักการคำนวณเป็น 4 ช่วงคือ จุดเริ่มต้น ช่วงก่อนจุดสมมูล จุดสมมูล และช่วงหลังจุดสมมูล เมื่อนำค่า pH ที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเติมตัวไทเทรตปริมาตรต่าง ๆ ลงไปในสารละลายมาเขียนเป็นกราฟการไทเทรตกรด-เบส โดยกราฟการไทเทรตจะใช้เป็นแนวทางเพื่อศึกษาปฏิกิริยาการไทเทรตระหว่างกรด-เบสคู่่นั้นจะทำได้หรือไม่ โดยพิจารณาจากความชันที่จุดสมมูล และยังใช้เป็นส่วนหนึ่งในการเลือกอินดิเคเตอร์กรด-เบสที่เหมาะสมเพื่อใช้บอกจุดยุติได้อย่างถูกต้อง

กิจกรรม

ขั้นตอน	วิธีการ
แนะนำโจทย์ปัญหา (P)	แจกใบกิจกรรม 5.1 แจกกระดาษกราฟ
ไตร่ตรองทางแก้ไขเฉพาะตน (E)	แต่ละคนบอกวิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา (10 นาที)
ระดมสมองโดยกลุ่ม (T)	ให้รวมกลุ่ม มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่มระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการร่วมแสดงความคิดเห็น (10 นาที)
สื่อสารทางออก (C)	ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย (10 นาที)
ถอดรหัสปรับใช้ (D)	ผู้สอนสรุป อภิปรายสรุปความถูกต้องและความผิดพลาด โดยเพิ่มเติมประเด็นที่เกี่ยวข้องให้สมบูรณ์

แบบฝึกหัดท้ายบทเรียน

1. สารละลาย $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL ทำปฏิกิริยาสะเทินกับสารละลาย HCl 0.100 mol/L จงคำนวณปริมาตรของ HCl ที่ต้องใช้ทำปฏิกิริยาพอดีกัน
2. สารละลาย NaOH 0.100 mol/L ปริมาตร 28.60 mL ทำปฏิกิริยาสะเทินพอดีกับสารละลาย HCl ปริมาตร 30.00 mL จงคำนวณความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของสารละลาย HCl
3. สารละลายตัวอย่าง HCl ปริมาตร 50.00 mL เมื่อนำไปไทเทรตกับสารละลาย NaOH 0.100 mol พบว่าที่จุดยุติปริมาตรสารละลาย NaOH ที่ใช้ไปเท่ากับ 38.50 mL จงคำนวณความเข้มข้นของสารละลาย HCl
4. เพราะเหตุใดจุดสมมูลของการไทเทรตกรดแก่-เบสอ่อน และกรดอ่อน-เบสแก่จึงมีค่า pH ไม่เท่ากับ 7 และจะมีผลต่อการเลือกอินดิเคเตอร์อย่างไร
5. การไทเทรตระหว่างสารละลาย KOH กับสารละลาย HBr ควรเลือกใช้อินดิเคเตอร์ชนิดใด เพราะเหตุใด
6. เมื่อผสมสารละลาย NH_3 0.075 mol/L ปริมาตร 20.00 mL กับสารละลาย HCl 0.100 mol/L ปริมาตร 15.00 mL จงคำนวณค่า pH ของสารละลาย
7. ในการไทเทรตสารละลาย HCl 0.100 mol/L ปริมาตร 50.00 mL ด้วยสารละลาย NaOH 0.100 mol/L จงคำนวณค่า pH ของสารละลาย เมื่อเติมสารละลาย NaOH ปริมาตร 41.00 mL และ 60.00 mL

เอกสารอ้างอิง

- ชูติมา ศรีวิบูลย์. (2556). *เคมีวิเคราะห์ 1*. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ. 2563. *เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ*. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Acid-Base Titration*. (2009, February 24). Titrations.info. <http://www.titrations.info/acid-base-titration>
- Bell, R.P. (2020, Nov. 12). *Acid–base reaction*. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/acid-base-reaction>
- Burnett, J., & Burns, W.A. (2006). Using a spreadsheet to fit experimental pH titration data to a theoretical expression: Estimation of analyte concentration and K_a . *J. Chem. Edu.* 83(8), p. 1190.
- Chang, R., & Goldsby, K.A. (2016). *Chemistry* (12th ed.). McGraw-Hill Education.
- Christian, G.D., Dasgupta, P.K., & Schug, K.A. (2014). *Analytical Chemistry* (7th ed.). John Wiley & Sons.
- Clark, J. (2013, Nov.). *pH (titration) curves*. Chemguide. <https://www.chemguide.co.uk/physical/acidbaseeqia/phcurves.html>
- Gerard, J. (2018, May 18). *What is the titration curve?*. Sciencing. <https://sciencing.com/what-is-the-titration-curve-13712142.html>
- Ham, B.M., & Ma-Ham, A. (2016). *Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician's Toolkit*. John Wiley & Sons.
- Harris, D.C., & Lucy, C.A. (2020). *Quantitative Chemical Analysis* (10th ed.). W.H. Freeman and Company.
- Harvey, D. (2019). *Analytical Chemistry 2.1*. <https://chem.libretexts.org>
- Helmenstine, T. (2019, Jun. 26). *Titration curves of acids and bases*. ThoughtCo. <https://www.thoughtco.com/acids-and-bases-titration-curves-603656>
- Holler, J. (n.d.). *Using Excel to Fit a Titration Curve*. http://www.uky.edu/~holler/che226/titrations/titration_curve.html
- Kozak, J. & Townshend, A. (2019). Titrimetry; Overview. *Encyclopedia of Analytical Science*, 3rd ed., p. 111-120.
- Singh, S., et al., (2011). Preliminary pharmaceutical characterization of some flowers as natural indicator: Acid-base titration. *Pharmacognosy J.* 3(22). p. 39-43.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., & Crouch, S.R. (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (9th ed.). Brooks/Cole Publishing.

แผนการสอนสัปดาห์ที่ 10

บทเรียนที่ 5.2 การไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน

จำนวนชั่วโมง 3

จุดประสงค์การสอน (จุดประสงค์ทั่วไป)

1. เพื่อให้เข้าใจการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน

ผลการเรียนรู้ (จุดประสงค์เฉพาะ)

1. บอกกราฟการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน
2. บอกจุดยุติของการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน
3. อธิบายปัจจัยที่มีผลต่อกราฟการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน
4. บอกการประยุกต์ในงานด้านเคมีวิเคราะห์

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. การบรรยาย และอภิปราย
2. กิจกรรมกลุ่มในชั้นเรียน (Work@class)

สื่อการสอน/อุปกรณ์การสอน

1. หนังสือ เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ. สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2563.
2. เอกสาร powerpoint
3. http://web.rmutp.ac.th/woravith/?page_id=6385
4. <http://facebook.com/chemographics>
5. <http://slideshare.net/woravith>

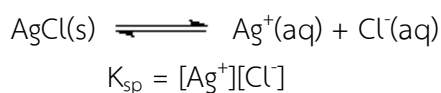
การวัดผล

1. ประเมินจากกิจกรรมในชั้นเรียน
2. ประเมินจากกิจกรรมแบบฝึกหัด หรืองานที่มอบหมาย
3. ประเมินจากการสรุปประเด็นสำคัญ หรือการนำเสนอผลของการสืบค้นที่ได้รับมอบหมาย
4. ประเมินจากการสอบย่อยรายหน่วยเรียน

บทเรียนที่ 5.2 การไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน

การไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน (precipitation titration) เป็นการวิเคราะห์โดยวิธีไทเทรตที่อาศัยหลักการเกิดเกลือที่ไม่ละลายน้ำ หรือละลายน้ำได้น้อยมาก ๆ โดยเป็นวิธีไทเทรตระหว่างสารละลายมาตรฐานกับอนุสารที่สนใจเกิดเป็นตะกอนที่ไม่ละลายน้ำ โดยการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอนที่นิยมใช้กันมากวิธีหนึ่งเกี่ยวกับตะกอนของซิลเวอร์ (Ag) ที่เกิดจากสารละลาย Ag^+ (นิยมใช้สารละลาย AgNO_3) ทำปฏิกิริยากับสารที่สนใจแล้วเกิดเป็นเกลือของซิลเวอร์ที่ละลายในน้ำได้น้อยมาก เรียกว่า วิธีอาร์เจนโตเมตรี (argentometry) วิธีนี้จะใช้สารละลาย Ag^+ เป็นสารละลายมาตรฐานเพื่อหาปริมาณของสารที่สนใจที่สามารถเกิดเป็นตะกอนที่ละลายน้ำได้น้อยมาก ๆ เช่น Cl^- , Br^- , I^- และ SCN^- เป็นต้น

ในการคำนวณการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอนต้องอาศัยหลักสมมูลการละลายของเกลือไอออน ที่เรียกว่า ค่าคงที่สมมูลการละลาย (K_{sp})



5.2.1 กราฟการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน

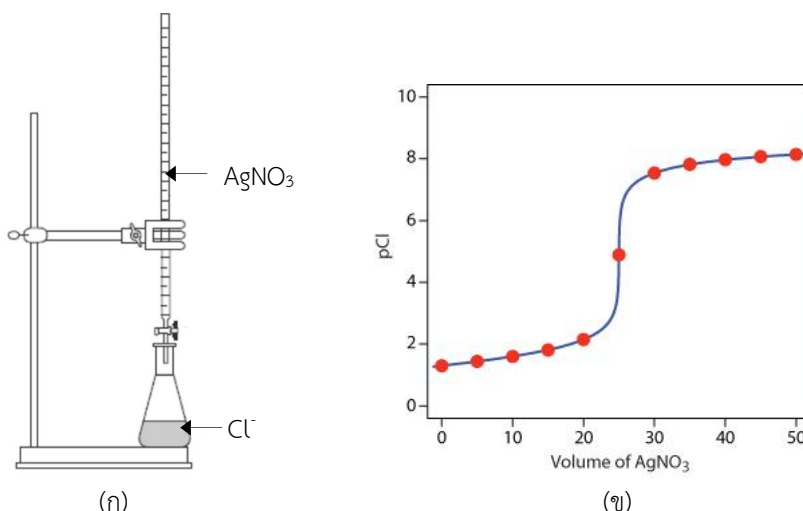
กราฟการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอนมีวิธีการสร้างแบบเดียวกับการไทเทรตปฏิกิริยากรด-เบส โดยให้ปริมาตรตัวไทเทรตเป็นแกน x และให้ p-ฟังก์ชันของ $[\text{Ag}^+]$ หรือ p-ฟังก์ชันของ [ไอออนแฮไลด์] เป็นแกน y

เนื่องจาก p-ฟังก์ชัน หมายถึง $-\log$ ดังนั้น

$$\text{p-ฟังก์ชันของ } [\text{Ag}^+] \text{ หมายถึง } -\log[\text{Ag}^+] = \text{pAg}$$

$$\text{p-ฟังก์ชันของ } [\text{X}] \text{ หมายถึง } -\log[\text{X}] = \text{pX}$$

ตัวอย่างเช่น การไทเทรตคลอไรด์ (Cl^-) ด้วยสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 ดังภาพที่ 5.13 เมื่อทราบค่า K_{sp} ของตะกอนที่เกิดขึ้นจะสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย Ag^+ และสารละลาย Cl^- ที่เปลี่ยนไปเมื่อเติมตัวไทเทรต (Ag^+) ได้ กราฟการไทเทรตระหว่างสารละลาย Cl^- กับสารละลาย Ag^+ จะเขียนได้โดยให้ pAg หรือ pCl เป็นแกน y และปริมาตรของสารละลาย AgNO_3 เป็นแกน x



ภาพที่ 5.13 การไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน (ก) การติดตั้ง และ (ข) กราฟการไทเทรต

แนวทางการคำนวณค่า pAg หรือ pX ของการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอนในแต่ละช่วงสรุปเป็นแนวทาง ดังตารางที่ 5.9

ตารางที่ 5.9 แนวทางการคำนวณการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน

ช่วงที่	ชื่อเรียกช่วง	คำอธิบาย
		$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$
1	จุดเริ่มต้น (initial point)	ช่วงที่ยังไม่มีการเติมตัวไทเทรตลงไป (ปริมาตรสารละลาย AgNO_3 เท่ากับ 0) - ค่า pCl คำนวณได้จากความเข้มข้นของสารละลาย Cl - ค่า pAg คำนวณไม่ได้
2	ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล (pre-equivalent point)	ช่วงเมื่อเริ่มเติมตัวไทเทรตลงไปแต่ยังไม่ถึงจุดสมมูล (mmol ของตัวไทเทรตที่เติมน้อยกว่า mmol ของตัวไทเทรตที่จุดสมมูล) ช่วงนี้เกิดตะกอน AgCl และมี Cl^- เหลือ - ค่า pCl คำนวณได้จากความเข้มข้นของ Cl^- ที่เหลือ - ค่า pAg คำนวณ $[\text{Ag}^+]$ ได้จากค่า K_{sp}
3	จุดสมมูล (equivalent point)	ช่วงที่จำนวนโมลของ Ag^+ ทำปฏิกิริยาพอดีกับ Cl^- ช่วงนี้เกิดตะกอนอย่างสมบูรณ์ - ค่า pCl และ pAg คำนวณได้จากค่า K_{sp}
4	ช่วงหลังจุดสมมูล (post-equivalent point)	ช่วงเมื่อเติมตัวไทเทรตลงไปเกินจุดสมมูล (mmol ตัวไทเทรตที่เติมมากกว่า mmol ตัวไทเทรตที่จุดสมมูล) ช่วงนี้มี Ag^+ เหลือ - ค่า pAg คำนวณได้จากความเข้มข้นของ Ag^+ ที่เหลือ - ค่า pCl คำนวณ $[\text{Cl}^-]$ ได้จากค่า K_{sp}

ตัวอย่างการคำนวณ pAg และ pCl ในแต่ละช่วงของการไทเทรต และคำอธิบายผลที่เกิดขึ้นในการไทเทรตแต่ละช่วง แสดงดังตัวอย่าง 5.5

ตัวอย่าง 5.5 จงแสดงการคำนวณ p-ฟังก์ชัน และแสดงแนวทางการสร้างกราฟการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน เมื่อใช้สารละลาย NaCl 0.0500 mol/L ปริมาตร 50.00 mL ไทเทรตด้วยสารละลาย AgNO_3 0.100 mol/L (กำหนด K_{sp} ของ $\text{AgCl}=1.8 \times 10^{-10}$)

วิธีคิด แนวคิดการสร้างกราฟการไทเทรตต้องคำนวณหา pAg และ pCl ของสารละลาย เมื่อเติมสารละลาย AgNO_3

คำนวณปริมาตรของตัวไทเทรตที่จุดสมมูล เนื่องจากอัตราส่วนจำนวนโมลระหว่าง Ag^+ ต่อ Cl^- เท่ากับ 1:1 ดังนั้น $\text{mmol Ag}^+ = \text{mmol Cl}^-$

$$M_{\text{Ag}^+} V_{\text{Ag}^+} = M_{\text{Cl}^-} V_{\text{Cl}^-}$$

$$V_{\text{Ag}^+} = \frac{M_{\text{Cl}^-} V_{\text{Cl}^-}}{M_{\text{Ag}^+}}$$

$$= \frac{(0.0500 \text{ mol/L})(50.00 \text{ mL})}{0.100 \text{ mol/L}} = 25.0 \text{ mL}$$

ดังนั้น ปริมาตรของสารละลาย AgNO_3 0.100 mol/L ที่จุดสมมูลเท่ากับ 25.0 mL เมื่อทำการไทเทรตสารละลาย AgNO_3 ที่มีปริมาตรน้อยกว่า 25.0 mL การคำนวณเป็นช่วงก่อนจุดสมมูล และสารละลาย AgNO_3 ที่มีปริมาตรมากกว่า 25.0 mL การคำนวณเป็นช่วงหลังจุดสมมูล ดังนั้น เราจึงกำหนดปริมาตรตัวไทเทรตเพื่อเป็นแนวทางการสร้างกราฟเป็นดังนี้ 0 mL, 1.00 mL, 12.50 mL, 20.00 mL, 24.50 mL, 25.00 mL, 25.50 mL, 30.00 mL, 50.00 mL ตามลำดับ

ก) เมื่อยังไม่เติม AgNO_3 ลงไป ในสารละลายจะมีแต่ NaCl เข้มข้น 0.0500 mol/L ดังนั้น

$$[\text{Cl}^-] = 0.0500 \text{ mol/L}$$

$$\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-]$$

$$= -\log(0.0500) = 1.301$$

ดังนั้น $\text{pCl} = 1.301$ ส่วน pAg หาไม่ได้ เนื่องจาก $[\text{Ag}^+] = 0$

ข) เติมสารละลาย AgNO_3 0.100 mol/L ปริมาตร 1.00 mL (ช่วงก่อนจุดสมมูล)

$$\text{mmol Ag}^+ = (0.100 \text{ mol/L})(1.00 \text{ mL}) = 0.100 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Cl}^- = (0.0500 \text{ mol/L})(50.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

ช่วงก่อนจุดสมมูล จะเกิดตะกอน AgCl และมี Cl^- เหลือในระบบ แต่ในระบบแท้จริง ความเข้มข้นของ Cl^- ทั้งหมดในสารละลายจะต้องเท่ากับความเข้มข้นของ Cl^- ที่เหลือจากที่ทำปฏิกิริยากับสารละลาย Ag^+ ไป รวมกับความเข้มข้นของสารละลาย Cl^- ที่เกิดจากการแตกตัวของตะกอน AgCl ดังนี้

$$\text{mmol Cl}^- (\text{ทั้งหมด}) = \text{mmol Cl}^- (\text{ที่เหลือ}) + \text{mmol Cl}^- (\text{ที่แตกตัวของ AgCl}) \approx \text{mmol Cl}^- (\text{ที่เหลือ})$$

แต่เนื่องจาก AgCl เป็นเกลือที่ละลายน้ำได้น้อยมาก ๆ ดังนั้น ความเข้มข้นของ Cl^- ที่เกิดจากการแตกตัวของตะกอน AgCl มีค่าน้อยมาก ๆ จึงอาจตัดทิ้ง ไม่นำมาคำนวณ ดังนี้

$$\text{mmol Cl}^- (\text{ที่เหลือ}) = \text{mmol Cl}^- (\text{เริ่มต้น}) - \text{mmol Ag}^+ (\text{ที่เติม})$$

$$= (0.0500 \text{ mol/L} \times 50.00 \text{ mL}) - (0.100 \text{ mol/L} \times 1.00 \text{ mL})$$

$$= 2.40 \text{ mmol}$$

ดังนั้น $\text{mmol Cl}^- (\text{ทั้งหมด}) = 2.40 \text{ mmol}$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{ที่เหลือ}} = \frac{2.40 \text{ mmol}}{(50.00 \text{ mL} + 1.00 \text{ mL})} = 4.71 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pCl} = -\log(4.71 \times 10^{-2}) = 1.327$$

เมื่อ $[\text{Cl}^-]_{\text{ที่เหลือ}}$ เท่ากับ $4.71 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ สามารถคำนวณ $[\text{Ag}^+]$ จากสมการ K_{sp} ของ AgCl

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{4.71 \times 10^{-2}} = 3.83 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{pAg} = -\log(3.83 \times 10^{-9})$$

$$\text{pAg} = 8.143$$

ค) เติมสารละลาย AgNO_3 0.100 mol/L ปริมาตร 12.50 mL, 20.00 mL, 24.50 mL (ช่วงก่อนจุดสมมูล) วิธีคำนวณเหมือนกับ ข

ปริมาตร 12.50 mL จะได้ $\text{pCl} = 1.699$ และ $\text{pAg} = 8.046$

ปริมาตร 20.00 mL จะได้ $\text{pCl} = 2.146$ และ $\text{pAg} = 7.599$

ปริมาตร 24.50 mL จะได้ $\text{pCl} = 3.173$ และ $\text{pAg} = 6.572$

ง) เติมสารละลาย AgNO_3 0.100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL (จุดสมมูล)

$$\text{mmol Ag}^+ = (0.100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Cl}^- = (0.0500 \text{ mol/L})(50.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

จุดนี้เป็นจุดสมมูล AgNO_3 จะทำปฏิกิริยากับ NaCl ได้หมดพอดี เกิดตะกอน AgCl อย่างสมบูรณ์ ความเข้มข้นของ Ag^+ หาจากค่า K_{sp} ของตะกอน AgCl ซึ่งที่จุดสมมูล สารละลายจะมี $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$



$$\text{ที่จุดสมมูล } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-5}$$

$$\text{pAg} = -\log(1.3 \times 10^{-5}) = 4.89$$

$$\text{pCl} = \text{pAg} = 4.89$$

จ) เติมสารละลาย AgNO_3 0.100 mol/L ปริมาตร 25.50 mL (ช่วงหลังจุดสมมูล)

$$\text{mmol Ag}^+ = (0.100 \text{ mol/L})(25.50 \text{ mL}) = 2.55 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Cl}^- = (0.0500 \text{ mol/L})(50.00 \text{ mL}) = 2.50 \text{ mmol}$$

ช่วงนี้เป็นช่วงหลังจุดสมมูล เนื่องจากจำนวนโมลของ Ag^+ ที่เติมลงไปมีมากกว่า Cl^- ดังนั้นความเข้มข้นของ Ag^+ ในสารละลายจะเท่ากับความเข้มข้นของ Ag^+ ที่เหลือจากปฏิกิริยา รวมกับความเข้มข้นของ Ag^+ ที่ได้จากการแตกตัวของ AgCl ดังนี้

$$\text{mmol Ag}^+_{\text{(ทั้งหมด)}} = \text{mmol Ag}^+_{\text{(ที่เหลือ)}} + \text{mmol Ag}^+_{\text{(ที่แตกตัวของ AgCl)}} \approx \text{mmol Ag}^+_{\text{(ที่เหลือ)}}$$

แต่เนื่องจาก AgCl เป็นเกลือที่ละลายน้ำได้น้อยมาก ๆ ดังนั้น ความเข้มข้นของ Cl^- ที่เกิดจากการแตกตัวของตะกอน AgCl มีค่าน้อยมาก ๆ จึงอาจตัดทิ้ง ไม่นำมาคำนวณ ดังนั้น

$$\text{mmol Ag}^+_{\text{(ที่เหลือ)}} = \text{mmol Ag}^+ - \text{mmol Cl}^-$$

$$\begin{aligned} \text{mmol Ag}^+_{\text{(ที่เหลือ)}} &= (0.100 \text{ mol/L} \times 25.50 \text{ mL}) - (0.0500 \text{ mol/L} \times 50.00 \text{ mL}) \\ &= 0.050 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{ที่เหลือ}} = \frac{0.0500 \text{ mmol}}{(50.00 \text{ mL} + 25.50 \text{ mL})} = 6.22 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pAg} = -\log(6.22 \times 10^{-4}) = 3.179$$

คำนวณ $[\text{Cl}^-]$ จากสมการ K_{sp} ของ AgCl

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{6.22 \times 10^{-4}} = 2.72 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pCl} = -\log(2.72 \times 10^{-7})$$

$$\text{pCl} = 6.566$$

ฉ) เติมสารละลาย AgNO_3 0.100 mol/L ปริมาตร 30.00 mL และ 50.00 mL (ช่วงหลังจุดสมมูล) วิธีคำนวณเหมือนกับ จ

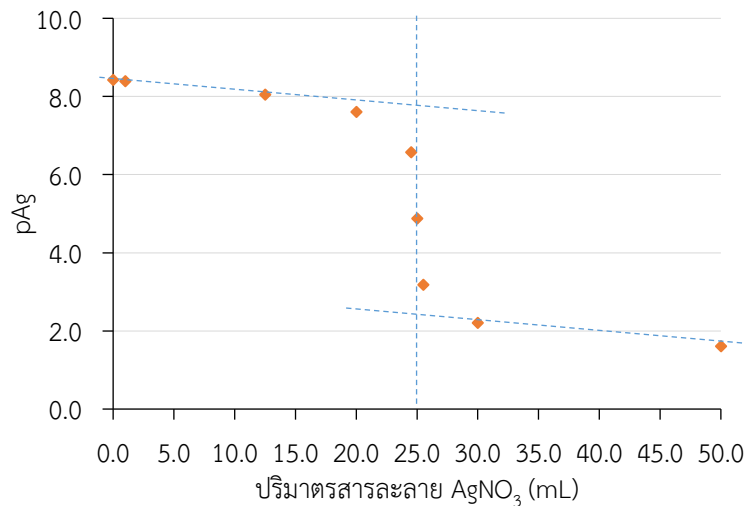
$$\text{ปริมาตร 30.00 mL จะได้ } \text{pCl} = 7.541 \text{ และ } \text{pAg} = 2.204$$

$$\text{ปริมาตร 50.00 mL จะได้ } \text{pCl} = 8.143 \text{ และ } \text{pAg} = 1.602$$

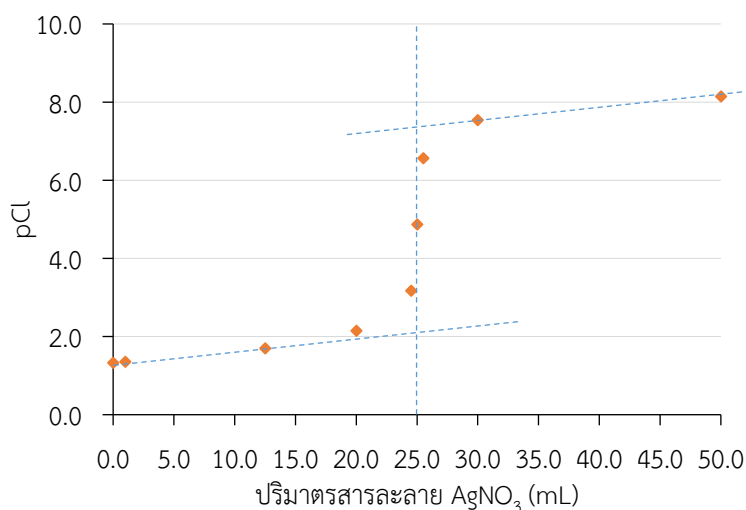
จากตัวอย่าง 5.5 ค่า pAg และ pCl ได้ดังนี้

ปริมาตร AgNO_3 ที่เติม (mL)	pAg	pCl
0.00	8.417	1.327
1.00	8.390	1.354
12.50	8.046	1.699
20.00	7.599	2.146
24.50	6.572	3.173
25.00	4.872	4.872
25.50	3.179	6.566
30.00	2.204	7.541
50.00	1.602	8.143

แนวทางการสร้างกราฟการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอนระหว่างสารละลาย NaCl กับสารละลาย AgNO_3 แสดงดังภาพที่ 5.14 และ 5.15



ภาพที่ 5.14 การสร้างกราฟการไทเทรต (pAg) สารละลาย NaCl ด้วยสารละลาย AgNO_3

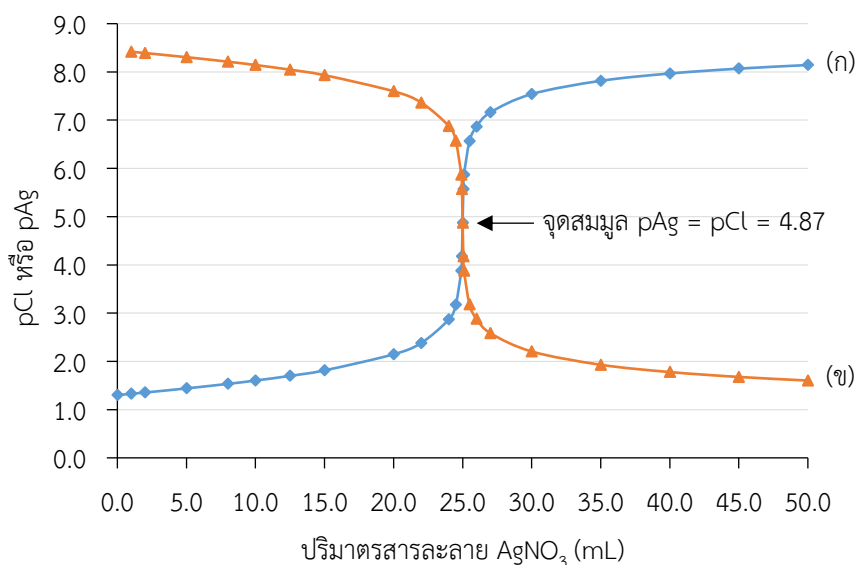


ภาพที่ 5.15 การสร้างกราฟการไทเทรต (pCl) สารละลาย NaCl ด้วยสารละลาย AgNO_3

จากตัวอย่าง 5.5 การคำนวณค่า pAg หรือ pCl ของสารละลายเมื่อเติมสารละลาย AgNO_3 0.100 mol/L ที่ปริมาตรแตกต่างกัน แสดงดังตารางที่ 5.10 เมื่อสร้างกราฟการไทเทรตระหว่างค่า pAg หรือ pCl กับปริมาตรของสารละลาย AgNO_3 ที่เติมลงไปในการละลายจะได้กราฟการไทเทรต ดังภาพที่ 5.16

ตารางที่ 5.10 ค่า pAg หรือ pCl ของการไทเทรตสารละลาย NaCl 0.00500 mol/L ปริมาตร 50.00 mL ด้วยสารละลาย AgNO_3 0.100 mol/L

ปริมาตร AgNO_3 (mL)	pAg	pCl	ปริมาตร AgNO_3 (mL)	pAg	pCl
0.00	-	1.301	25.05	4.176	5.568
1.00	8.417	1.327	25.10	3.876	5.697
5.00	8.305	1.439	25.50	3.179	6.566
10.00	8.143	1.602	26.00	2.881	6.864
12.50	8.046	1.699	28.00	2.585	7.159
15.00	7.932	1.813	30.00	2.204	7.541
20.00	7.599	2.146	35.00	1.929	7.815
24.00	6.874	2.869	40.00	1.778	7.967
24.50	6.572	3.173	45.00	1.667	8.068
24.90	5.870	3.874	50.00	1.602	8.143
24.95	5.569	4.176			
25.00	4.870	4.870			



ภาพที่ 5.16 กราฟการไทเทรตสารละลาย NaCl 0.00500 mol/L ปริมาตร 50.00 mL ด้วยสารละลาย AgNO_3 0.100 mol/L (ก) pCl กับปริมาตรสารละลาย AgNO_3 และ (ข) pAg กับปริมาตรสารละลาย AgNO_3

จากกราฟการไทเทรต (ภาพที่ 5.16) เมื่อเริ่มไทเทรตด้วย AgNO_3 ปริมาณ Cl^- จะค่อยๆ ลดลง (pCl เพิ่มขึ้น) และที่จุดสมมูลจะเกิดตะกอน AgCl อย่างสมบูรณ์ โดยที่เกลือ AgCl ละลายน้ำได้น้อยมาก ดังนั้น Cl^- คำนวณได้จาก K_{sp}

5.2.2 จุดยุติของการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน

โดยทั่วไปการบอกจุดยุติของการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอนแบ่งออกเป็น 2 วิธีคือ การบอกจุดยุติด้วยอินดิเคเตอร์ และการบอกจุดยุติด้วยเครื่องมือวัดทางไฟฟ้า แต่เนื่องจากวิธีการบอกจุดยุติของการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอนจะค่อนข้างยุ่งยากกว่าการไทเทรตประเภทอื่น ๆ เนื่องจากตะกอนมักเป็นสีขาว จึงไม่สามารถสังเกตได้อย่างชัดเจน และการเลือกอินดิเคเตอร์ที่ทำให้ตะกอนเปลี่ยนสีทำได้ยาก การบอกจุดยุติด้วยอินดิเคเตอร์ซึ่งมีวิธีที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ 3 วิธี ดังตารางที่ 5.11

ตารางที่ 5.11 การไทเทรตการเกิดตะกอนโดยการบอกจุดยุติด้วยอินดิเคเตอร์

วิธี	ประเภท	สารที่สนใจ	ตัวไทเทรต	อินดิเคเตอร์	จุดยุติ
วิธีของไมร์	การไทเทรตโดยตรง	Cl ⁻ , Br ⁻	AgNO ₃	K ₂ CrO ₄	ตะกอนสีแดงเข้ม Ag ₂ CrO ₄
วิธีของโวลฮาร์ด	การไทเทรตโดยตรง	Ag ⁺ , Hg ²⁺	SCN ⁻	Fe ³⁺	สารละลายสีแดงเข้ม Fe(SCN) ²⁺
	การไทเทรตย้อนกลับ	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	SCN ⁻	Fe ³⁺	สารละลายสีแดงเข้ม Fe(SCN) ²⁺
วิธีของแฟเจนส์	การไทเทรตตรง	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	AgNO ₃	ฟลูออเรสซิน	ตะกอนสีม่วงอมชมพู

1) วิธีของไมร์ (Mohr's method)

ไมร์ (Karl Friedrich Mohr, ค.ศ.1855) นักเคมีชาวเยอรมัน เสนอวิธีการไทเทรตโดยอาศัยอินดิเคเตอร์ที่สามารถเกิดตะกอนที่มีสีกับตัวไทเทรตได้ และตะกอนที่เกิดขึ้นมีสีที่แตกต่างจากตะกอนของสารที่สนใจ เช่น การไทเทรตคลอไรด์ (Cl⁻) โดยใช้สารละลายมาตรฐาน AgNO₃ เป็นตัวไทเทรต โดยมีโพแทสเซียมโครเมต (K₂CrO₄) เป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งมีสีเหลือง เมื่อเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Ag⁺ กับ Cl⁻ และ/หรือ Br⁻ จนถึงจุดสมมูลแล้ว ปริมาณตัวไทเทรต Ag⁺ ที่มากเกินไปเพียงเล็กน้อยจะทำให้ปฏิกิริยากับ CrO₄²⁻ ทันที ทำให้เกิดตะกอนสีแดงเข้ม (reddish-brown) ของ Ag₂CrO₄ ซึ่งเป็นจุดยุติของการไทเทรต ดังภาพที่ 5.17

ตัวไทเทรต : AgNO₃
เริ่มไทเทรต

$$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$$

ตะกอนสีขาว

จุดสมมูล
mmol Ag⁺ = mmol Cl⁻
Cl⁻ ตกตะกอนอย่างสมบูรณ์ทั้งหมด

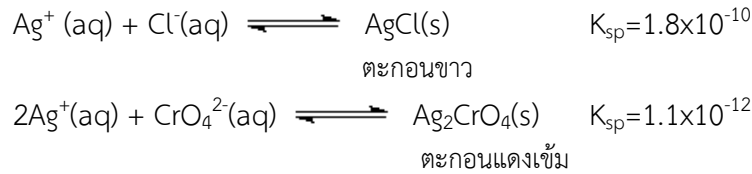
$$2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$$

ตะกอนสีแดงเข้ม

สารที่สนใจ : Cl⁻
อินดิเคเตอร์ : K₂CrO₄

ภาพที่ 5.17 แนวคิดการไทเทรตวิธีของไมร์

ตะกอนสีแดงเข้มของ Ag_2CrO_4 จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อไอออนคลอไรด์ในสารละลายตกตะกอนเป็น AgCl อย่างสมบูรณ์จนหมดก่อน และเมื่อหยดสารละลาย AgNO_3 ลงไปอีกเล็กน้อย จะเริ่มเกิดตะกอนสีแดงเข้มของ Ag_2CrO_4 ทันที เนื่องจาก Ag_2CrO_4 มีสภาพละลายได้มากกว่า AgCl ประมาณ 5 เท่า (ค่าสภาพละลายได้เป็นโมลาร์ของ Ag_2CrO_4 เท่ากับ 6.5×10^{-5} mol/L ส่วน AgCl เท่ากับ 1.3×10^{-5} mol/L) ดังปฏิกิริยา



2) วิธีของโวลฮาร์ด (Volhard's method)

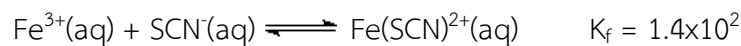
โวลฮาร์ด (Jacob Volhard, ค.ศ.1874) นักเคมีชาวเยอรมัน เสนอวิธีการไทเทรตโดยอาศัยอินดิเคเตอร์ที่สามารถเกิดไอออนเชิงซ้อนที่มีสีกับตัวไทเทรต วิธีนี้สามารถทำได้ทั้งการไทเทรตโดยตรงหรือการไทเทรตย้อนกลับ โดยใช้สารละลายมาตรฐานไทโอไซยาเนต (SCN^-) เป็นตัวไทเทรตเข้าทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างที่มีไอออนที่สามารถเกิดตะกอนกับ SCN^- ได้ โดยใช้ Fe^{3+} เป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติจะเกิดสารละลายสีแดงเข้มของไอออนเชิงซ้อนเหล็กไทโอไซยาเนต ($\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$)

1) การไทเทรตโดยตรง นิยมใช้หาปริมาณ Ag^+ และ Hg_2^{2+} ในสารละลายกรด โดยไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน SCN^- และใช้ Fe^{3+} เป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติ SCN^- ที่มากเกินไปพอจะเข้าทำปฏิกิริยากับ Fe^{3+} ได้สารละลายสีแดงเข้มของไอออนเชิงซ้อน $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ซึ่งสามารถละลายได้ในสารละลาย

ปฏิกิริยาของการไทเทรต :



ปฏิกิริยาของอินดิเคเตอร์ :

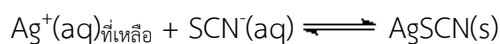


2) การไทเทรตย้อนกลับ เป็นวิธีที่นิยมในการวิเคราะห์หาปริมาณ Cl^- , Br^- และ ไอโอดีน (I^-) ที่สามารถตกตะกอนอย่างสมบูรณ์ วิธีนี้เป็นการเติมสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 ในปริมาณที่มากเกินไปลงในสารละลายกรดของแอนไอออน และใช้ Fe^{3+} เป็นอินดิเคเตอร์ ขณะเติมสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 มากเกินไป Ag^+ เข้าทำปฏิกิริยากับแอนไอออน เกิดเป็นตะกอนซิลเวอร์แฮไลด์ (silver halide) เมื่อปฏิกิริยาสมบูรณ์แล้วไทเทรตย้อนกลับเพื่อหาปริมาณสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 ที่เหลือด้วยสารละลายมาตรฐาน SCN^- เกิดตะกอนสีขาวของ AgSCN ที่จุดยุติ SCN^- ที่มากเกินไปเพียงเล็กน้อยจะเข้าทำปฏิกิริยากับ Fe^{3+} ที่ใช้ทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ทำให้เกิดสารเชิงซ้อนของ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ที่มีสีแดงเข้มและสามารถละลายในสารละลายได้

ปฏิกิริยาขณะเติมสารละลายมาตรฐาน AgNO_3



ปฏิกิริยาการไทเทรตย้อนกลับ Ag^+ ที่เหลือด้วยสารละลายมาตรฐาน SCN^- โดยใช้ Fe^{3+} เป็นอินดิเคเตอร์



ตะกอนขาว

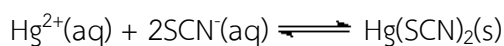
ปฏิกิริยาที่จุดยุติ SCN^- ที่เกินเกิดสารเชิงซ้อน $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ซึ่งมีสีแดงเข้ม

สารละลายสีแดงเข้ม

วิธีของโวลฮาร์ด เป็นวิธีหนึ่งที่ยิยมใช้ในการวิเคราะห์ทั้งแคตไอออนและแอนไอออน เนื่องจากเป็นวิธีที่เห็นจุดยุติได้ชัดเจนมากและมีข้อดีดังนี้

1) ทำการไทเทรตในสารละลายที่มีสภาพเป็นกรดไนตริกได้ดี ในขณะที่วิธีวิเคราะห์อื่น ๆ ที่มีไอออนซิลเวอร์เข้ามามีส่วนเกี่ยวข้องในปฏิกิริยาการไทเทรต (AgNO_3 ทำหน้าที่เป็นตัวไทเทรต) จะต้องทำในสารละลายที่มีสภาพเป็นกลาง ซึ่งข้อดีของการใช้กรดไนตริก คือช่วยป้องกันไม่ให้ Fe^{3+} เกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำไปเป็นเกลือเบสที่ไม่ละลายน้ำ

2) ไม่มีผลรบกวนจากไอออนโลหะโดยส่วนใหญ่ ยกเว้น Hg^{2+} เนื่องจาก Hg^{2+} สามารถเกิดปฏิกิริยากับ SCN^- ดังนี้



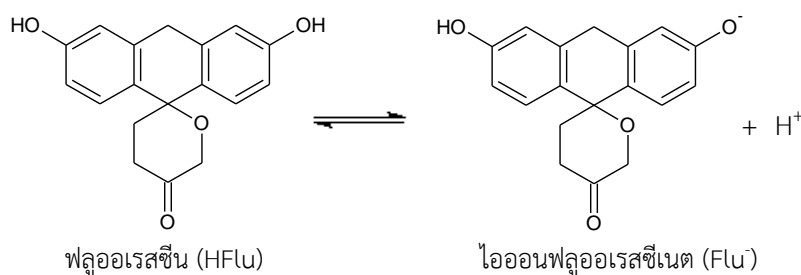
$\text{Hg}(\text{SCN})_2$ เป็นเกลือที่แตกตัวเป็นไอออนได้น้อย ดังนั้น Hg^{2+} จึงเป็นตัวกั้นไม่ให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนซึ่งเป็นสารละลายสีแดงเข้มของ FeSCN^{2+}

3) แอนไอออนที่เกิดเกลือกับไอออนซิลเวอร์ที่ไม่ละลายในน้ำ เช่น ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) และคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) จะละลายได้ดีในกรดไนตริกและจะไม่รบกวนการวิเคราะห์

3) วิธีของแฟจันส์ (Fajans' method)

แฟจันส์ (Kasimir Fajan, ค.ศ.1920) เสนอวิธีการไทเทรตการตกตะกอนโดยใช้อินดิเคเตอร์ที่สามารถดูดซับ หรือเรียกว่า วิธีดูดซับอินดิเคเตอร์ (adsorption indicator method) ที่จุดยุติตะกอนที่เกิดขึ้นจะดูดซับเอาอินดิเคเตอร์ไว้ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของตะกอน เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอินดิเคเตอร์ทำให้เปลี่ยนจากสีหนึ่งไปเป็นอีกสีหนึ่ง เช่น ฟลูออเรสซิน (fluorescein) ไดคลอโรฟลูออเรสซิน (dichlorofluorescein) อีโอซิน (Eosin-Y) เป็นต้น

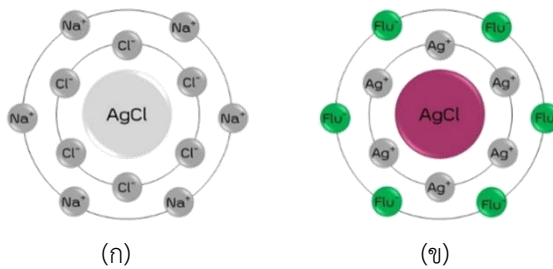
ตัวอย่างการหาปริมาณคลอไรด์โดยไทเทรตกับสารละลาย AgNO_3 โดยใช้ฟลูออเรสซินเป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งฟลูออเรสซินเป็นกรดอ่อน ในสารละลายในน้ำจะแตกตัวให้ H^+ และไอออนฟลูออเรสซีเนต (fluoresceinate; Flu⁻) ที่มีสีเขียวปนเหลืองในสารละลาย



วิธีของแฟจันส์เป็นการไทเทรต Cl^- ด้วยสารละลาย Ag^+ โดยมีไดคลอโรฟลูออเรสซิน (เป็นสีส้มประจุลบ) เป็นอินดิเคเตอร์ ก่อนจุดยุติ พื้นผิวของตะกอน AgCl ที่เกิดขึ้นจะมีประจุเป็นลบ

เนื่องจากการดูดซับ Cl^- ไว้ที่ผิวจำนวนมาก เรียกชั้นนี้ว่าชั้นปฐมภูมิ (primary layer) ซึ่งสถานะนี้ ไดคลอโรฟลูออเรสเซินกับตะกอน AgCl จะเกิดแรงผลักกัน (มีประจุลบเหมือนกัน) ทำให้สังเกตสีของไดคลอโรฟลูออเรสเซินเป็นสีเขียวปนเหลือง (greenish-yellow) ในสารละลาย เมื่อถึงจุดยุติผิวตะกอน AgCl จะมีประจุเป็นบวก เนื่องจาก Ag^+ มาล้อมรอบ เรียกว่า ชั้นทุติยภูมิ (counter ion) ดังนั้นในช่วงนี้ไดคลอโรฟลูออเรสเซินจึงถูกดูดซับบนผิวของตะกอน AgCl ซึ่งจะสังเกตเห็นสีชมพูอย่างชัดเจน

ช่วงก่อนจุดสมมูล ในสารละลายจะมีไอออนคลอไรด์ที่มากเกินไป ดังภาพที่ 5.18(ก) ตะกอน AgCl ที่เกิดขึ้นใหม่ซึ่งมีขนาดเล็กแต่มีพื้นผิวมากจะดูดซับเอาไอออนคลอไรด์ ในสารละลายมาไว้ที่พื้นผิวของตะกอนเป็นชั้นปฐมภูมิ ทำให้อนุภาคของตะกอนมีสภาพประจุลบ และส่งผลให้ผลักไอออนฟลูออเรสเซินที่มีประจุบออก ขณะเดียวกันอนุภาคของตะกอนที่มีสภาพประจุลบจะดึงแคตไอออนให้เข้ามาอยู่ใกล้เป็นชั้นทุติยภูมิ เรียกไอออนที่เข้ามาอยู่ใกล้ชั้นนี้ว่า เคา์เตอร์ไอออน ซึ่งในช่วงนี้จะเห็นตะกอนสีขาวของ AgCl ในสารละลาย และเมื่อไทเทรตจนถึงจุดสมมูล คลอไรด์ จึงหมดไปจากสารละลาย หลังจากนั้นเมื่อเติม Ag^+ ที่มากเกินไปเพียงเล็กน้อย (หลังจุดสมมูล) Ag^+ จะถูกดูดซับบนพื้นผิวของอนุภาคตะกอนเป็นชั้นปฐมภูมิแทนไอออนคลอไรด์ ทำให้อนุภาคของตะกอนมีสภาพประจุบวก ในขณะที่เองจึงดึงเอาไอออนฟลูออเรสเซินที่มีประจุลบเข้ามาใกล้เป็นคา์เตอร์ไอออนอยู่ในชั้นทุติยภูมิ ดังภาพที่ 5.18(ข) ทำให้เกิดสีม่วงอมชมพูของซิลเวอร์ฟลูออเรสเซิน (silver fluoresceinate, AgFlu) บนพื้นผิวของตะกอน (วรวิทย์ จันทรสุวรรณ, 2563)



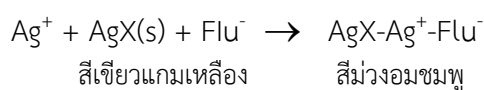
ภาพที่ 5.18 แสดงการดูดซับที่ผิวตะกอน (ก) ก่อนจุดสมมูล และ (ข) หลังจุดสมมูล. ที่มาจาก เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ (หน้า 263) โดย วรวิทย์ จันทรสุวรรณ, 2563, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

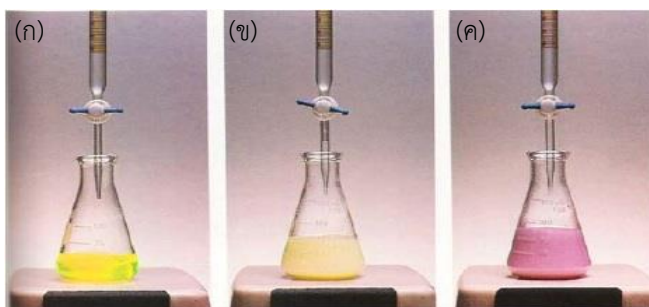
ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการไทเทรตหาปริมาณ X^- (เมื่อ $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) ด้วยสารละลาย AgNO_3 ที่มีฟลูออเรสเซินเป็นอินดิเคเตอร์

ปฏิกิริยาการไทเทรต



ปฏิกิริยาที่จุดยุติ



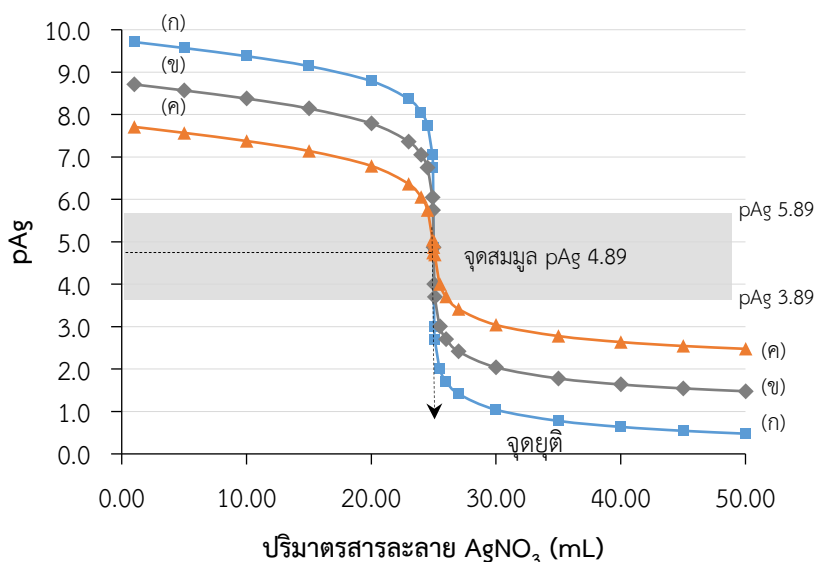


ภาพที่ 5.19 การไทเทรตคลอไรด์โดยวิธีของแฟจเนสส์ (ก) ก่อนไทเทรต (ข) ก่อนถึงจุดยุติ และ (ค) หลังจุดยุติ

5.2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อกราฟการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน

1) ความเข้มข้นของสารละลาย

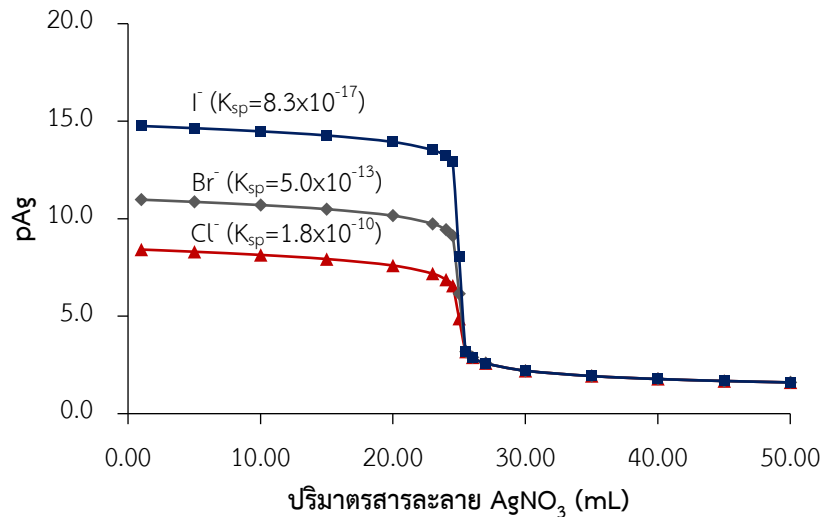
การไทเทรตสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงเมื่อนำมาไทเทรต บริเวณใกล้จุดสมมูลที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างฉับพลันจะมีช่วงกว้าง จะทำให้หาจุดยุติทำได้ง่าย เช่น การไทเทรตสารละลาย Cl^- ด้วยสารละลาย AgNO_3 ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน เมื่อนำค่า pAg และปริมาตรของสารละลาย AgNO_3 มาเขียนกราฟจะได้กราฟการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอนที่มีลักษณะดังภาพที่ 5.20 จะเห็นได้ว่าความชันของกราฟการไทเทรตที่จุดสมมูล (pAg 4.89) จะเปลี่ยนแปลงอย่างฉับพลันในบริเวณใกล้จุดสมมูลและจะเห็นการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนมาก ถ้าความเข้มข้นของสารที่ทำปฏิกิริยากันมีความเข้มข้นมากขึ้น เส้นกราฟ (ก) ซึ่งความเข้มข้นของสารที่ทำปฏิกิริยากันมากกว่าเส้นกราฟ (ข) และเส้นกราฟ (ค) อยู่ 10 และ 100 เท่า ตามลำดับ เส้นกราฟ (ก) จะมีช่วงกว้างกว่าซึ่งสามารถหาจุดยุติได้ง่ายกว่า



ภาพที่ 5.20 กราฟการไทเทรตระหว่างสารละลาย NaCl กับสารละลาย AgNO_3 ที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน (ก) สารละลาย NaCl 1.00 mol/L ด้วยสารละลาย AgNO_3 1.00 mol/L (ข) สารละลาย NaCl 0.100 mol/L ด้วยสารละลาย AgNO_3 0.100 mol/L และ (ค) สารละลาย NaCl 0.0100 mol/L ด้วยสารละลาย AgNO_3 0.0100 mol/L

2) การละลายของตะกอนที่เกิดขึ้นจากการไทเทรต

ตะกอนที่มีค่า K_{sp} มาก จะทำให้ตะกอนมีโอกาสละลายในสารละลายได้สูงขึ้น ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ไม่สมบูรณ์ กราฟการไทเทรตจะมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg อย่างเฉียบพลัน แคบกว่าตะกอนที่มีค่า K_{sp} ต่ำ ดังภาพที่ 5.21 เช่น กราฟเปรียบเทียบการไทเทรตสารละลาย Cl^- , Br^- และ I^- ที่มีความเข้มข้นเท่ากันด้วยสารละลายมาตรฐาน $AgNO_3$ จะให้ตะกอนเป็น $AgCl$, $AgBr$ และ AgI ซึ่งมีค่า K_{sp} ต่างกัน AgI จะมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg กว้างที่สุดเพราะมีค่า K_{sp} ต่ำกว่า $AgCl$ และ $AgBr$



ภาพที่ 5.21 กราฟการไทเทรตสารละลาย X (เมื่อ X = Cl^- , Br^- , I^-) เติม 0.0500 mol/L ปริมาตร 50.00 mL ด้วยสารละลาย $AgNO_3$ 0.100 mol/L

5.2.4 การประยุกต์ในงานด้านเคมีวิเคราะห์

การวิเคราะห์โดยวิธีการไทเทรตแบบการเกิดตะกอนสามารถนำมาใช้หาปริมาณไอออนแฮไลด์ (Cl^- , Br^- , I^-) และแอนไอออนบางชนิดได้ดังแสดงในตารางที่ 5.12

ตารางที่ 5.12 การประยุกต์การไทเทรตแบบการเกิดตะกอน

สารถูกไทเทรต	ตัวไทเทรต	จุดยุติโดยวิธี	วิธีการไทเทรต
อาร์เซเนต (AsO_4^{3-})	$AgNO_3$, KSCN	โวลฮาร์ด	การไทเทรตย้อนกลับ
โบรมไนด์ (Br^-)	$AgNO_3$	เมอร์/แพแจนส์	การไทเทรตโดยตรง
	$AgNO_3$, KSCN	โวลฮาร์ด	การไทเทรตย้อนกลับ
คลอไรด์ (Cl^-)	$AgNO_3$	เมอร์/แพแจนส์	การไทเทรตโดยตรง
	$AgNO_3$, KSCN	โวลฮาร์ด ⁽ⁿ⁾	การไทเทรตย้อนกลับ
คาร์บอเนต (CO_3^{2-})	$AgNO_3$, KSCN	โวลฮาร์ด ⁽ⁿ⁾	การไทเทรตย้อนกลับ
ไดโครเมต ($C_2O_4^{2-}$)	$AgNO_3$, KSCN	โวลฮาร์ด ⁽ⁿ⁾	การไทเทรตย้อนกลับ
โครเมต (CrO_4^{2-})	$AgNO_3$, KSCN	โวลฮาร์ด ⁽ⁿ⁾	การไทเทรตย้อนกลับ
ไอโอไดด์ (I^-)	$AgNO_3$	แพแจนส์	การไทเทรตโดยตรง
	$AgNO_3$, KSCN	โวลฮาร์ด	การไทเทรตย้อนกลับ
ฟอสเฟต (PO_4^{3-})	$AgNO_3$, KSCN	โวลฮาร์ด ⁽ⁿ⁾	การไทเทรตย้อนกลับ
ซัลไฟด์ (S^{2-})	$AgNO_3$, KSCN	โวลฮาร์ด ⁽ⁿ⁾	การไทเทรตย้อนกลับ
ไทโอไซยาเนต (SCN^-)	$AgNO_3$, KSCN	โวลฮาร์ด ⁽ⁿ⁾	การไทเทรตย้อนกลับ

⁽ⁿ⁾ กำจัดตะกอนของเกลือซิลเวอร์ออกก่อนการไทเทรต

วิธีของโมร์ วิธีของโวลฮาร์ด และวิธีของแฟแจนส์ สามารถนำมาใช้ปริมาณแฮไลด์ บางชนิด และแอนไอออนที่ผสมอยู่ร่วมกัน สรุปได้ดังตารางที่ 5.13

ตารางที่ 5.13 แนวทางการประยุกต์การไทเทรตแบบการเกิดตะกอน

สารที่สนใจ	วิธี	กระบวนการ
Cl ⁻ และ Br ⁻	วิธีของโมร์	ไทเทรตกับสารละลาย AgNO ₃ โดยมีสารละลาย K ₂ CrO ₄ เป็นอินดิเคเตอร์ เมื่อเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Ag ⁺ กับ Cl ⁻ และ/หรือ Br ⁻ จนถึงจุดสมมูลแล้ว ปริมาณตัวไทเทรต Ag ⁺ ที่มากเกินไปเพียงเล็กน้อย จะทำปฏิกิริยากับ CrO ₄ ²⁻ แทนที่ ทำให้เกิดตะกอนสีแดงเข้ม
	วิธีของโวลฮาร์ด	เติมสารละลายมาตรฐาน AgNO ₃ ในปริมาณที่มากเกินไป และใช้ Fe ³⁺ เป็นอินดิเคเตอร์ Ag ⁺ เข้าทำปฏิกิริยากับ Cl ⁻ และ/หรือ Br ⁻ แล้วไทเทรตย้อนกลับเพื่อหาปริมาณสารละลาย Ag ⁺ ที่เหลือด้วยสารละลายมาตรฐาน SCN ⁻ เกิดตะกอนสีขาวของ AgSCN ที่จุดยุติ SCN ⁻ ที่มากเกินไปเพียงเล็กน้อยจะเข้าทำปฏิกิริยากับ Fe ³⁺ เกิดสารเชิงซ้อนของ Fe(SCN) ²⁺ ที่มีสีแดงเข้ม
I ⁻	วิธีของแฟแจนส์	ไทเทรตกับสารละลาย AgNO ₃ โดยใช้ฟลูออเรสซินเป็นอินดิเคเตอร์
	วิธีของโวลฮาร์ด	เหมือนกับ Cl ⁻
สารผสม Cl ⁻ และ I ⁻	วิธีของแฟแจนส์	ไทเทรตด้วยสารละลาย AgNO ₃ โดยใช้ฟลูออเรสซินเป็นอินดิเคเตอร์ เมื่อ Ag ⁺ ทำปฏิกิริยากับ I ⁻ ทั้งหมดแล้ว อินดิเคเตอร์จะถูกดูดซับบนผิวของตะกอนทำให้สังเกตจุดยุติได้โดยที่ Cl ⁻ ยังไม่ทำปฏิกิริยา จึงสามารถหาปริมาณ I ⁻ ในสารผสมได้ จากนั้นนำสารละลายตัวอย่างมาอีกจำนวนหนึ่งแล้วไทเทรตกับสารละลาย AgNO ₃ โดยใช้ฟลูออเรสซินเป็นอินดิเคเตอร์ ฟลูออเรสซินจะถูกดูดซับบนผิวของตะกอนทำให้สังเกตจุดยุติได้เมื่อ Ag ⁺ ทำปฏิกิริยากับ I ⁻ และ Cl ⁻ ทั้งหมดแล้ว จากการไทเทรตทั้งสองครั้ง จะสามารถคำนวณหาปริมาณของ Cl ⁻ และ I ⁻ ในสารผสม
	วิธีของแฟแจนส์	ไทเทรตด้วยสารละลาย AgNO ₃ โดยใช้ไอโอดีน หรือฟลูออเรสซินเป็นอินดิเคเตอร์ ปริมาณ Ag ⁺ ที่ใช้จะเท่ากับปริมาณของไอออน Br ⁻ และ I ⁻ ทั้งหมดในสารละลาย จากนั้นนำสารละลายผสมดังกล่าวมาไทเทรตกับสารละลาย AgNO ₃ 0.10-0.20 mol/L โดยใช้ไดโอดิเมทิลฟลูออเรสซินเป็นอินดิเคเตอร์ จะได้ปริมาณของ Ag ⁺ ซึ่งเท่ากับปริมาณของ I ⁻ จากการไทเทรตทั้งสองครั้งจะสามารถคำนวณหาปริมาณของ Br ⁻ และ I ⁻ ในสารผสม
สารผสม Br ⁻ และ Cl ⁻		ไม่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณแต่ละไอออนได้ เพราะค่า K _{sp} ของ AgBr และ AgCl ไม่แตกต่างกันมากนัก จึงไม่สามารถหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้

อย่างไรก็ตาม เทคนิคการไทเทรตแบบการเกิดตะกอน นิยมใช้ในการวิเคราะห์ธาตุได้เพียงไม่กี่ชนิด เนื่องจากมีข้อจำกัดหลายประการ ดังนี้

1) ตะกอนที่เกิดขึ้นมักดูดซับตัวไทเทรตได้ ทำให้ใช้ตัวไทเทรตมากกว่าความเป็นจริง เช่น Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} และ Cd^{2+} โดยไอออนเหล่านี้สามารถตกตะกอนกับไฮดรอกไซด์ (OH^-) ซึ่งเป็นตะกอนที่ละลายน้ำได้น้อยมาก เมื่อนำสารละลายของไอออนเหล่านี้ไปไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน $NaOH$ โลหะไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นจะดูดซับไฮดรอกไซด์ไอออนไว้ที่ผิวของมัน ทำให้การไทเทรตได้ผลไม่ถูกต้อง

2) ตะกอนที่เกิดขึ้นถ้ามี K_{sp} ต่ำไม่มากพอ ($K_{sp} > 1.0 \times 10^{-8}$) ตะกอนที่เกิดขึ้นจะละลายกลับออกมาได้อีก ทำให้สังเกตจุดยุติได้ยาก และทำให้ใช้ตัวไทเทรตมากกว่าความเป็นจริง การไทเทรตจะให้ผลดีถ้าตะกอนที่เกิดขึ้นควรมีค่า K_{sp} ต่ำกว่า 1.0×10^{-8}

3) เลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้ การหาจุดยุติของการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอนจึงมักใช้เครื่องมือแทนการใช้อินดิเคเตอร์

4) การไทเทรตสารละลายที่เจือจาง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้ามาก

5) ในการไทเทรตทุกชนิดเมื่อใกล้จุดสมมูลความเข้มข้นของไอออนที่ถูกไทเทรตจะน้อยมาก ทำให้การเกิดตะกอนช้ามากจนเป็นเหตุผลให้เกิดความผิดพลาดขึ้น

6) ตะกอนที่เกิดขึ้นอาจเกิดการปนเปื้อน (contamination) จากการเกิดตะกอนร่วมของสารอื่นทำให้ส่วนประกอบของตะกอนไม่แน่นอน

7) ต้องทำการวิเคราะห์แบลنگก์ (blank) เพื่อลดความคลาดเคลื่อนอันเนื่องมาจากตัวทำละลายและสารเคมีที่ใช้ ซึ่งอาจมีองค์ประกอบที่สามารถเกิดตะกอนได้กับตัวไทเทรต การวิเคราะห์แบลنگก์โดยใช้สารละลายที่มีองค์ประกอบทั้งหมดเช่นเดียวกับการวิเคราะห์ตัวอย่าง แต่ไม่มีสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์สารที่สนใจ

การคำนวณในการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน มีหลักการคำนวณเช่นเดียวกับการคำนวณทางปริมาตรวิเคราะห์ โดยอาศัยปริมาณสัมพันธ์ระหว่างตัวไทเทรตกับสารที่ถูกไทเทรต ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่าง 5.6 นำสารตัวอย่างมาไทเทรตโดยวิธีของเมอร์ โดยชั่งสารตัวอย่าง 0.5051 g ละลายน้ำปริมาตร 50.00 mL แล้วไทเทรตด้วยสารละลาย $AgNO_3$ 0.1120 mol/L ที่จุดยุติใช้ปริมาตร $AgNO_3$ เท่ากับ 36.85 mL และปริมาตร $AgNO_3$ จากการทำแบลنگก์เท่ากับ 0.71 mL จงคำนวณ %w/w Cl^- ในสารตัวอย่าง



ข้อมูลจากการทดลอง $V_{Ag^+} = 36.85 \text{ mL}$, $M_{Ag^+} = 0.1120 \text{ mol/L}$

ปริมาตร $AgNO_3$ ที่ใช้ไทเทรตกับสารตัวอย่าง $V_{Ag^+} = 36.85 - 0.71 = 36.14 \text{ mL}$

$$\text{mmol } Ag^+ = \text{mmol } Cl^-$$

$$M_{Ag^+} V_{Ag^+} = \frac{\text{mg } Cl^-}{\text{MW. } Cl^-}$$

$$\text{mg } Cl^- = 0.1120 \text{ mol/L} \times 36.14 \text{ mL} \times 35.45 \text{ g/mol} = 156.30 \text{ mg}$$

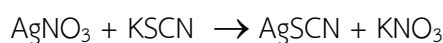
คำนวณ %w/w Cl⁻ ในสารตัวอย่าง

$$\%w/w \text{ Cl}^- = \frac{156.30 \text{ mg Cl}^-}{0.5051 \times 10^3 \text{ mg}} \times 100 = 30.94\%$$

ตัวอย่าง 5.7 ตัวอย่างที่มีไอโอดีนหนัก 1.0512 g ละลายในกรดอย่างสมบูรณ์ นำมาวิเคราะห์ปริมาณ I⁻ โดยการไทเทรตด้วยวิธีโวลฮาร์ด หลังจากเติมสารละลาย AgNO₃ 0.1121 mol/L ปริมาตร 25.00 mL จนเกิดตกตะกอน AgI อย่างสมบูรณ์ ปริมาณ Ag⁺ ที่เหลือทำการไทเทรตย้อนกลับด้วยสารละลาย KSCN 0.08101 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตร KSCN เท่ากับ 15.23 mL จงแสดงการคำนวณ ปริมาณ %(w/w) I⁻ ในสารตัวอย่าง

วิธีคิด mmol AgNO₃(ที่เติม) = 0.1121 mol/L × 25.00 mL = 2.802 mmol

ปฏิกิริยาการไทเทรตแบบย้อนกลับ



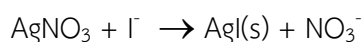
$$\text{mmol AgNO}_3 = \text{mmol KSCN}$$

$$= 0.08101 \text{ mol/L} \times 15.23 \text{ mL} = 1.234 \text{ mmol}$$

ดังนั้น mmol AgNO₃ ที่เหลือเท่ากับ 1.234 mmol

จากปฏิกิริยาการเกิดตะกอน เมื่อเติม AgNO₃ เท่ากับ 2.802 mmol

$$\text{mmol AgNO}_3 \text{ (ที่ทำปฏิกิริยากับ I}^-) = 2.802 - 1.234 = 1.569 \text{ mmol}$$



$$\text{mmol AgNO}_3 = \text{mmol I}^-$$

ดังนั้น mmol I⁻ ในสารตัวอย่าง = 1.569 mmol

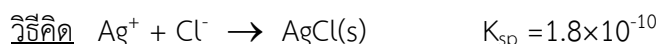
$$\text{mg I}^- = 1.569 \text{ mmol} \times 126.90 \text{ g/mol}$$

$$= 199.07 \text{ mg}$$

คำนวณ %w/w I⁻ ในสารตัวอย่าง

$$\%w/w \text{ I}^- = \frac{199.07 \text{ mg I}^-}{1.0512 \times 10^3 \text{ mg}} \times 100 = 19.94\%$$

ตัวอย่าง 5.8 นำน้ำทะเลปริมาตร 20.00 mL เจือจางด้วยน้ำกลั่นปริมาตรรวมเท่ากับ 100.00 mL จากนั้นปิเปตสารละลายตัวอย่างปริมาตร 10.00 mL ลงในขวดรูปชมพู่ เติมน้ำกลั่น 50.00 mL และสารละลาย K₂CrO₄ 1 mL เป็นอินดิเคเตอร์ ทำการไทเทรตกับสารละลาย AgNO₃ 0.100 mol/L พบว่าที่จุดยุติที่ทำให้เกิดตะกอนสีแดงเข้มใช้ปริมาตรสารละลาย AgNO₃ ไปเท่ากับ 9.62 mL จงคำนวณความเข้มข้นของไอออนคลอไรด์ในหน่วย mol/L



ข้อมูลจากการทดลอง $V_{\text{Ag}^+} = 9.62 \text{ mL}$, $M_{\text{Ag}^+} = 0.100 \text{ mol/L}$

$$\text{mmol Ag}^+ = \text{mmol Cl}^-$$

$$M_{\text{Ag}^+} K_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{mg Cl}^-}{\text{MW. Cl}^-}$$

$$\text{mg Cl}^- = 0.100 \text{ mol/L} \times 9.62 \text{ mL} \times 35.45 \text{ g/mol} = 34.10 \text{ mg}$$

สารละลายในชั้นไทเทรตมีการเจือจาง 5 เท่า
 ดังนั้น $\text{mg Cl}^- = 34.10 \times 5 = 170.1 \text{ mg}$ หรือ 0.1701 g
 สารละลายในชั้นการเตรียมตัวอย่างมีการเจือจาง 5 เท่า
 ดังนั้น $\text{mg Cl}^- = 0.1701 \times 5 = 0.8505 \text{ g}$
 ดังนั้นสารละลายตัวอย่าง 20.00 mL มีปริมาณ Cl^- เท่ากับ 0.8505 g คิดเป็น 0.0240 mol
 ดังนั้น สารละลายตัวอย่าง 1 L จะมี Cl^- เท่ากับ 0.4798 mol

สรุปท้ายบทเรียน

วิธีวิเคราะห์โดยการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอนอาศัยปฏิกิริยาการเกิดสารที่ไม่ละลายน้ำหรือละลายน้ำได้น้อยมาก โดยทั่วไปนิยมทำการไทเทรตด้วยสารละลาย AgNO_3 เกิดเป็นเกลือของซิลเวอร์ ซึ่งละลายน้ำได้น้อยมาก ๆ โดยจุดยุติของปฏิกิริยาสามารถบอกด้วยอินดิเคเตอร์ และเครื่องมือวัดทางไฟฟ้า โดยวิธีที่นิยมใช้ในการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน ได้แก่ วิธีของเมอร์เป็นวิธีที่ทำให้เกิดตะกอนระหว่างอินดิเคเตอร์กับตัวไทเทรต ซึ่งจะมีสีต่างจากตะกอนของสารที่สนใจ วิธีของโวลฮาร์ดเป็นวิธีที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อนที่มีสีของ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ และวิธีของแฟแกนส์เป็นวิธีที่พื้นผิวของตะกอนจะดูดซับอินดิเคเตอร์ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของตะกอน การสร้างกราฟการไทเทรตช่วงก่อนจุดสมมูล จุดสมมูล และช่วงหลังจุดสมมูลจะต้องอาศัยค่า K_{sp} ของตะกอน ซึ่งกราฟการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอนที่ดีจะต้องมีช่วงจุดสมมูลที่มีค่าการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนและเป็นช่วงที่มีความชันมากพอ ซึ่งจะทำให้หาจุดยุติได้ง่าย ค่า K_{sp} เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อกราฟการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน โดยตะกอนที่มีค่า K_{sp} ต่ำ กราฟการไทเทรตจะมีช่วงจุดสมมูลที่มีการเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันพีเป็นช่วงกว้าง ทำให้หาจุดยุติได้ง่าย และอีกปัจจัยหนึ่งคือความเข้มข้นของสารละลาย โดยสารละลายที่มีความเข้มข้นมากจะมีช่วงจุดสมมูลที่มีการเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันพีเป็นช่วงกว้างกว่าสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อย

กิจกรรม

ขั้นตอน	วิธีการ
แนะนำโจทย์ปัญหา (P)	แจกใบกิจกรรม 5.2 แจกกระดาษกราฟ
ไตร่ตรองทางแก้ไขเฉพาะตน (E)	แต่ละคนบอกวิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา (10 นาที)
ระดมสมองโดยกลุ่ม (T)	ให้รวมกลุ่ม มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่มระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการร่วมแสดงความคิดเห็น (10 นาที)
สื่อสารทางออก (C)	ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย (10 นาที)
ถอดรหัสปรับใช้ (D)	ผู้สอนสรุป อภิปรายสรุปความถูกต้องและความผิดพลาด โดยเพิ่มเติมประเด็นที่เกี่ยวข้องให้สมบูรณ์

แบบฝึกหัดท้ายบทเรียน

1. จงคำนวณ pAg และ pCl เมื่อนำสารละลาย $AgNO_3$ 0.0100 mol/L ปริมาตร 20.00 mL เติมลงในสารละลาย $NaCl$ 0.0100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL (K_{sp} ของ $AgCl$ เท่ากับ 1.8×10^{-10})
2. จงเขียนกราฟการไทเทรตเมื่อทำการไทเทรตสารละลาย $NaBr$ 0.0100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL ด้วยสารละลาย $AgNO_3$ 0.0100 mol/L กับสารไทเทรตสารละลาย $NaBr$ 0.00100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL ด้วยสารละลาย $AgNO_3$ 0.00100 mol/L (กำหนด K_{sp} ของ $AgBr$ เท่ากับ 5.0×10^{-13})
3. ในการหาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างน้ำโดยวิธีของโม่ร์ เมื่อนำน้ำตัวอย่างปริมาตร 50.00 mL ไทเทรตกับสารละลาย $AgNO_3$ เข้มข้น 0.100 mol/L พบว่าที่จุดยุติปริมาตรของสารละลาย $AgNO_3$ ที่ใช้เท่ากับ 15.50 mL จงคำนวณ %w/v Cl^-
4. จงคำนวณ %w/v Cl^- ในสารละลายตัวอย่าง ถ้านำสารละลายตัวอย่างปริมาตร 50.00 mL มาเติมสารละลาย $AgNO_3$ 0.100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL หลังจากใส่อินดิเคเตอร์แล้วนำไปไทเทรตด้วยสารละลาย $KSCN$ 0.100 mol/L พบว่าที่จุดยุติโดยใช้ปริมาตรสารละลาย $KSCN$ เท่ากับ 5.00 mL
5. สารตัวอย่างหนัก 5.0242 g นำไปละลาย แล้วปรับปริมาตรเป็น 100.00 mL แล้วปิเปตมา 25.00 mL ใส่ขวดรูปชมพู่ แล้วไทเทรตด้วยสารละลาย $AgNO_3$ เพื่อหาปริมาณ I^- ที่จุดยุติพบว่าปริมาตรของสารละลาย $AgNO_3$ ที่ใช้ไปเท่ากับ 36.59 mL โดยความเข้มข้นแน่นอนของสารละลาย $AgNO_3$ หาได้โดยไทเทรตกับสารละลาย $NaCl$ หนัก 0.5914 g พบว่าใช้สารละลาย $AgNO_3$ ไป 47.51 mL จงคำนวณหา %w/w I^- ในสารตัวอย่าง
6. ตัวอย่างหนัก 0.6712 g นำมาวิเคราะห์ปริมาณไอโอดีน (I^-) โดยการไทเทรตด้วยวิธีโวลฮาร์ด หลังจากเติมสารละลาย $AgNO_3$ 0.05619 mol/L ปริมาตร 50.00 mL จนเกิดตกตะกอน AgI อย่างสมบูรณ์ ปริมาณ Ag ที่เหลือทำการไทเทรตย้อนกลับด้วยสารละลาย $KSCN$ 0.05322 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตร $KSCN$ เท่ากับ 35.14 mL จงแสดงการคำนวณปริมาณ %w/w I^- ในสารตัวอย่าง

เอกสารอ้างอิง

- ชูติมา ศรีวิบูลย์. (2556). *เคมีวิเคราะห์ 1*. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ. 2563. *เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ*. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Banas, T. (2017, April 24). *How to Determine an Unknown Chloride Titration*. Sciencing. <https://sciencing.com/definition-endpoint-titration-5172167.html>
- Beck, K. (2020, March 09). *Precipitation Titration Techniques*. Sciencing. <https://sciencing.com/precipitation-titration-techniques-8665193.html>
- Chang, R., & Goldsby, K.A. (2016). *Chemistry* (12th ed.). McGraw-Hill Education.
- Christian, G.D., Dasgupta, P.K., & Schug, K.A. (2014). *Analytical Chemistry* (7th ed.). John Wiley & Sons.
- Ham, B.M., & Ma-Ham, A. (2016). *Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician's Toolkit*. John Wiley & Sons.
- Harvey, D. (2019). *Analytical Chemistry 2.1*. <https://chem.libretexts.org>
- Kozak, J. & Townshend, A. (2019). Titrimetry; Overview. *Encyclopedia of Analytical Science*, 3rd ed., p. 111-120.
- Meija, J., Maria, A.M., & Michałowski, T. (2016). Mohr's method challenge. *Anal. Bioanal. Chem.* 408. p.1721–1722.
- Precipitation Titration*. (2009, September 10). Titrations.info. <http://www.titrations.info/precipitation-titration>
- Precipitation Titrations Chemistry Tutorial*. (n.d.). <https://www.usetute.com.au/pptitration.html>
- Quantitative Chemical Analysis*. (2020, December 17). Openstax. <https://openstax.org/books/chemistry-2e/pages/4-5-quantitative-chemical-analysis>
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., & Crouch, S.R. (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (9th ed.). Brooks/Cole Publishing.

แผนการสอนสัปดาห์ที่ 11

บทเรียนที่ 5.3 การไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์

จำนวนชั่วโมง 3

จุดประสงค์การสอน (จุดประสงค์ทั่วไป)

1. เพื่อให้เข้าใจการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์

ผลการเรียนรู้ (จุดประสงค์เฉพาะ)

1. บอกจุดยุติของการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์
2. อธิบายกราฟการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์
3. บอกการประยุกต์การไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์
4. คำนวณการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. การบรรยาย และอภิปราย
2. กิจกรรมกลุ่มในชั้นเรียน (Work@class)

สื่อการสอน/อุปกรณ์การสอน

1. หนังสือ เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ. สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2563.
2. เอกสาร powerpoint
3. http://web.rmutp.ac.th/woravith/?page_id=6385
4. <http://facebook.com/chemographics>
5. <http://slideshare.net/woravith>

การวัดผล

1. ประเมินจากกิจกรรมในชั้นเรียน
2. ประเมินจากกิจกรรมแบบฝึกหัด หรืองานที่มอบหมาย
3. ประเมินจากการสรุปประเด็นสำคัญ หรือการนำเสนอผลของการสืบค้นที่ได้รับมอบหมาย
4. ประเมินจากการสอบย่อยรายหน่วยเรียน

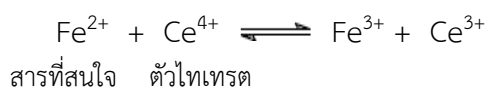
บทเรียนที่ 5.3 การไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์

การไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox titration) เป็นการวิเคราะห์โดยการไทเทรตแบบหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของสารที่เป็นตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดส์ที่ทำปฏิกิริยากัน วิธีการวิเคราะห์โดยการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์เหมือนกับการไทเทรตแบบอื่น ๆ โดยอาศัยการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารที่เป็นตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดส์ กล่าวคือ ถ้าสารที่สนใจเป็นตัวออกซิไดส์ ต้องใช้สารที่เป็นตัวรีดิวซ์เป็นตัวไทเทรต ในทางตรงกันข้ามถ้าสารที่สนใจเป็นสารที่มีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ จะต้องใช้สารที่เป็นตัวออกซิไดส์เป็นตัวไทเทรต ดังภาพที่ 5.22 แต่ที่แตกต่างจากวิธีไทเทรตแบบอื่นก็คือการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์จะได้ผลที่ถูกต้องก็ต่อเมื่อในปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นมีภาวะสมดุลเกิดขึ้นได้ทันทีทุกครั้งที่มีการเติมตัวไทเทรตลงไปในสารตัวอย่าง และจะต้องมีวิธีการหาจุดสมมูลที่แม่นยำพอสมควร



ภาพที่ 5.22 แนวคิดการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์

ตัวอย่างการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{2+} ในตัวอย่างยาเม็ดเฟอรัสซัลเฟต (FeSO_4) โดยการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานซีริกซัลเฟต ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) ปฏิกิริยาเป็นดังนี้



สารละลายมาตรฐานที่นิยมใช้เป็นสารละลายมาตรฐานสำหรับการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์แบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่เป็นตัวออกซิไดส์ (oxidizing agent) และกลุ่มที่เป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) โดยสารละลายมาตรฐานที่จะนำมาใช้ต้องมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์หรือตัวรีดิวซ์ที่แรง มีความเสถียรสูง ไม่สลายตัวง่าย ควบคุมปฏิกิริยาได้ง่าย ตัวอย่างสารละลายมาตรฐานที่เป็นตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์ แสดงในตารางที่ 5.14

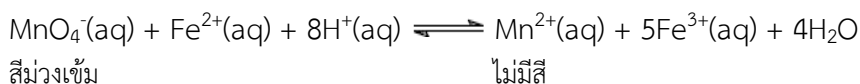
ตารางที่ 5.14 สารละลายมาตรฐานที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์

กลุ่มที่เป็นตัวออกซิไดส์		กลุ่มที่เป็นตัวรีดิวซ์	
สารออกซิไดส์	สูตรเคมี	สารรีดิวซ์	สูตรเคมี
เฟอร์ริกแอมโมเนียมซัลเฟต	$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$	เฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$
โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต	KMnO_4	กรดออกซาลิก	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
โพแทสเซียมไดโครเมต	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	โพแทสเซียมอาร์เซนิต	K_3AsO_3
โพแทสเซียมโบรมेट	KBrO_3	ไทเทเนียมคลอไรด์	TiCl_3
โพแทสเซียมไอโอเดต	KIO_3	โซเดียมไทโอซัลเฟต	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
ซีริกซัลเฟต	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$		
ไอโอดีน	I_2		
โบรมีน	Br_2		

5.3.1 จุดยุติของการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์

เนื่องจากปฏิกิริยารีดอกซ์มีอยู่จำนวนมาก ดังนั้นการเลือกใช้ตัวบ่งชี้เพื่อหาจุดสมมูลของปฏิกิริยาจึงสามารถเลือกใช้ได้หลายวิธี เช่น

1) การใช้สารละลายมาตรฐานเป็นอินดิเคเตอร์ในตัว (self-indicator) กล่าวคือ สารละลายมาตรฐานที่เป็นตัวไทเทรต สามารถทำหน้าที่บอกจุดยุติได้ด้วยตัวเองเมื่อปฏิกิริยาสมมูลกัน เช่น สารละลาย KMnO_4 เข้มข้น 0.020 mol/L จะมีสีม่วงเข้ม ถ้าเจือจางลงจนถึง $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ จะมีสีชมพู ดังนั้น KMnO_4 นอกจากจะใช้เป็นตัวไทเทรตแล้ว ยังทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ได้อีกด้วย เช่น การไทเทรตสารละลาย Fe^{2+} ด้วยสารละลายมาตรฐาน KMnO_4 ในภาวะเป็นกรด ขณะไทเทรตเมื่อเติม KMnO_4 ลงไปสีของ KMnO_4 จะจางหายไป เพราะถูกรีดิวซ์ได้เป็น Mn^{2+} (ซึ่งเป็นรูปรีดิวซ์) เมื่อไทเทรตจนถึงจุดสมมูลและเติม KMnO_4 มากเกินพอลงไปอีกหนึ่งหยด สารละลายจะมีสีชมพู แสดงว่าถึงจุดยุติ



2) อินดิเคเตอร์จำเพาะ (specific indicator) เป็นอินดิเคเตอร์ที่ทำปฏิกิริยากับสารใดสารหนึ่งในสารละลายแล้วให้สีที่มองเห็นได้ เช่น น้ำแป้ง โดยอะไมโลส (amylose) ที่เป็นองค์ประกอบของแป้งจะทำปฏิกิริยากับ I_3^- (triiodide ion) ได้ไอออนเชิงซ้อนที่มีสีน้ำเงิน น้ำแป้งจึงใช้เป็นอินดิเคเตอร์ได้ในกรณีที่การไทเทรตนั้นมีไอโอดีนเกี่ยวข้อง ในการหาจุดยุติการไทเทรตด้วยสารละลาย KMnO_4 หรือการไทเทรตที่มี I_2 เข้ามาเกี่ยวข้องนั้น การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายไม่ขึ้นกับศักย์ไฟฟ้าของสารละลายแต่อย่างใด อีกตัวอย่างหนึ่งของอินดิเคเตอร์จำเพาะคือ KSCN ซึ่งนำมาใช้ในการไทเทรต Fe^{3+} ด้วย Ti^{3+} ซึ่งที่จุดยุติสีแดงเข้มของ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ จะหายไป เพราะ Fe^{3+} ถูกรีดิวซ์ด้วย Ti^{3+} กลายเป็น Fe^{2+} จนหมด

3) อินดิเคเตอร์ภายนอก (external indicator) อินดิเคเตอร์นี้จะใช้เมื่อการไทเทรตสารละลายใกล้ ๆ ถึงจุดสมมูล ให้นำสารละลายมาหยดใส่อินดิเคเตอร์ภายนอกจนกว่าจะเห็นการเปลี่ยนแปลงสีซึ่งเป็นจุดยุติ วิธีนี้จะเกิดข้อผิดพลาดได้ เพราะต้องสูญเสียสารละลายที่ทำการไทเทรตเพื่อนำมาทดสอบกับอินดิเคเตอร์ภายนอก อินดิเคเตอร์ชนิดนี้จะใช้เมื่อหาอินดิเคเตอร์ภายใน

(internal indicator) ไม่ได้ เช่น $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ เป็นอินดิเคเตอร์ที่ใช้ทดสอบ Fe^{2+} โดยนำสารละลายจากการไทเทรตมาหยด $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ถ้ามี Fe^{2+} ในสารละลายจะเกิดสีน้ำเงินของเฟอร์รัสเฟอร์โรไซยาไนด์

4) รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (redox indicator) ซึ่งเป็นอินดิเคเตอร์ที่มีรูปออกซิไดส์ (oxidizing form) และรูปรีดิวซ์ (reducing form) ที่ปรากฏสีที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน ซึ่งการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ ประเภทนี้ควรเลือกอินดิเคเตอร์ที่เปลี่ยนแปลงสีบริเวณค่าศักย์ไฟฟ้าใกล้เคียงกับศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของปฏิกิริยาในการไทเทรต

รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ เป็นอินดิเคเตอร์ที่เปลี่ยนสีได้เมื่อศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป กล่าวได้คือ เลขออกซิเดชันและสีของอินดิเคเตอร์ขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย สามารถเขียนครึ่งปฏิกิริยาและสมการเนินสต์สำหรับอินดิเคเตอร์ (In) ได้ดังนี้

$$\text{In}_{\text{ox}} + ne^- \rightleftharpoons \text{In}_{\text{red}}$$

$$E_{\text{In}} = E_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{red}}]} \quad \dots(5.4)$$

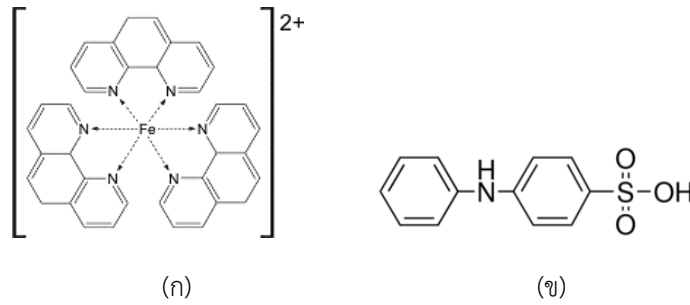
เมื่อ In_{ox} = อินดิเคเตอร์รูปออกซิไดส์

In_{red} = อินดิเคเตอร์รูปรีดิวซ์

โดยอัตราส่วน $[\text{In}_{\text{ox}}]/[\text{In}_{\text{red}}]$ และสีของอินดิเคเตอร์จะเปลี่ยนไปตามศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย โดยใช้หลักการเดียวกันกับอินดิเคเตอร์กรด-เบส กล่าวคือ ในการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์จะเห็นสีของอินดิเคเตอร์รูปรีดิวซ์ (In_{red}) อย่างชัดเจน เมื่ออัตราส่วน $[\text{In}_{\text{ox}}]/[\text{In}_{\text{red}}]=1/10$ และในทำนองกลับกันจะเห็นสีของอินดิเคเตอร์รูปออกซิไดส์ (In_{ox}) อย่างชัดเจน เมื่ออัตราส่วน $[\text{In}_{\text{ox}}]/[\text{In}_{\text{red}}]=10/1$ ดังนั้นการเลือกอินดิเคเตอร์ในการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์จึงต้องคำนึงถึง E^0 ของอินดิเคเตอร์และศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย ตารางที่ 5.15 แสดงรีดอกซ์อินดิเคเตอร์บางชนิด

ตารางที่ 5.15 รีดอกซ์อินดิเคเตอร์บางชนิด

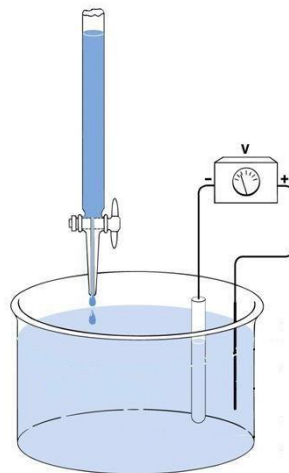
อินดิเคเตอร์	สีของสารละลายอินดิเคเตอร์		ตัวทำละลาย	E^0 (V)
	รูปรีดิวซ์	รูปออกซิไดส์		
ไนโตรเฟอร์โรอิน (nitroferroin)	แดง	น้ำเงินอ่อน	1 M H_2SO_4	1.25
เฟอร์โรอิน (ferroin)	แดง	น้ำเงินอ่อน	1 M H_2SO_4	1.06
กรดไดฟีนิลลามีนซัลโฟนิค (diphenylamine sulfonic acid)	ไม่มีสี	ม่วงแดง	กรดเจือจาง	0.84
ไดฟีนิลลามีน (diphenylamine)	ไม่มีสี	ม่วงน้ำเงิน	1 M H_2SO_4	0.76
เมทิลีนบลู (methylene blue)	น้ำเงิน	ไม่มีสี	กรด 1 M	0.53
อินดิโกเททระซัลโฟเนต (indigo tetrasulfonate)	ไม่มีสี	น้ำเงิน	กรด 1 M	0.36



ภาพที่ 5.23 โครงสร้างของอินดิเคเตอร์ (ก) เฟอร์โรอิน และ (ข) กรดไคพินิลลามีนซัลโฟนิก

ภาพที่ 5.23(ก) แสดงสูตรโครงสร้างของ [tris (1,10-phenanthroline) iron(II) sulfate] ชื่อสามัญ คือ เฟอร์โรอิน (ferroin) ซึ่งเป็นอินดิเคเตอร์ที่ดีที่สุดชนิดหนึ่งสำหรับการไทเทรตที่มีสารละลาย Ce^{4+} เป็นตัวไทเทรต โดยเฟอร์โรอินจะถูกออกซิไดส์จากสีแดงไปเป็นสีน้ำเงินอ่อนที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา ส่วนอินดิ-เคเตอร์กรดไคพินิลลามีนซัลโฟนิกมีลักษณะแบบเดียวกับเฟอร์โรอิน นิยมใช้ในการไทเทรตที่มี $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ เป็นตัวไทเทรตเพราะศักย์ไฟฟ้าของ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ต่ำกว่าศักย์ไฟฟ้าของ $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ในกรณีที่ใช้กรดไคพินิลลามีนซัลโฟนิกเป็นอินดิเคเตอร์ สีของสารละลายที่จุดยุติจะเป็นสีม่วงแดง การพิจารณาการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์โดยทั่วๆ ไป จะต้องคำนึงถึงสารที่สนใจ เพราะช่วงของจุดยุติขึ้นกับศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาของสารที่สนใจด้วยเช่นกัน ริดอกซ์อินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้ในการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์จะต้องมีช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ใกล้เคียงกับค่าศักย์ของสารละลายที่จุดสมมูล เช่น การไทเทรตสารละลาย Fe^{2+} ด้วยสารละลาย Ce^{4+} ในสารละลายที่มีกรด H_2SO_4 1.0 mol/L อยู่ด้วยจะได้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลเท่ากับ 1.06 V ดังนั้น ริดอกซ์อินดิเคเตอร์ที่ควรเลือกใช้คือ เฟอร์โรอิน เพราะมีช่วงการเปลี่ยนแปลงสีที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 1.06 V

5) การใช้เครื่องมือวัดศักย์ไฟฟ้า ที่เรียกว่า วิธีโพเทนชิโอเมตรี (potentiometric method) โดยใช้เครื่องมือทางอิเล็กทรอนิกส์วัดการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของสารละลายระหว่างการไทเทรต ซึ่งที่จุดสมมูลการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าจะเกิดขึ้นมากที่สุด วิธีนี้จะสามารถบอกจุดยุติได้ตรงกับจุดสมมูลอย่างแท้จริง



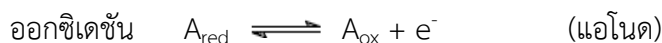
ภาพที่ 5.24 วิธีโพเทนชิโอเมตรี

5.3.2 กราฟการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์

กราฟการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นกราฟที่สร้างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่ถูกไทเทรต (แกน y) กับปริมาตรของตัวไทเทรต (แกน x) ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายจะเปลี่ยนแปลงเมื่อเติมตัวไทเทรตเพิ่มขึ้นไปเรื่อย ๆ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปนี้จะจะเป็นไปตามสมการเนินสต์ที่เกี่ยวข้องกับศักย์ไฟฟ้าของสารละลายของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยารีดอกซ์ หากพิจารณาอย่างง่าย การไทเทรตระหว่างตัวอย่างที่เป็นสารรีดิวซ์ (A_{red}) กับตัวไทเทรตที่เป็นสารออกซิไดส์ (B_{ox})



ศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาจะเป็นความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้ารีดักชันระหว่างครึ่งเซลล์ออกซิเดชันและรีดักชัน



$$\text{ดังนั้น} \quad E = E^0_{cathode} - E^0_{anode}$$

$$E = E_{B_{ox}/B_{red}} - E_{A_{ox}/A_{red}}$$

เมื่อเติมตัวไทเทรตลงไปทำปฏิกิริยา ระบบจะเข้าสู่ภาวะสมดุลอย่างรวดเร็ว ค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบที่ภาวะสมดุลจะเท่ากับศูนย์ ดังนั้น

$$E_{B_{ox}/B_{red}} = E_{A_{ox}/A_{red}}$$

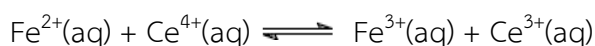
ที่ภาวะสมดุลนี้สามารถหาศักย์ไฟฟ้าของระบบโดยใช้ครึ่งปฏิกิริยาใดครึ่งปฏิกิริยาหนึ่งก็ได้ ช่วงก่อนจุดสมมูล ในสารละลายประกอบด้วย A_{ox} และ A_{red} ส่วนความเข้มข้นของตัวไทเทรตที่ไม่ได้ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะมีค่าน้อยมาก ๆ ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าของระบบหาได้จากสมการเนินสต์ของครึ่งปฏิกิริยา A_{ox}/A_{red} ดังนี้

$$E = E_{A_{ox}/A_{red}} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]} \quad \text{.....(5.5)}$$

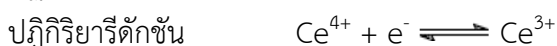
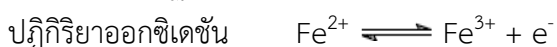
เมื่อการไทเทรตเกินจุดสมมูล ศักย์ไฟฟ้าของระบบหาได้จากสมการเนินสต์ของครึ่งปฏิกิริยา B_{ox}/B_{red} ดังนี้

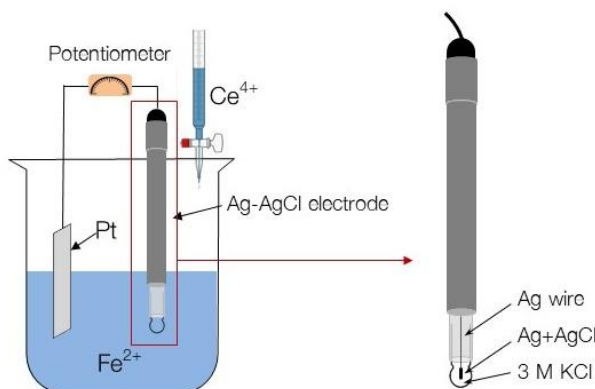
$$E = E_{A_{ox}/A_{red}} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[B_{ox}]}{[B_{red}]} \quad \text{.....(5.6)}$$

เพื่อให้เข้าใจจากตัวอย่างปฏิกิริยาการไทเทรตสารละลาย Fe^{2+} ด้วยสารละลายมาตรฐาน Ce^{4+} เป็นตัวไทเทรต (ดังภาพที่ 5.25) โดยปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้น ดังนี้



พิจารณาครึ่งปฏิกิริยา ดังนี้





ภาพที่ 5.25 เซลล์ไฟฟ้าและขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ (สารละลาย Fe^{2+} กับสารละลาย Ce^{4+}). ที่มาจาก เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ (หน้า 287) โดย วรวิทย์ จันทรสุวรรณ, 2563, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

จากภาพที่ 5.25 เมื่อเติมสารละลาย Ce^{4+} ลงไปแต่ละหยด ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นโดย Fe^{2+} บางส่วนถูกออกซิไดส์เป็น Fe^{3+} ในขณะเดียวกันสารละลาย Ce^{4+} ที่เติมลงไปถูกรีดิวซ์เปลี่ยนเป็น Ce^{3+} จนเกือบหมด หรือไม่ก็เหลือน้อยมาก ๆ เมื่อเทียบกับ Ce^{3+} ที่เกิดขึ้น โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงนี้เป็นช่วงก่อนจุดสมมูล เมื่อระบบเข้าสู่ภาวะสมดุลสารละลายจึงประกอบด้วย Fe^{2+} (ที่เหลือ) และ Ce^{4+} (ที่เหลือน้อยมาก ๆ) และมี Fe^{3+} และ Ce^{3+} ที่เกิดขึ้น ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์หาได้ดังนี้

$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}^{4+}} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{3+}} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

เมื่อไทเทรตด้วยสารละลาย Ce^{4+} จนถึงจุดสมมูล (mmol Ce^{4+} เท่ากับ mmol Fe^{2+}) ค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลหาได้จาก E_{Ce} และ E_{Fe} แต่ในจุดสมมูล $[\text{Fe}^{2+}]$ และ $[\text{Ce}^{4+}]$ จะเหลือน้อยมาก อันเนื่องมาจากสมดุลผันกลับได้ และ $[\text{Fe}^{3+}]$ และ $[\text{Ce}^{3+}]$ ที่เกิดขึ้นจะเท่ากัน

แต่เมื่อเติม Ce^{4+} ไปเรื่อย ๆ จนเกินจุดสมมูล ($\text{mmol Ce}^{4+} > \text{mmol Fe}^{2+}$) ค่าศักย์ไฟฟ้าหาได้จาก E_{Ce} เท่านั้น เนื่องจากสารละลายมีเพียง Ce^{4+} ที่เกินในระบบ

การเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าเมื่อเติมสารละลาย Ce^{4+} ลงไปปริมาตรต่าง ๆ สามารถเขียนเป็นกราฟการไทเทรตระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับปริมาตรของสารละลาย Ce^{4+} ซึ่งจะได้กราฟการไทเทรตที่ทำให้ทราบจุดยุติ ตลอดจนการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม ซึ่งเป็นอินดิเคเตอร์ที่เปลี่ยนแปลงสีในช่วงที่สารละลายมีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้ามากที่สุดของการไทเทรต

การสร้างกราฟการไทเทรต จะต้องคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายขณะที่เติมตัวไทเทรตก่อนจุดสมมูล ที่จุดสมมูล และหลังจุดสมมูล ดังแนวทางในตารางที่ 5.16

ตารางที่ 5.16 แนวคิดการคำนวณศักย์ไฟฟ้าของการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์

ช่วงที่	ชื่อเรียกช่วง	คำอธิบาย
		$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ce}^{4+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$
1	จุดเริ่มต้น (initial point)	ช่วงที่ยังไม่มีการเติมตัวไทเทรตลง ค่า E ไม่สามารถหาได้
2	ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล (pre-equivalent point)	ช่วงเมื่อเริ่มเติมตัวไทเทรตลงแต่ยังไม่ถึงจุดสมมูล (mmol ของตัวไทเทรตที่เติมน้อยกว่า mmol ของตัวไทเทรตที่จุดสมมูล) ช่วงนี้ค่า E ของระบบหาได้จากครึ่งปฏิกิริยาของตัวถูกไทเทรตที่เหลือ โดยอาศัยสมการเนินสต์ $E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{3+}} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$
3	จุดสมมูล (equivalent point)	ช่วงที่จำนวนโมลตัวไทเทรตทำปฏิกิริยาพอดีกับตัวถูกไทเทรต ค่า E ของระบบหาได้จากปฏิกิริยารวม โดยอาศัยสมการเนินสต์ $E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}^{4+}} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$ $E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{3+}} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ $E = \frac{E_{\text{Ce}^{4+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}}^0}{2}$
4	ช่วงหลังจุดสมมูล (post-equivalent point)	ช่วงเมื่อเติมตัวไทเทรตลงเกินจุดสมมูล (mmol ตัวไทเทรตที่เติมมากกว่า mmol ตัวไทเทรตที่จุดสมมูล) ช่วงนี้ ค่า E ของระบบหาได้จากครึ่งปฏิกิริยาของตัวไทเทรตที่เหลือ โดยอาศัยสมการเนินสต์ $E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}^{4+}} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$

ตัวอย่าง 5.9 จงแสดงการคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายและแสดงแนวทางสร้างกราฟการไทเทรตสารละลาย Fe^{2+} 0.0500 mol/L ปริมาตร 50.00 mL ด้วยสารละลาย Ce^{4+} 0.100 mol/L ในสารละลาย H_2SO_4 1.0 mol/L

กำหนดให้ $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} \quad E^0 = 1.44 \text{ V (1.0 M H}_2\text{SO}_4)$

$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad E^0 = 0.68 \text{ V (1.0 M H}_2\text{SO}_4)$

ปฏิกิริยารวม $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$

วิธีคิด คำนวณปริมาตรของ Ce^{4+} ที่ต้องใช้เพื่อให้ปฏิกิริยาสมมูลกับ Fe^{2+} ตามหลักปริมาณสัมพันธ์

$$\text{mmol Ce}^{4+} = \text{mmol Fe}^{2+}$$

$$M_{\text{Ce}^{4+}} V_{\text{Ce}^{4+}} = M_{\text{Fe}^{2+}} V_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$V_{\text{Ce}^{4+}} = \frac{(0.0500 \text{ mol/L})(50.00 \text{ mL})}{0.100 \text{ mol/L}} = 25.0 \text{ mL}$$

ดังนั้น ปริมาตรของสารละลาย Ce^{4+} ที่จุดสมมูลเท่ากับ 25.0 mL เมื่อทำการไทเทรตสารละลาย Ce^{4+} ที่มีปริมาตรน้อยกว่า 25.0 mL การคำนวณเป็นช่วงก่อนจุดสมมูล และสารละลาย Ce^{4+} ที่มีปริมาตรมากกว่า 25.0 mL การคำนวณเป็นช่วงหลังจุดสมมูล ดังนั้น เราจึงกำหนดปริมาตรตัวไทเทรตเพื่อเป็นแนวทางการสร้างกราฟเป็นดังนี้ 0 mL, 1.00, 12.50 mL, 20.00 mL, 24.50 mL, 25.00 mL, 25.50 mL, 30.00 mL, 50.00 mL ตามลำดับ

ก) ยังไม่เติมด้วยสารละลาย Ce^{4+} (จุดเริ่มต้น)

$$\text{mmol Fe}^{2+}_{(\text{เริ่มต้น})} = 0.0500 \text{ mol/L} \times 50.00 \text{ mL} = 2.50 \text{ mmol}$$

สารละลายไม่มี Ce^{4+} จึงไม่สามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดเริ่มต้นได้ เนื่องจากยังไม่เกิดปฏิกิริยา ซึ่ง Fe^{3+} และ Ce^{3+} ยังไม่เกิดขึ้น

ข) เติมด้วยสารละลาย Ce^{4+} 0.100 mol/L ปริมาตร 1.00 mL (ช่วงก่อนจุดสมมูล)

เมื่อเติมด้วยสารละลาย Ce^{4+} ปริมาตร 1.00 mL ยังไม่ถึงจุดสมมูล โดย Ce^{4+} ที่เติมลงไปจะเปลี่ยนเป็น Ce^{3+} จนหมด (ไม่มี Ce^{4+} เหลือ หรือเหลือน้อยมาก ๆ เมื่อเทียบกับ Ce^{3+} ที่เกิดขึ้น) ดังนั้น ระบบสารละลายประกอบด้วย Fe^{2+} (ที่เหลือ) และมี Fe^{3+} (ที่เกิดขึ้น) และ Ce^{3+} (ที่เกิดขึ้น) จากปฏิกิริยา

$$\begin{aligned} \text{mmol Ce}^{3+}_{(\text{ที่เกิดขึ้น})} &= \text{mmol Ce}^{4+}_{(\text{ที่เติม})} \\ &= 0.100 \text{ mol/L} \times 1.00 \text{ mL} = 0.100 \text{ mmol} \end{aligned}$$

mmol Fe^{3+} ที่เกิดขึ้นจะเท่ากับ mmol Ce^{4+} ที่เติม เนื่องจากสัมประสิทธิ์จำนวนโมลเป็น 1:1 ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{mmol Fe}^{3+}_{(\text{ที่เกิดขึ้น})} &= \text{mmol Ce}^{4+}_{(\text{ที่เติม})} \\ &= 0.100 \text{ mol/L} \times 1.00 \text{ mL} = 0.100 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mmol Fe}^{2+}_{(\text{ที่เหลือ})} &= \text{mmol Fe}^{2+}_{(\text{เริ่มต้น})} - \text{mmol Ce}^{4+}_{(\text{ที่เติม})} \\ &= \end{aligned}$$

ที่ภาวะสมดุลในขั้นนี้ ค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบหาได้จากครึ่งปฏิกิริยา $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$$E = E_{\text{Fe}}^0 + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = E_{\text{Fe}}^0 + \frac{0.0592}{1} \log \frac{\left(\frac{\text{mmol Fe}^{3+}}{V_t} \right)}{\left(\frac{\text{mmol Fe}^{2+} - \text{mmol Ce}^{4+}}{V_t} \right)}$$

$$E = 0.68 + 0.0592 \log \frac{\left(\frac{0.100 \text{ mmol}}{51.00 \text{ mL}} \right)}{\left(\frac{(2.50 \text{ mmol} - 0.100 \text{ mmol})}{51.00 \text{ mL}} \right)}$$

$$E = 0.68 + 0.0592 \log \left(\frac{0.100 \text{ mmol}}{2.40 \text{ mmol}} \right)$$

$$E = 0.598 \text{ V}$$

ค) เติมด้วยสารละลาย Ce^{4+} 0.100 mol/L ปริมาตร 12.50 mL, 20.00 mL และ 24.50 mL (ช่วงก่อนจุดสมมูล) วิธีคำนวณเหมือนกับ ข

ปริมาตร 12.50 mL จะได้ $E = 0.680 \text{ V}$

ปริมาตร 20.00 mL จะได้ $E = 0.716 \text{ V}$

ปริมาตร 24.50 mL จะได้ $E = 0.780 \text{ V}$

ง) เติมด้วยสารละลาย Ce^{4+} 0.100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL (จุดสมมูล)

ในขั้นนี้สารทั้งสองทำปฏิกิริยากันจนถึงจุดสมมูล ค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของระบบหาได้จากแต่ละครึ่งปฏิกิริยา ดังนี้

$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}^{4+}} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{3+}} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

รวมสมการทั้งสองเข้าด้วยกันจะได้

$$2E = (E_{\text{Ce}^{4+}} + E_{\text{Fe}^{3+}}) + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

ที่จุดสมมูลความเข้มข้นของไอออนต่างๆ เป็นดังนี้

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}] \text{ และ } [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$$

ดังนั้น ที่จุดสมมูล เทอม \log มีค่าเท่ากับ 0 (เนื่องจาก $\log 1 = 0$)

$$2E = E_{\text{Ce}^{4+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}}^0$$

ดังนั้น คำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายได้จากสมการ

$$\begin{aligned} E &= \frac{E_{\text{Ce}^{4+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}}^0}{2} \\ &= \frac{0.68 + 1.44}{2} = 1.06 \text{ V} \end{aligned}$$

จ) เติมด้วยสารละลาย Ce^{4+} 0.100 mol/L ปริมาตร 25.10 mL (ช่วงหลังจุดสมมูล)

ขณะนี้สารละลายประกอบไปด้วย Fe^{3+} และ Ce^{3+} ที่เกิดขึ้น และมี Ce^{4+} เหลือในสารละลาย

mmol Ce^{3+} ที่เกิดขึ้น ณ จุดสมมูลจะเกิดได้เท่ากับ mmol Ce^{4+} ที่จุดสมมูล

$$\text{mmol Ce}^{3+} (\text{ที่เกิดขึ้น}) = \text{mmol Ce}^{4+} (\text{ที่จุดสมมูล})$$

$$\text{mmol Fe}^{3+} (\text{ที่เกิดขึ้น}) = \text{mmol Fe}^{2+}$$

$$\text{mmol Ce}^{4+} (\text{ที่เหลือ}) = \text{mmol Ce}^{4+} (\text{ที่เติม}) - \text{mmol Ce}^{4+} (\text{ที่จุดสมมูล})$$

ที่ภาวะสมดุลในขั้นนี้ ศักย์ไฟฟ้าของระบบสามารถหาได้จากครึ่งปฏิกิริยา $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$

$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}^{4+}}^0 + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}^{4+}}^0 + \frac{0.0592}{1} \log \frac{\left(\frac{\text{mmol Ce}^{4+}_{(\text{add})} - \text{mmol Ce}^{4+}_{(\text{eq})}}{V_t} \right)}{\left(\frac{\text{mmol Ce}^{3+}}{V_t} \right)}$$

$$E_{\text{Ce}} = 1.44 + 0.0592 \log \frac{\left(\frac{(0.100 \text{ mol/L} \times 25.10 \text{ mL}) - (0.100 \text{ mol/L} \times 25.00 \text{ mL})}{75.10 \text{ mL}} \right)}{\left(\frac{0.100 \text{ mol/L} \times 25.00 \text{ mL}}{75.10 \text{ mL}} \right)}$$

$$= 1.30 \text{ V}$$

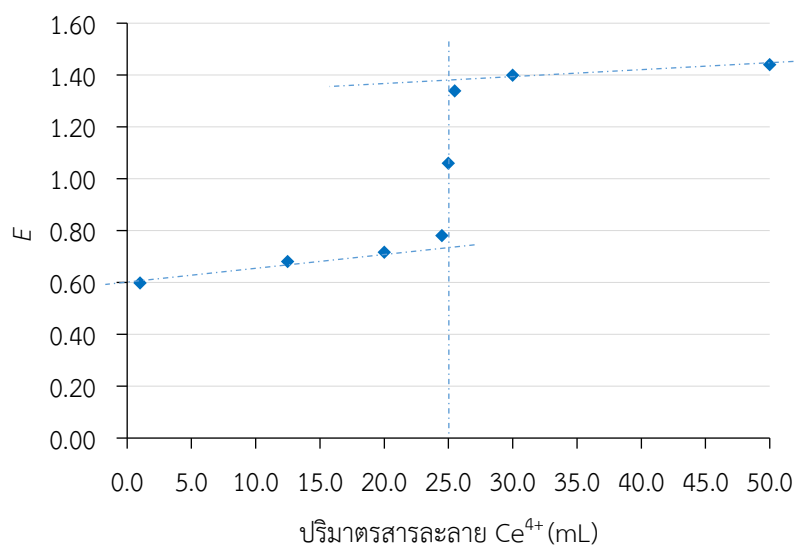
ฉ) เติมด้วยสารละลาย Ce^{4+} 0.100 mol/L ปริมาตร 30.00 mL และ 50.00 mL (ช่วงหลังจุดสมมูล) วิธีคำนวณเหมือนกับ ข

ปริมาตร 30.00 mL จะได้ $E = 1.399 \text{ V}$

ปริมาตร 50.00 mL จะได้ $E = 1.440 \text{ V}$

จากตัวอย่าง 5.9 ค่า E ดังนี้

ปริมาตร Ce^{4+} ที่เติม (mL)	E
1.00	0.598
12.50	0.680
20.00	0.716
24.50	0.780
25.00	1.06
25.50	1.339
30.00	1.399
50.00	1.440

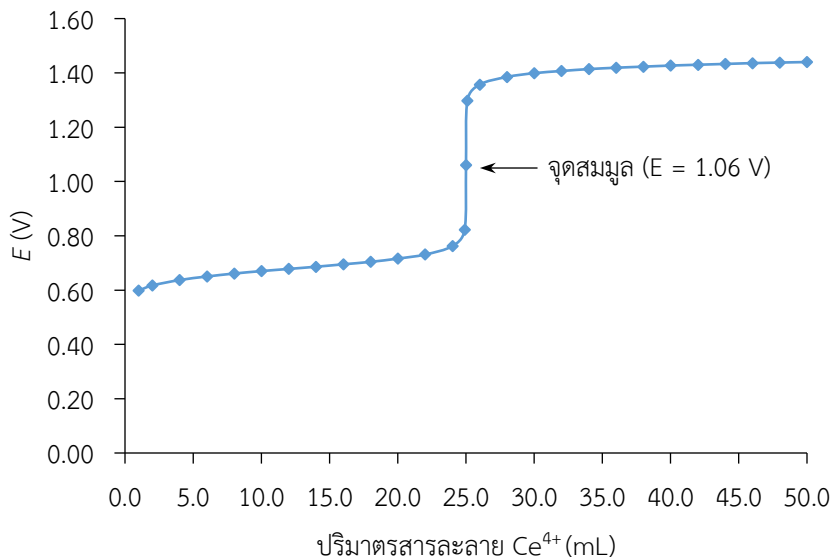


ภาพที่ 5.26 การสร้างกราฟการไทเทรตสารละลาย Fe^{2+} ด้วยสารละลาย Ce^{4+}

จากกรณีตัวอย่าง 5.9 ค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบเมื่อเติมสารละลาย Ce^{4+} ที่ปริมาณต่างๆ กัน แสดงดังตารางที่ 5.17 เมื่อเขียนกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับปริมาณของ Ce^{4+} ที่เติมลงไป ในสารละลายจะได้กราฟการไทเทรตระหว่างสารละลาย Fe^{2+} ด้วย Ce^{4+} ดังภาพที่ 5.27 ลักษณะกราฟเป็นรูปตัวเอส (S-curve) คล้ายกับการไทเทรตกรด-เบส และการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน จุดสมมูล คือ จุดที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายอย่างฉับพลัน ซึ่งมีช่วงกว้าง การไทเทรตปฏิกิริยาดังกล่าวที่มีความเข้มข้นเจือจาง กราฟที่ได้จะเหมือนเดิม เพราะค่าศักย์ไฟฟ้าไม่ขึ้นกับการเจือจางของสารละลายแต่ขึ้นกับอัตราส่วนจำนวนโมลระหว่างสารที่เป็นตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์ในระบบ ซึ่งแตกต่างจากการไทเทรตกรด-เบส

ตารางที่ 5.17 ค่าศักย์ไฟฟ้าของการไทเทรตสารละลาย Fe^{2+} 0.0500 mol/L ด้วยสารละลาย Ce^{4+} 0.100 mol/L

ปริมาตรสารละลาย Ce^{4+} (mL)	E (V)	ปริมาตรสารละลาย Ce^{4+} (mL)	E (V)
0.00	คำนวณไม่ได้	25.10	1.298
1.00	0.598	25.50	1.339
5.00	0.644	26.00	1.357
10.00	0.670	28.00	1.386
12.50	0.680	30.00	1.399
20.00	0.716	35.00	1.416
24.00	0.762	40.00	1.427
24.50	0.780	45.00	1.434
24.90	0.822	50.00	1.440
25.00	1.06		



ภาพที่ 5.27 กราฟการไทเทรตสารละลาย Fe^{2+} 0.0500 mol/L ปริมาตร 50.00 mL ด้วยสารละลาย Ce^{4+} 0.100 mol/L

5.3.3 การประยุกต์การไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์

ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่จะนำมาใช้วิเคราะห์เชิงปริมาณต้องเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น ปฏิกิริยาจะต้องเกิดอย่างรวดเร็ว และสามารถหาจุดสมมูลหรือจุดยุติได้ชัดเจน เนื่องจากปฏิกิริยารีดอกซ์มีอยู่จำนวนมาก การแบ่งชนิดการไทเทรตโดยปฏิกิริยารีดอกซ์อาจจำแนกตามชนิดของตัวไทเทรต ดังตารางที่ 5.18

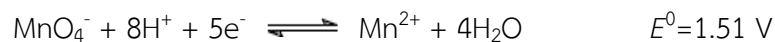
ตารางที่ 5.18 ตัวอย่างการประยุกต์การไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์

ตัวไทเทรต	ชนิดตัวไทเทรต	ประเภท	สารที่สนใจ	อินดิเคเตอร์	สารละลาย
ตัวออกซิไดส์	เปอร์แมงกาเนต (MnO ₄ ⁻)	ไทเทรตโดยตรง	Fe ²⁺ , H ₂ O ₂ , H ₂ C ₂ O ₄	อินดิเคเตอร์ในตัว	กรด
		ไทเทรตโดยอ้อม	TiO ₂	อินดิเคเตอร์ในตัว	H ₂ SO ₄
	ไอโอดีน	ไทเทรตโดยตรง (วิธีไอโอดิเมตริ) ไทเทรตโดยอ้อม (วิธีไอโอดิเมตริ)	สารรีดิวซ์	น้ำแป้ง (ไม่มีสีเป็นสีน้ำเงิน) น้ำแป้ง (สีน้ำเงินเป็นไม่มีสี)	กรด
ตัวรีดิวซ์	ไทโอซัลเฟต (S ₂ O ₃ ²⁻)	ไทเทรตโดยอ้อม	I ₂	น้ำแป้ง (สีน้ำเงินเป็นไม่มีสี)	กรด
	กรดแอสคอร์บิก (C ₆ H ₈ O ₆)	ไทเทรตโดยตรง	Ag ⁺		กรด
	เหล็ก (Fe ²⁺)	ไทเทรตย้อนกลับ	Ce ⁴⁺	อินดิเคเตอร์ในตัวของตัวเองไทเทรต	กรด

5.3.3.1 ตัวไทเทรตที่เป็นตัวออกซิไดส์

ตัวไทเทรตเป็นสารออกซิไดส์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนแก่สารตัวอย่างในรูปรีดิวซ์ ตัวไทเทรตเป็นสารออกซิไดส์ที่นิยมนำมาใช้ในการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ เช่น

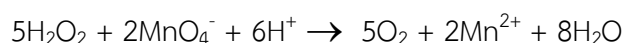
1) **เปอร์แมงกาเนต** (permanganate, MnO₄⁻) เป็นสารออกซิไดส์ที่แรง จึงนิยมใช้เป็นสารละลายมาตรฐานในการไทเทรตกับสารที่สามารถรับอิเล็กตรอน เช่น Fe²⁺, H₂O₂, H₂C₂O₄ เป็นต้น โดยในสารละลายที่เป็นกรด โดย MnO₄⁻ จะเป็นตัวออกซิไดส์ ดังนี้



สารละลาย KMnO₄ ทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วกับตัวรีดิวซ์ ไม่ต้องใช้อินดิเคเตอร์ภายนอกสามารถเตรียมได้ง่ายและราคาถูก การประยุกต์วิธีเปอร์แมงกาเนตในงานวิเคราะห์โดยการไทเทรตทำได้ดังนี้

1.1) วิธีไทเทรตโดยตรง ถ้าสารที่สนใจเป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงพอจะสามารถไทเทรตได้โดยตรงโดยใช้สารละลายมาตรฐาน KMnO₄ เป็นตัวไทเทรต เช่น การไทเทรตหาปริมาณ Fe²⁺ หรือ H₂O₂

การวิเคราะห์ H₂O₂ ตามวิธีมาตรฐาน USP-25 ทำโดยไทเทรตสารละลายตัวอย่าง H₂O₂ ด้วยสารละลายมาตรฐาน KMnO₄ 0.10 N ในสารละลาย H₂SO₄ โดย H₂O₂ จะถูกออกซิไดส์เป็น O₂ ดังสมการ



จากการไทเทรตปฏิกิริยาดังกล่าวนี้เมื่อใช้สารละลายมาตรฐาน KMnO_4 เข้มข้น 0.10 N จะได้ว่า 1 mL ของสารละลาย KMnO_4 สมมูลกับ 1.701 mg ของ H_2O_2

1.2) วิธีไทเทรตโดยอ้อม ในกรณีที่ไม่สามารถใช้วิธีไทเทรตโดยตรงได้ อาจเนื่องด้วยมีความแรงไม่พอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ จึงต้องเปลี่ยนให้เป็นสารประกอบอื่น เช่น การวิเคราะห์ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โดยละลาย TiO_2 ในกรด H_2SO_4 ดังสมการ



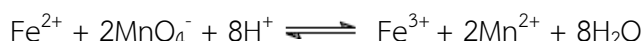
รีดิวซ์ Ti^{4+} ให้เป็น Ti^{3+} ด้วย zinc amalgam ดังสมการ



ให้ Ti^{3+} ทำปฏิกิริยากับ Fe^{3+} ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน โดย Ti^{3+} จะรีดิวซ์ Fe^{3+} ให้เปลี่ยนเป็น Fe^{2+} ดังสมการ



แล้วไทเทรตหาปริมาณ Fe^{2+} ด้วยสารละลายมาตรฐาน KMnO_4 ดังปฏิกิริยา



2) ไอโอดีน (iodine, I_2) เป็นสารออกซิไดส์ที่มีความแรงน้อยกว่า KMnO_4 ไอโอดีนละลายน้ำได้น้อยมาก แต่จะละลายได้ดีเมื่อในสารละลายมีไอโอดัด (I^-) อยู่ด้วย เนื่องจากสมดุลจะเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนไตรไอโอดัด (I_3^-) ซึ่งละลายน้ำได้ดี

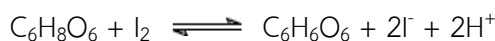
ไอโอดีนเป็นสารมาตรฐานทุติยภูมิ เพราะเป็นสารที่ระเหยง่าย มีความเข้มข้นไม่คงตัว ดังนั้นก่อนนำไปไทเทรตจะต้องหาความเข้มข้นแน่นอนโดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ก่อนทุกครั้ง ไอโอดีนนิยมใช้เนื่องจากสามารถทดสอบได้ง่ายด้วยน้ำแป้งแม้มีปริมาณไอโอดีนปริมาณน้อยๆ ก็ตาม การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับไอโอดีน แบ่งเป็น 2 ประเภท ดังนี้

2.1) วิธีไอโอดิเมตรี (iodimetry) เป็นวิธีการวิเคราะห์โดยตรงโดยใช้สารละลายมาตรฐานไอโอดีนทำปฏิกิริยาโดยตรงกับสารที่สนใจที่เป็นสารรีดิวซ์ที่แรง (ถูกออกซิไดส์ได้ง่าย) โดยใช้สารละลายน้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ จุดยุติจะเห็นสารละลายมีสีน้ำเงิน ตัวรีดิวซ์ที่สามารถนำมาไทเทรตโดยตรงกับสารละลายไอโอดีน ดังตารางที่ 5.19

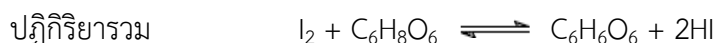
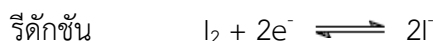
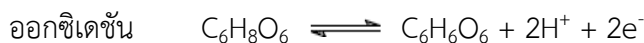
ตารางที่ 5.19 สารรีดิวซ์ที่วิเคราะห์โดยวิธีไอโอดิเมตรี

สารที่สนใจ	ปฏิกิริยากับ I_2
SO_3^{2-}	$\text{I}_2 + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$
As^{3+}	$\text{I}_2 + \text{As}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{As}^{5+} + 2\text{I}^-$
H_2S	$\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$
Sn^{2+}	$\text{I}_2 + \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{I}^-$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

ตัวอย่างการใช้วิธีการไทเทรตโดยตรงเพื่อหาปริมาณกรดแอสคอร์บิก (วิตามินซี) ในเม็ดยาตามวิธีมาตรฐาน United States Pharmacopeia (USP) ทำได้โดยเตรียมสารละลายเม็ดยาที่ทราบน้ำหนัก โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย แล้วไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานไอโอดีน โดยมีน้ำแบ่งเป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติสารละลายจะเป็นสีน้ำเงิน จากนั้นคำนวณหาปริมาณกรดแอสคอร์บิกได้ ปฏิกิริยาการไทเทรตเป็นดังนี้

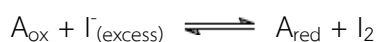


ครึ่งปฏิกิริยา



จากการไทเทรตปฏิกิริยาดังกล่าวนี้เมื่อใช้สารละลายมาตรฐานไอโอดีนเข้มข้น 0.10 N จะได้ว่า 1.0 mL ของไอโอดีนจะสมมูลกับ 8.806 mg ของกรดแอสคอร์บิก

2.2) วิธีไอโอดิเมตรี (iodometry) โดยให้สารที่สนใจที่เป็นสารออกซิไดส์ที่แรงพอทำปฏิกิริยากับ ไอโอดด์ (เช่น KI) ที่มากเกินไปในสภาวะกรด แล้วเกิดเป็นไอโอดีน จากนั้นจึงไทเทรตหาปริมาณไอโอดีนที่เกิดขึ้นด้วยสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ซึ่งเป็นการไทเทรตโดยอ้อม ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องดังนี้



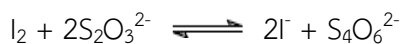
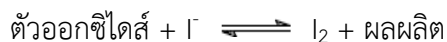
ไอโอดด์ (จาก KI หรือ NaI ที่มากเกินไป) จะรีดิวซ์สารที่สนใจที่เป็นตัวออกซิไดส์ (A_{ox}) ในสารตัวอย่าง ทำให้เกิดไอโอดีนขึ้นมา เมื่อไทเทรตด้วยสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ โดยใช้สารละลายน้ำแบ่งเป็นอินดิเคเตอร์ จุดยุติเปลี่ยนจากสารละลายสีน้ำเงินเป็นไม่มีสี ในทางปฏิบัติ น้ำแบ่งจะต้องเติมหลังจากไทเทรตจนกระทั่งปริมาณของไอโอดีนเหลืออยู่เพียงเล็กน้อย โดยสังเกตจากสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองน้ำตาลเป็นสีเหลืองอ่อน ถ้าเติมน้ำแบ่งตั้งแต่แรก ไอโอดีนจะถูกดูดซับไว้ที่แบ่งทำให้จุดยุติเกิดช้าและสังเกตสีได้ไม่ชัด

5.3.3.2 ตัวไทเทรตที่เป็นตัวรีดิวซ์

ตัวไทเทรตที่เป็นตัวรีดิวซ์ที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์สารที่สนใจที่เป็นตัวออกซิไดส์ (oxidizing analyte) ได้แก่ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, FeSO_4 , $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ และกรดแอสคอร์บิก (สำหรับกรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์ที่เป็นสารประกอบอินทรีย์) สารละลายของตัวรีดิวซ์เกือบทุกชนิด (ยกเว้น สารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) จะถูกออกซิไดส์ได้ง่ายด้วยออกซิเจนที่ละลายปนอยู่ในสารละลาย ทำให้ความเข้มข้นของสารละลายของตัวรีดิวซ์ลดลง ก่อนนำสารละลายของตัวรีดิวซ์ไปใช้เป็นตัวไทเทรตจะต้องหาความเข้มข้นแน่นอนก่อน

1) โซเดียมไทโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) เป็นสารมาตรฐานทุติยภูมิ นิยมใช้ในการไทเทรตโดยอ้อมกับ I_2 ซึ่งทำได้โดย นำสารที่สนใจที่เป็นตัวออกซิไดส์มาเติม KI ที่มีปริมาณมากเกินไป จะได้

I_2 เกิดขึ้น แล้วไทเทรต I_2 ที่เกิดขึ้นด้วยสารละลายมาตรฐาน $Na_2S_2O_3$ มีน้ำแบ่งเป็นอินดิเคเตอร์สามารถหาปริมาณตัวออกซิไดส์ได้ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



2) กรดแอสคอร์บิก ($C_6H_8O_6$) หรือวิตามินซี เป็นตัวรีดิวซ์ที่มีความแรงปานกลาง เมื่อละลายในน้ำจะทำปฏิกริยากับ O_2 ได้ดี ดังนั้นในการวิเคราะห์ปริมาณจึงต้องไทเทรตให้เร็วที่สุด สารละลายของกรดแอสคอร์บิกสามารถนำมาหาความเข้มข้นแน่นอนโดยการไทเทรตกับสารละลาย KIO_3 หรือ I_2 กรดแอสคอร์บิกนำมาใช้หาปริมาณเกลือของเงิน เกลือของทองคำ และเกลือของแพลทินัมได้ โดยเป็นตัวรีดิวซ์ที่สามารถรีดิวซ์เกลือเหล่านั้นให้เกิดโลหะอิสระได้ เช่น



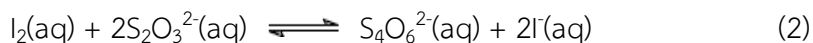
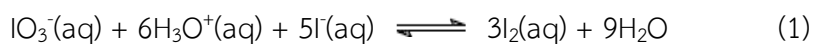
3) เหล็ก (Fe^{2+}) เตรียมจากเกลือ ammonium iron(II) sulfate สารละลาย Fe^{2+} ที่เตรียมได้นำมาหาความเข้มข้นแน่นอนโดยไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานของสารที่เป็นตัวออกซิไดส์ เช่น Ce^{4+} การหาปริมาณสารที่เป็นตัวออกซิไดส์ด้วย Fe^{2+} มักจะทำการไทเทรตย้อนกลับ โดยนำสารละลายที่เป็นตัวอย่างที่ทราบปริมาตรมาเติมสารละลายมาตรฐาน Fe^{2+} ที่ทราบปริมาตรและมีปริมาณมากเกินไป แล้วไทเทรต Fe^{2+} ส่วนที่เหลือด้วยสารละลายมาตรฐานที่เป็นตัวออกซิไดส์ เช่น MnO_4^- , Ce^{4+} หรือ $Cr_2O_7^{2-}$ โดยเลือกอินดิเคเตอร์และภาวะความเป็นกรด-เบสของสารละลายให้เหมาะสม จากนั้นก็สามารถคำนวณหาปริมาณของสารที่ต้องการได้

5.3.4 การคำนวณเกี่ยวกับการไทเทรตปฏิกริยารีดอกซ์

การคำนวณเพื่อหาปริมาณสารที่สนใจโดยการไทเทรตปฏิกริยารีดอกซ์จะอาศัยปริมาณสัมพันธ์เช่นเดียวกับการไทเทรตประเภทอื่น ๆ

ตัวอย่าง 5.10 นำ KIO_3 0.2450 g ละลายในน้ำ แล้วเติม KI ที่มากเกินไป ทำให้เป็นกรดด้วยสารละลาย HCl 1.0 mol/L จะเกิดสารละลาย I_2 ดังสมการ ซึ่งเมื่อไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน $Na_2S_2O_3$ พบว่าที่จุดยุติใช้สารละลาย $Na_2S_2O_3$ 50.50 mL จงหาความเข้มข้นแน่นอนของสารละลายมาตรฐานทศนิยม $Na_2S_2O_3$

วิธีคิด ปฏิกริยา



จากปริมาณสัมพันธ์

$$\text{ปฏิกริยา (1)} \quad \text{mmol } I_2 = \left(\frac{3}{1} \right) \text{mmol } IO_3^-$$

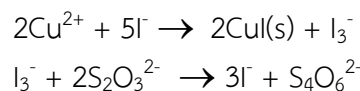
$$\text{ปฏิกริยา (2)} \quad \text{mmol } I_2 = \left(\frac{1}{2} \right) \text{mmol } S_2O_3^{2-}$$

จำนวนโมลของ I_2 ในสมการ (2) สัมพันธ์กับ สมการ (1) ด้วยอัตราส่วน 1:3 ดังนั้น

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{2}\right) \text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-} &= \left(\frac{3}{1}\right) \text{mmol IO}_3^- \\ \text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-} &= \left(\frac{6}{1}\right) \text{mmol IO}_3^- \\ \text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-} &= \left(\frac{6}{1}\right) \left(\frac{\text{mg KIO}_3}{\text{MW. KIO}_3}\right) \\ \text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-} &= \left(\frac{6}{1}\right) \left(\frac{0.245 \times 10^3 \text{ mg}}{214.00 \text{ g/mol}}\right) = 6.869 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\text{ความเข้มข้นของสารละลาย Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{6.869 \text{ mmol}}{50.50 \text{ mL}} = 0.136 \text{ mol/L}$$

ตัวอย่าง 5.11 ตัวอย่างเกลือของทองแดงหนัก 3.026 g ละลายในขวดกำหนดปริมาตร 250 mL จากนั้นปิเปตสารละลายตัวอย่างมา 50.00 mL แล้วเติม KI 1 g จากนั้นไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0.04668 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตรสารละลาย $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ไปเท่ากับ 23.33 mL จงคำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของ Cu ในตัวอย่าง ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



วิธีคิด จากปริมาณสัมพันธ์

$$\begin{aligned} \text{mmol I}_3^- &= \left(\frac{1}{2}\right) \text{mmol Cu}^{2+} \\ \text{mmol I}_3^- &= \left(\frac{1}{2}\right) \text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-} \\ \left(\frac{1}{2}\right) \text{mmol Cu}^{2+} &= \left(\frac{1}{2}\right) \text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-} \\ \text{mmol Cu}^{2+} &= \text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-} \\ &= 0.04668 \text{ mol/L} \times 23.33 \text{ mL} = 1.809 \text{ mmol} \\ \text{mg Cu}^{2+} &= 1.809 \text{ mmol} \times 63.55 \text{ g/mol} \\ &= 69.21 \text{ mg} \end{aligned}$$

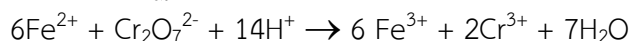
เนื่องจากปริมาตรเจือจาง 5 เท่า ดังนั้น mg Cu^{2+} ในปริมาตร 250 mL

$$\text{mg Cu}^{2+} = 69.21 \text{ mg} \times 5 = 346.05 \text{ mg}$$

คำนวณ %Cu

$$\%Cu = \frac{346.06 \text{ mg}}{3.026 \times 10^3 \text{ mg}} \times 100 = 11.44\%$$

ตัวอย่าง 5.12 สารผสมที่มีเหล็กเป็นส่วนประกอบ นำสารผสมหนัก 1.0062 g ละลายในสารละลายกรดผสม H_3PO_4/H_2SO_4 ซึ่งเหล็กทั้งหมดถูกรีดิวซ์เป็น Fe^{2+} ทั้งหมด จากนั้นนำสารละลายทั้งหมดไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน $K_2Cr_2O_7$ 0.01525 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตรสารละลาย $K_2Cr_2O_7$ เท่ากับ 30.25 mL ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้ จงคำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของเหล็กในสารผสม



วิธีคิด จากปริมาณสัมพันธ์

$$\frac{\text{mmol } Fe^{2+}}{6} = \frac{\text{mmol } Cr_2O_7^{2-}}{1}$$

$$\text{mmol } Fe^{2+} = \left(\frac{6}{1} \right) \text{mmol } Cr_2O_7^{2-}$$

$$\text{mmol } Fe^{2+} = 6 (0.01525 \text{ mol/L} \times 30.25 \text{ mL}) = 2.768 \text{ mmol}$$

ในสารละลายตัวอย่างมี Fe^{2+} เท่ากับ 2.768 mmol

$$\text{คำนวณน้ำหนัก Fe} \quad 2.768 \text{ mmol} \times 55.84 \text{ g/mol} = 154.56 \text{ mg}$$

คำนวณ %w/w Fe

$$\begin{aligned} \%w/w \text{ Fe} &= \frac{154.56 \text{ mg}}{1.0062 \times 10^3 \text{ mg}} \times 100 \\ &= 1.36\% \end{aligned}$$

สรุปท้ายบทเรียน

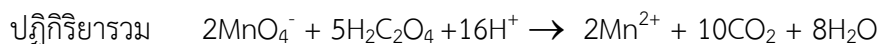
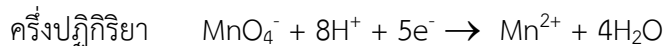
การไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างสารที่เป็นตัวรีดิวซ์และสารที่เป็นตัวออกซิไดส์ ในระหว่างการไทเทรตค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบจะเปลี่ยนแปลงตามปริมาณตัวไทเทรตที่เติมลงไป และการวิเคราะห์จะให้ผลที่ถูกต้องก็ต่อเมื่อมีภาวะสมดุลเกิดขึ้นทันทีทุกครั้งที่มีการเติมตัวไทเทรตลงไป โดยจุดยุติของการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์นิยมใช้อินดิเคเตอร์ และเครื่องมือวัดศักย์ไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปสามารถคำนวณโดยอาศัยสมการของเนิร์นสต์ เมื่อเขียนกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงกับปริมาตรตัวไทเทรตที่เติมลงไปจะได้กราฟการไทเทรตที่สมมาตรในกรณีที่อัตราส่วนจำนวนโมลของตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดส์ในแต่ละครั้งปฏิกิริยาเป็น 1:1 ในการประยุกต์การวิเคราะห์โดยการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ ตัวไทเทรตที่เป็นตัวออกซิไดส์ที่นิยมใช้ ได้แก่ $KMnO_4$ ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารละลายมาตรฐานและอินดิเคเตอร์ในตัว ไอโอดีนซึ่งตัวออกซิไดส์ที่ประยุกต์ในการไทเทรตโดยตรง เรียกว่า วิธียอดิเมตรี และไทเทรตโดยอ้อมและการไทเทรตย้อนกลับเรียกว่า วิธียอดิเมตรี ส่วนตัวไทเทรตที่เป็นตัวรีดิวซ์ที่นิยมใช้ เช่น โซเดียมไทโอซัลเฟต กรดแอสคอร์บิก และเหล็ก เป็นต้น

กิจกรรม

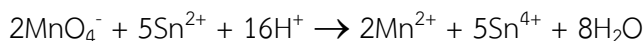
ขั้นตอน	วิธีการ
แนะนำโจทย์ปัญหา (P)	แจกใบกิจกรรม 5.3 แจกกระดาษกราฟ
ไต่ตรองทางแก้ไขเฉพาะตน (E)	แต่ละคนบอกวิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา (10 นาที)
ระดมสมองโดยกลุ่ม (T)	ให้รวมกลุ่ม มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่มระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการร่วมแสดงความคิดเห็น (10 นาที)
สื่อสารทางออก (C)	ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย (10 นาที)
ถอดรหัสปรับใช้ (D)	ผู้สอนสรุป อภิปรายสรุปความถูกต้องและความผิดพลาด โดยเพิ่มเติมประเด็นที่เกี่ยวข้องให้สมบูรณ์

แบบฝึกหัดท้ายบทเรียน

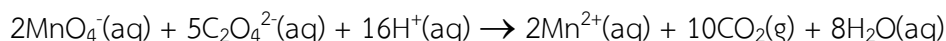
1. การหาปริมาณแคลเซียมในน้ำนมดิบ โดยนำน้ำนมดิบปริมาตร 250.00 mL มาระเหยแห้ง แล้วเผาเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ นำเถ้าที่เหลือจากการเผาละลายด้วย HCl 3.0 mol/L ปริมาตรน้อยๆ แล้วเติมกรดออกซาลิก ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ที่มากเกินพอ ปรับ pH ให้เป็นเบส จะได้ตะกอนของ CaC_2O_4 กรองและล้างตะกอน แล้วนำตะกอนไปละลายใน H_2SO_4 1.0 mol/L และไทเทรตกับสารละลาย KMnO_4 0.09563 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ตัวไทเทรตไป 11.80 mL จงคำนวณหา %Ca



2. ในการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารละลายตัวอย่างที่มี Sn^{2+} ละลายอยู่ นำมา 25.00 mL แล้วไทเทรตกับสารละลาย KMnO_4 0.0125 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ตัวไทเทรตไป 18.74 mL จงคำนวณความเข้มข้นของ Sn^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง ในหน่วย mg/L

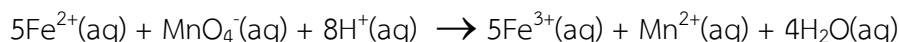


3. ปุ๋ยอินทรีย์ที่มี $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (134.00 g/mol) ผสมอยู่ น้ำหนัก 0.5420 g ละลายในกรดและไทเทรตกับสารละลาย KMnO_4 เข้มข้น 0.0150 mol/L ดังสมการ



ที่จุดยุติใช้ปริมาตรสารละลาย KMnO_4 เท่ากับ 21.52 mL จงคำนวณร้อยละโดยน้ำหนัก Na^+ และ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

4. สารตัวอย่างหนัก 1.500 g ละลายในสารละลายกรด นำมาไทเทรตกับสารละลาย KMnO_4 เข้มข้น 0.0206 mol/L และที่จุดยุติใช้ปริมาตรของสารละลาย KMnO_4 เท่ากับ 40.20 mL จงคำนวณว่าในสารตัวอย่างมี Fe (55.84 g/mol) อยู่ร้อยละโดยน้ำหนักเป็นเท่าใด



เอกสารอ้างอิง

- ชูติมา ศรีวิบูลย์. (2556). *เคมีวิเคราะห์ 1*. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ. 2563. *เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ*. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Chang, R., & Goldsby, K.A. (2016). *Chemistry* (12th ed.). McGraw-Hill Education.
- Christian, G.D., Dasgupta, P.K., & Schug, K.A. (2014). *Analytical Chemistry* (7th ed.). John Wiley & Sons.
- Ham, B.M., & Ma-Ham, A. (2016). *Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician's Toolkit*. John Wiley & Sons.
- Harvey, D. (2019). *Analytical Chemistry 2.1*. <https://chem.libretexts.org>
- Helmenstine, A.M. (2020, August 28). *Redox Titration Definition (Chemistry)*. <https://www.thoughtco.com/definition-of-redox-titration-604635>
- Kozak, J. & Townshend, A. (2019). Titrimetry; Overview. *Encyclopedia of Analytical Science*, 3rd ed., p. 111-120.
- Petrucci, R.H., Herring, F.G., Madura, J.D., & Bissonnette, C. (2016). *General Chemistry: Principles and Modern Applications* (11th ed.). Pearson.
- Potentiometric Titration*. (2009, February 23). Titrations.info. <http://www.titrations.info/potentiometric-titration>
- Redox Titration of Ethanol in Wine and Beer*. (n.d.). <https://www.usetute.com.au/redoxalcohol.html>
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., & Crouch, S.R. (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (9th ed.). Brooks/Cole Publishing.

แผนการสอนสัปดาห์ที่ 12

บทเรียนที่ 5.4 การไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อน

จำนวนชั่วโมง 3

จุดประสงค์การสอน (จุดประสงค์ทั่วไป)

1. เพื่อให้เข้าใจการไทเทรตปฏิกิริยาแบบเกิดไอออนเชิงซ้อน

ผลการเรียนรู้ (จุดประสงค์เฉพาะ)

1. บอกสมมูลไอออนเชิงซ้อน
2. บอกสมมูลของไอออนเชิงซ้อน EDTA
3. อธิบายกราฟการไทเทรตด้วย EDTA
4. อธิบายการประยุกต์การไทเทรตโดยใช้ EDTA

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. การบรรยาย และอภิปราย
2. กิจกรรมกลุ่มในชั้นเรียน (Work@class)

สื่อการสอน/อุปกรณ์การสอน

1. หนังสือ เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ. สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2563.
2. เอกสาร powerpoint
3. http://web.rmutp.ac.th/woravith/?page_id=6385
4. <http://facebook.com/chemographics>
5. <http://slideshare.net/woravith>

การวัดผล

1. ประเมินจากกิจกรรมในชั้นเรียน
2. ประเมินจากกิจกรรมแบบฝึกหัด หรืองานที่มอบหมาย
3. ประเมินจากการสรุปประเด็นสำคัญ หรือการนำเสนอผลของการสืบค้นที่ได้รับมอบหมาย
4. ประเมินจากการสอบย่อยรายหน่วยเรียน

บทเรียนที่ 5.4 การไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อน

การไทเทรตปฏิกิริยาแบบเกิดไอออนเชิงซ้อน (complexometric titration) เป็นวิธีการวิเคราะห์โดยอาศัยการเกิดไอออนเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะ (metal ion) กับลิแกนด์ (ligand) ไอออนเชิงซ้อนเกิดจากอะตอมของโลหะที่เรียกว่า อะตอมกลาง (central atom) รั้งคู่อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ที่อาจเป็นแอนไอออนหรือโมเลกุลที่เป็นกลางก็ได้ ความเสถียรของไอออนเชิงซ้อนขึ้นกับค่าคงที่สมดุลไอออนเชิงซ้อน

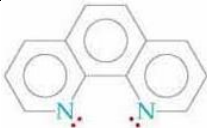

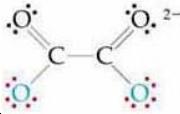
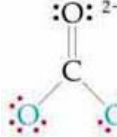
5.4.1 สมดุลไอออนเชิงซ้อน

สมดุลไอออนเชิงซ้อน คือภาวะสมดุลเคมีของปฏิกิริยาการเกิดไอออนเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะกับลิแกนด์ ซึ่งสมดุลไอออนเชิงซ้อนอาศัยหลักพื้นฐานเดียวกันกับสมดุลเคมีของปฏิกิริยาผันกลับได้ทั่ว ๆ ไป แต่ที่แตกต่างตรงที่สมดุลไอออนเชิงซ้อนของไอออนโลหะสามารถเกิดขึ้นได้หลายขั้นตอนกับลิแกนด์ชนิดยูนิเดนเทต (unidentate ligand) หรือไอออนโลหะเกิดขึ้นได้หลายปฏิกิริยากับลิแกนด์ชนิดพอลิเดนเทต (polydentate ligand) เนื่องจากไอออนโลหะสามารถรับคู่อิเล็กตรอนได้มากกว่าหนึ่งคู่ ชนิดลิแกนด์และชื่อเรียกของลิแกนด์ประเภทยูนิเดนเทตที่มีประจุเป็นลบและกลาง ดังตารางที่ 5.20 และลิแกนด์และชื่อเรียกของลิแกนด์ประเภทไบเดนเทต ดังตารางที่ 5.21

ตารางที่ 5.20 ลิแกนด์และชื่อเรียกของลิแกนด์ประเภทยูนิเดนเทต

ลิแกนด์	ชื่อไอออน	ประจุลิแกนด์	ชื่อลิแกนด์
Br ⁻	โบรไมด์ (bromide)	ลบ	โบรโม (bromo)
Cl ⁻	คลอไรด์ (chloride)	ลบ	คลอโร (chloro)
F ⁻	ฟลูออไรด์ (fluoride)	ลบ	ฟลูออโร (fluoro)
OH ⁻	ไฮดรอกไซด์ (hydroxide)	ลบ	ไฮดรอกโซ (hydroxo)
CN ⁻	ไซยาไนด์ (cyanide)	ลบ	ไซยาเนโต (cyanato)
H ⁻	ไฮไดรด์ (hydride)	ลบ	ไฮไดริโด (hydrido)
O ²⁻	ออกไซด์ (oxide)	ลบ	ออกโซ (oxo)
NH ₂ ⁻	เอไมด์ (amide)	ลบ	เอมิโด (amido)
NO ₂ ⁻	ไนโตร (nitro)	ลบ	ไนตริโต (nitrito)
SCN ⁻	ไธโอไซยาเนต (thiocyanate)	ลบ	ไธโอไซยาเนโต (thiocyanato)
NCS ⁻	ไอโซไธโอไซยาเนต (thiocyanate)	ลบ	ไอโซไธโอไซยาเนโต (isothiocyanato)
NH ₃	แอมโมเนียม (ammonia)	กลาง	แอมมีน (ammine)
H ₂ O	น้ำ (water)	กลาง	อะควา (aqua)
CO	คาร์บอนมอนอกไซด์ (carbonmonoxide)	กลาง	คาร์บอนิล (carbonyl)
C ₅ H ₅ N	ไพริดีน (pyridine)	กลาง	ไพริดีน (pyridine)
CH ₃ NH ₂	เมทิลลามีน (methylamine)	กลาง	เมทิลลามีน (methylamine)

ตารางที่ 5.21 ลิแกนด์และชื่อเรียกของลิแกนด์ประเภทไบเดนเทต

ประจุลิแกนด์	ชื่อลิแกนด์	ตัวย่อ	สูตรโครงสร้าง
	เอทิลีนไดเอมีน (ethylenediamine)	en	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
0	ฟีนแอนโทรลีน (phenanthroline)	phen	
	ไบไพรีดีน (bipyridine)	bipy	
-2	ออกซาเลโต (oxalato)	-	
	คาร์บอเนโต (carbonato)	-	

การศึกษาสมดุลของปฏิกิริยาเกิดไอออนเชิงซ้อนจึงความซับซ้อนกว่าปฏิกิริยาแบบบทั่วไป ค่าคงที่สมดุลไอออนเชิงซ้อน (complex-formation constant) เขียนแทนด้วย K_f โดยค่า K_f จะบอกถึงการเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนระหว่างอะตอมกลางกับลิแกนด์

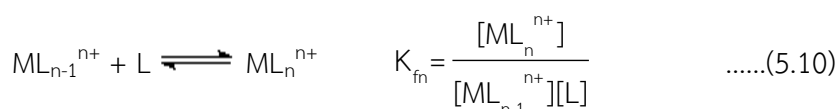
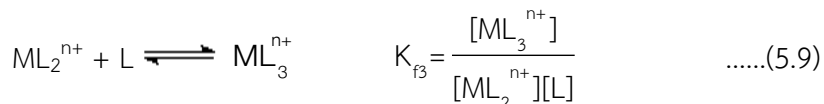
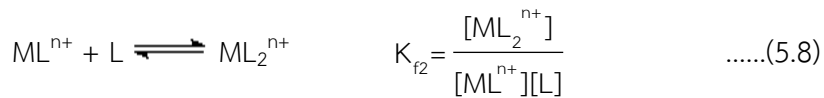
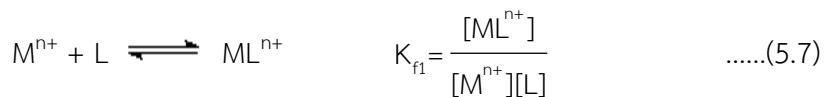
1) สมดุลของปฏิกิริยาเกิดไอออนเชิงซ้อนจากลิแกนด์ชนิดยูนิเดนเทต

ลิแกนด์ชนิดยูนิเดนเทต คือลิแกนด์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนได้ 1 คู่ต่อหนึ่งโมเลกุลลิแกนด์ โดยลิแกนด์ชนิดยูนิเดนเทตสามารถเกิดปฏิกิริยากับไอออนโลหะได้หลายขั้นตอน ทำให้มีค่าคงที่สมดุลไอออนเชิงซ้อนได้หลายค่า โดยปกติถ้ามีไอออนโลหะละลายอยู่ในน้ำ โมเลกุลของน้ำจะล้อมรอบ (hydrated) ไอออนโลหะ ดังนั้น ค่าคงที่การเกิดไอออนเชิงซ้อนจะพิจารณาจากปฏิกิริยาการแทนที่ของลิแกนด์ที่แรงกว่ากับน้ำ

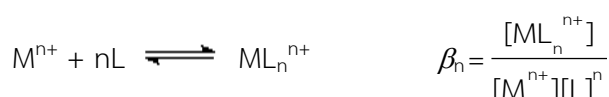
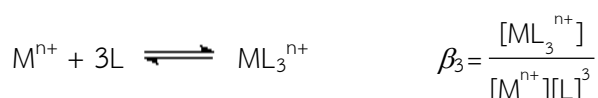
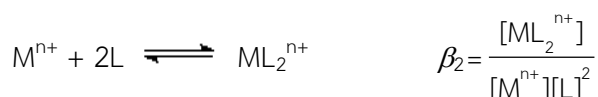
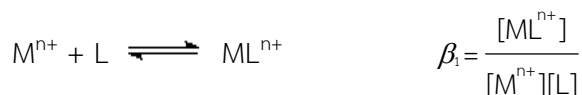
สมมติ M เป็นไอออนโลหะที่มีเลขโคออร์ดิชัน (coordination number) เท่ากับ n และ L เป็นลิแกนด์ชนิดยูนิเดนเทต สามารถเขียนสมการสมดุลไอออนเชิงซ้อน ได้ดังนี้



โดยปฏิกิริยาการแทนที่ของลิแกนด์จะเกิดขึ้นเป็นขั้น ๆ จนกระทั่งเกิด ML_n แต่เพื่อให้สะดวกในการเขียนสมการจึงไม่จำเป็นต้องเขียนไอออนเชิงซ้อนของไอออนโลหะกับน้ำ ไอออนโลหะอาจมีประจุเป็น +1, +2 หรือมากกว่า และลิแกนด์อาจจะเป็นกลางหรือเป็นลบก็ได้ ดังนั้น การเขียนสมการการเกิดไอออนเชิงซ้อนจึงไม่ต้องเขียนจำนวนประจุ ปฏิกิริยาต่างๆ ไป เป็นดังนี้



จากปฏิกิริยาข้างต้น K_{f1} , K_{f2} , K_{f3} และ K_{fn} เป็นค่าคงที่สมดุลการเกิดไอออนเชิงซ้อนขั้นที่ 1, 2, 3 และ n ตามลำดับ โดยค่า K_f เป็นค่าที่ใช้แสดงความเสถียรของไอออนเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นแต่ละขั้น ถ้ามีค่า K_f มาก นั้นแสดงว่าไอออนเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีความเสถียรสูง ค่าคงที่สมดุลรวมของการเกิดไอออนเชิงซ้อน (overall formation constant) แต่ละขั้นจะเขียนแทนด้วย β หาได้ดังนี้



ค่า β เป็นค่าคงที่สมดุลรวมของการเกิดไอออนเชิงซ้อนของไอออนโลหะ (formation constant หรือ stability constant) ค่า β เขียนเป็นค่าคงที่สมดุลรวมของแต่ละขั้นที่เกิดปฏิกิริยาดังนี้

$$\beta = K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{fn} \quad \dots(5.11)$$

ถ้ามีค่า β มาก แสดงว่าไอออนโลหะชอบเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน หรือไอออนเชิงซ้อนนั้น ๆ มีความเสถียรมาก

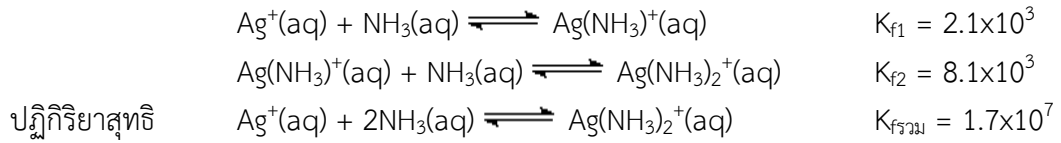
ในสารละลายที่ประกอบด้วยไอออนโลหะและลิแกนด์ ความเข้มข้นรวมทั้งหมดของโลหะ (C_M) จะมีค่าเท่ากับผลรวมของความเข้มข้นของไอออนโลหะที่ไม่ได้เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนและไอออนโลหะที่เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + [ML_n] \quad \dots(5.12)$$

ในกรณีที่สารละลายมีปริมาณของลิแกนด์มาก ๆ ไอออนเชิงซ้อนส่วนใหญ่ในสารละลายจะเป็น ML_n ดังนั้นในการคำนวณสามารถตัดสปีชีส์อื่น ๆ ทิ้งได้

เพื่อป้องกันความสับสนระหว่างเครื่องหมาย [] แสดงความเข้มข้นในสมการค่าคงที่สมดุล (K_f) กับเครื่องหมาย [] แสดงโคออร์ดิเนชันสเฟียร์ในไอออนเชิงซ้อน สมการของปฏิกิริยาการเกิด

ไอออนเชิงซ้อนจึงเขียนเฉพาะสูตรของไอออนเชิงซ้อนโดยไม่แสดงเครื่องหมายโคออร์ดิเนชันสเฟียร์ เช่น การเกิดไอออนเชิงซ้อน $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ จะเกิดขึ้นที่ละขั้นตอน ดังนี้



การคำนวณค่า K_f ของการเกิดไอออนเชิงซ้อนของ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ จากสมการการเกิดไอออนเชิงซ้อนทั้งสองขั้น คือ

$$K_{f1} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = 2.1 \times 10^3$$

$$K_{f2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} = 8.1 \times 10^3$$

$$\beta_2 = K_{f1}K_{f2} = \left(\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \right) \left(\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} \right) = (2.1 \times 10^3)(8.1 \times 10^3)$$

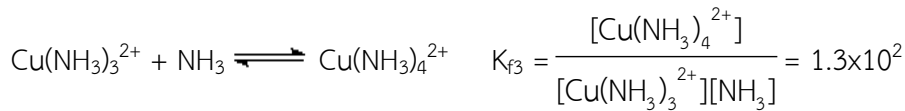
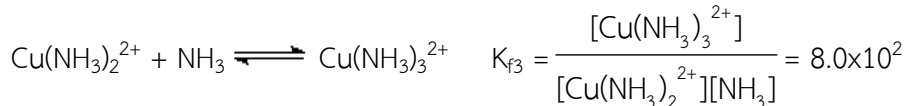
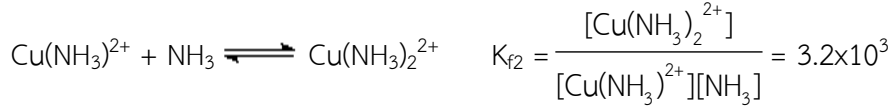
$$\beta_2 = \left(\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \right) = 1.7 \times 10^7$$

ค่าคงที่สมดุลการเกิดไอออนเชิงซ้อน (K_f) ในน้ำของไอออนเชิงซ้อนบางชนิดที่ 25°C แสดงดังตารางที่ 5.22

ตารางที่ 5.22 ค่าคงที่สมดุลการเกิดไอออนเชิงซ้อนในน้ำที่ 25°C

ไอออนเชิงซ้อน	สมการสมดุล	K_f
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$	1.7×10^7
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$	1.0×10^{21}
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{aq})$	2.9×10^{13}
CdBr_4^{2-}	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{Br}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}(\text{aq})$	5.0×10^{13}
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$	8.0×10^{29}
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{SCN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}(\text{aq})$	1.0×10^3
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$	5.0×10^{12}
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}(\text{aq})$	1.0×10^{25}
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 6\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{aq})$	1.2×10^9
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 6\text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$	1.0×10^{35}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 6\text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq})$	1.0×10^{42}

ตัวอย่าง 5.13 จงคำนวณความเข้มข้นของ Cu^{2+} ที่เหลือ และความเข้มข้นของไอออนเชิงซ้อนต่างๆ ที่ภาวะสมดุล เมื่อเติม NH_3 ลงในสารละลาย Cu^{2+} 0.10 mol/L กำหนด $[\text{Cu}^{2+}]$ ที่สมดุลเท่ากับ 0.10 mol/L ปฏิริยาการเกิดไอออนเชิงซ้อน และค่า K_f เป็นดังนี้



วิธีคิด หาปริมาณ Cu^{2+} ทั้งหมดที่อยู่ในรูปไอออนเชิงซ้อนต่างๆ

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ทั้งหมด}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \quad (1)$$

จากสมการ K_{f1} , K_{f2} , K_{f3} และ K_{f4}

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = K_{f1} [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3] \quad (2)$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = K_{f2} [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3] = K_{f1}K_{f2} [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2 \quad (3)$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = K_{f3} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3] = K_{f1}K_{f2}K_{f3} [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^3 \quad (4)$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = K_{f4} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3] = K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4} [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4 \quad (5)$$

คำนวณหา $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}}$ จากสมการ (1) ดังนี้

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ทั้งหมด}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} + K_{f1} [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3] + K_{f1}K_{f2} [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2 + K_{f1}K_{f2}K_{f3} [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^3 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4} [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ทั้งหมด}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} \{1 + [\text{NH}_3](K_{f1} + K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3] + K_{f1}K_{f2}K_{f3}[\text{NH}_3]^2 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4}[\text{NH}_3]^3)\}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ทั้งหมด}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} \{1 + (0.10)[(1.3 \times 10^4) + (4.16 \times 10^7) + 3.33 \times 10^{10} + (4.33 \times 10^{12})]\}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ทั้งหมด}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} \{1 + 4.36 \times 10^{11}\}$$

$$= [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} \times (4.36 \times 10^{11})$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} &= \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ทั้งหมด}}}{(4.36 \times 10^{11})} \\ &= \frac{0.10}{4.36 \times 10^{11}} = 2.29 \times 10^{-13} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นของไอออนเชิงซ้อนต่างๆ หาได้จากสมการ (2) ถึงสมการ (5) ดังนี้

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = 3.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = 7.3 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = 1.8 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

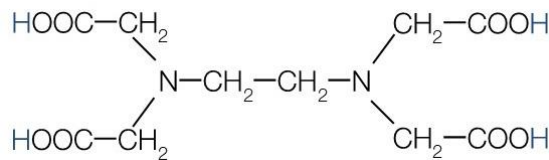
$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 3.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

5.4.2 สมดุลของไอออนเชิงซ้อน EDTA

กรดเอทิลีนไดแอมีนเทตระอะซีติก (ethylene diamine tetraacetic acid) หรือเรียกกันทั่วไปว่า อีดีทีเอ (EDTA) เป็นสารอินทรีย์ที่นิยมใช้เป็นลิแกนด์ในการเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนกับไอออนโลหะหลายชนิด โดยอีดีทีเอสามารถเกิดไอออนเชิงซ้อนกับไอออนโลหะได้มากกว่า 40 ชนิดโดยไม่ขึ้นกับประจุของไอออนโลหะ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่มีอัตราส่วนจำนวนโมลเป็น 1:1 และไอออนเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีความเสถียรสูง

อีดีทีเอจัดเป็นลิแกนด์ชนิดเฮกซะเดนเทต โดยมีคู่อิเล็กตรอนมาจากหมู่อะมิโน 2 หมู่ และหมู่คาร์บอกซิลิกอีก 4 หมู่ แต่เป็นสารที่ละลายน้ำได้น้อยมาก แต่เกลือโซเดียมของอีดีทีเอละลายน้ำได้ดี สูตรโครงสร้างโมเลกุลของอีดีทีเอ แสดงดังภาพที่ 5.28

อีดีทีเอ มีสมบัติเป็นกรดอ่อนชนิดเฮกซะโปรติก (H_6Y^{2+}) มีโปรตอนที่ถูกแทนที่ได้ด้วยไอออนโลหะ 6 ตัว ค่า pK_a ของอีดีทีเอแสดงดังตารางที่ 5.23 โดยค่า pK_{a1} ถึง pK_{a4} เป็นการแตกตัวของหมู่คาร์บอกซิลิก ส่วน pK_{a5} และ pK_{a6} เป็นการแตกตัวของโปรตอนที่หมู่อะมิโน (ammonium proton)



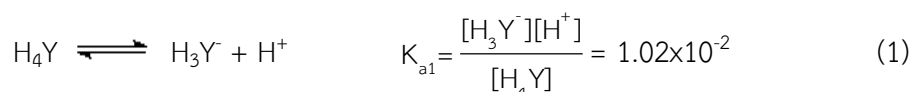
ภาพที่ 5.28 สูตรโครงสร้างโมเลกุล EDTA

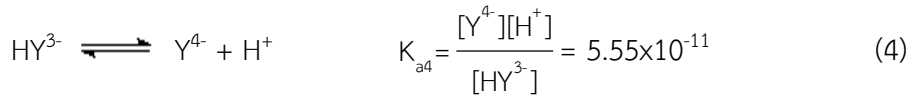
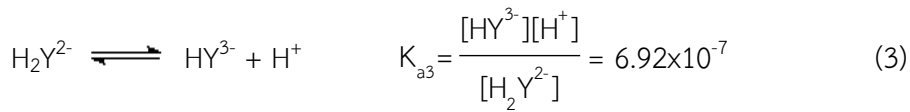
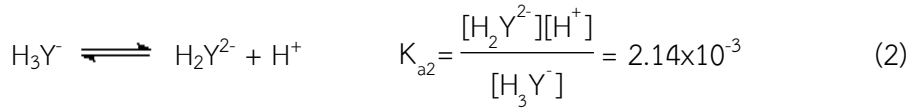
ตารางที่ 5.23 ค่า pK_a ของ EDTA ที่ 25°C

ปฏิกิริยาแตกตัว	pK_a
$H_6Y^{2+} \rightleftharpoons H_5Y^+ + H^+$	0
$H_5Y^+ \rightleftharpoons H_4Y + H^+$	1.50
$H_4Y \rightleftharpoons H_3Y^- + H^+$	2.00
$H_3Y^- \rightleftharpoons H_2Y^{2-} + H^+$	2.69
$H_2Y^{2-} \rightleftharpoons HY^{3-} + H^+$	6.13
$HY^{3-} \rightleftharpoons Y^{4-} + H^+$	10.37

โดย H_6Y^{2+} เป็นอนุพลที่เกิดขึ้นในสภาวะที่เป็นกรดสูง โดยการแทนที่โปรตอน (protonation) ทั้งหมด ซึ่งจะเห็นได้ว่าเป็นการแตกตัวได้ดี เช่นเดียวกับ H_5Y^+ ส่วน Y^{4-} เป็นอนุพลที่สูญเสียโปรตอน (deprotonation) ทั้งหมด ซึ่งจะเกิดได้ดีในสภาวะที่มีความเป็นกรดต่ำและมีความสามารถแตกตัวได้น้อย (วรวิทย์ จันทรสุวรรณ, 2563)

EDTA ในสภาวะที่เป็นกรดอ่อนซึ่งไม่มีประจุ (neutral weak acid) จึงจัดเป็นกรดอ่อนชนิดเทตระโปรติก (tetraprotic acid) โดยรูปทั่วไปของ EDTA เขียนเป็น H_4Y มีค่าคงที่การแตกตัวได้ 4 ค่า ดังนี้





จากค่า K_a จะเห็นได้ว่าค่า K_{a1} และ K_{a2} มีค่ามากและแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย การแตกตัวของ H^+ สองตัวแรกจะเกิดขึ้นได้ดี เนื่องจากเป็น H^+ ของหมู่คาร์บอกซิลิกที่อยู่ปลายในแนวทแยงมุมของโมเลกุล แต่ H^+ ตัวที่สามและสี่จะแตกตัวได้ยากขึ้น (ค่า K_a ต่ำ) ทำให้แตกตัวได้น้อย เนื่องจากอิทธิพลของประจุลบของหมู่คาร์บอกซิเลต (carboxylate group)

การพิจารณาปริมาณของแต่ละอนุภาคที่แตกตัวจะอยู่ที่เทอมของความเข้มข้นสัมพัทธ์ (relative concentration) หรือเศษส่วนของแต่ละองค์ประกอบ (fraction) เขียนแทนด้วยเครื่องหมาย α เช่น $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ คือ ความเข้มข้นของอนุภาค Y^{4-} ต่อองค์ประกอบทั้งหมดของ EDTA ดังนี้

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{H}_6\text{Y}^{2+}] + [\text{H}_5\text{Y}^+] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]} \quad \dots(5.13)$$

เมื่อผลรวมความเข้มข้นอนุภาคของ H_4Y ทั้งหมด เขียนแทนด้วย C_T สมการจึงเขียนได้ดังนี้

$$C_T = [\text{H}_6\text{Y}^{2+}] + [\text{H}_5\text{Y}^+] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}] \quad \dots(5.14)$$

ดังนั้น $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{C_T} \quad \dots(5.15)$

เมื่อเราพิจารณาเฉพาะ H_4Y ไม่รวมอนุภาค H_6Y^{2+} และ H_5Y^+ เนื่องจากอนุภาคทั้งสองจะแตกตัวได้ดีจึงเหลือน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของ EDTA และอนุภาคอื่น ๆ ดังนั้น เศษส่วนของแต่ละองค์ประกอบจึงพิจารณาเฉพาะ H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} และ Y^{4-} ซึ่งเขียนแทนด้วย α_0 , α_1 , α_2 , α_3 , และ α_4 ตามลำดับ ดังนี้

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_4\text{Y}]}{C_T}, \alpha_1 = \frac{[\text{H}_3\text{Y}^-]}{C_T}, \alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{C_T}, \alpha_3 = \frac{[\text{HY}^{3-}]}{C_T}, \text{ และ } \alpha_4 = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{C_T}$$

จากสมการ (1) ถึง (4) ค่าความเข้มข้นของแต่ละอนุภาค เขียนได้ดังนี้

สมการ (1) $[\text{H}_3\text{Y}^-] = \frac{K_{a1}[\text{H}_4\text{Y}]}{[\text{H}^+]} \quad (5)$

สมการ (2) $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_4\text{Y}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (6)$

สมการ (3) $[\text{HY}^{3-}] = \frac{K_{a3}[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}_4\text{Y}]}{[\text{H}^+]^3} \quad (7)$

$$\text{สมการ (4)} \quad [Y^{4-}] = \frac{K_{a4} [HY^{3-}]}{[H^+]} = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} [H_4Y]}{[H^+]^4} \quad (8)$$

แทนค่า $[H_3Y^-]$, $[H_2Y^{2-}]$, $[HY^{3-}]$ และ $[Y^{4-}]$ ลงในสมการ C_T จะได้ดังนี้

$$C_T = [H_4Y] + \frac{K_{a1} [H_4Y]}{[H^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2} [H_4Y]}{[H^+]^2} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H_4Y]}{[H^+]^3} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} [H_4Y]}{[H^+]^4} \quad (9)$$

$$C_T = [H_4Y] \left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{[H^+]^3} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}}{[H^+]^4} \right) \quad (10)$$

ย้ายข้างสมการ จะได้

$$[H_4Y] = \frac{C_T}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{[H^+]^3} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}}{[H^+]^4}} \quad (11)$$

นำ $\frac{[H^+]^4}{[H^+]^4}$ คูณตลอด

$$[H_4Y] = \frac{C_T [H^+]^4}{[H^+]^4 + K_{a1} [H^+]^3 + K_{a1} K_{a2} [H^+]^2 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}} \quad (12)$$

แล้วแทน $[H_4Y]$ ลงในสมการ α_0 จะได้

$$\alpha_0 = \frac{\left(\frac{C_T [H^+]^4}{[H^+]^4 + K_{a1} [H^+]^3 + K_{a1} K_{a2} [H^+]^2 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}} \right)}{C_T} \quad (13)$$

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^4}{[H^+]^4 + K_{a1} [H^+]^3 + K_{a1} K_{a2} [H^+]^2 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}} \quad (14)$$

ในการทำงานเดียวกันกับ α_0 เราทำการแทนค่าในสมการ α_1 , α_2 , α_3 , และ α_4 ได้ดังนี้

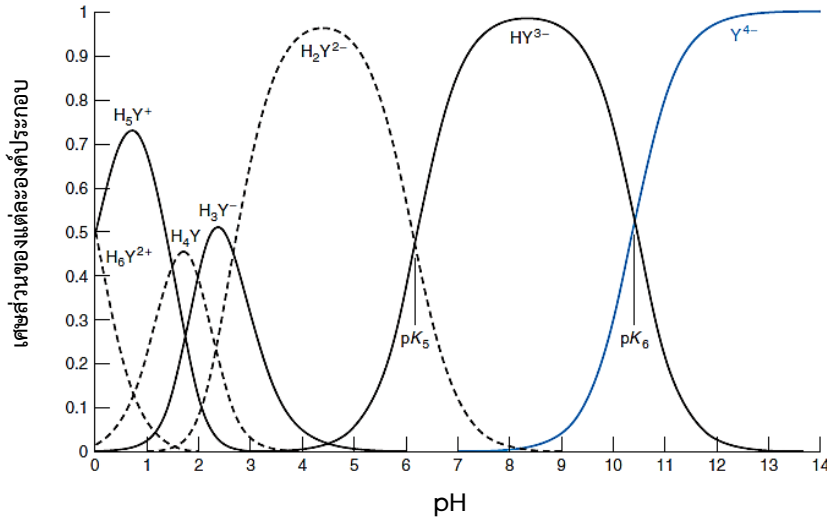
$$\alpha_1 = \frac{K_{a1} [H^+]^3}{[H^+]^4 + K_{a1} [H^+]^3 + K_{a1} K_{a2} [H^+]^2 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}} \quad (15)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2} [H^+]^2}{[H^+]^4 + K_{a1} [H^+]^3 + K_{a1} K_{a2} [H^+]^2 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}} \quad (16)$$

$$\alpha_3 = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H^+]}{[H^+]^4 + K_{a1} [H^+]^3 + K_{a1} K_{a2} [H^+]^2 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}} \quad (17)$$

$$\alpha_4 = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}}{[H^+]^4 + K_{a1} [H^+]^3 + K_{a1} K_{a2} [H^+]^2 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}} \quad (18)$$

ค่า α_n จะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายเท่านั้น เมื่อกำหนดค่า α_n ที่ pH ต่างๆ แล้ว นำมาสร้างกราฟจะได้ดังภาพที่ 5.29



ภาพที่ 5.29 องค์ประกอบของอนุมูล EDTA ที่ pH ต่าง ๆ. ที่มาจาก *Quantitative Chemical Analysis* (p.233), by D.C. Harris, 2007, W.H. Freeman and Company.

เมื่อ H_4Y แตกตัวในน้ำจะประกอบด้วยอนุมูล H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} และ Y^{4-} ซึ่งการแตกตัวของ H_4Y ในน้ำจะแปรผันตาม pH ของสารละลาย ดังภาพที่ 5.29 จะเห็นว่าที่ pH เป็นกรดสูง EDTA ส่วนใหญ่อยู่ในรูป H_4Y และ H_3Y^- ในช่วงที่สารละลาย pH 3-6 องค์ประกอบของ EDTA จะอยู่ในรูป H_2Y^{2-} สำหรับสารละลายที่เป็นกลางหรือค่อนข้างเป็นเบสอ่อน pH อยู่ในช่วง 6-10 จะมี HY^{3-} เป็นส่วนใหญ่ แต่ถ้าสารละลายมี pH มากกว่า 10 องค์ประกอบของ EDTA จะเป็น Y^{4-} นั่นคือ $[H_3Y^-]$, $[H_2Y^{2-}]$, $[HY^{3-}]$ และ $[Y^{4-}]$ ต่างขึ้นอยู่กับค่า pH ดังตารางที่ 5.24 แสดงค่า α_4 ที่ขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย

ตารางที่ 5.24 ค่า α_4 ที่ขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายที่ 20°C (Harris, 2007)

pH	α_4	pH	α_4
0	1.3×10^{-23}	8.0	4.2×10^{-3}
1.0	1.4×10^{-18}	9.0	4.1×10^{-2}
2.0	2.6×10^{-14}	10.0	0.30
3.0	2.1×10^{-11}	11.0	0.81
4.0	3.0×10^{-9}	12.0	0.98
5.0	2.9×10^{-7}	13.0	1.00
6.0	1.8×10^{-5}	14.0	1.00
7.0	3.8×10^{-4}		

ตัวอย่าง 5.14 เศษส่วนของ Y^{4-} ในสารละลาย EDTA 0.100 mol/L ที่ pH 6.00 โดยมีองค์ประกอบของแต่ละอนุกรม EDTA เป็นดังนี้ $[H_6Y^{2+}] = 8.9 \times 10^{-20}$, $[H_5Y^+] = 8.9 \times 10^{-14}$, $[H_4Y] = 2.8 \times 10^{-7}$, $[H_3Y] = 2.8 \times 10^{-5}$, $[H_2Y^{2-}] = 0.057$, $[HY^{3-}] = 0.043$, $[Y^{4-}] = 1.8 \times 10^{-6}$ mol/L จงหา $\alpha_{Y^{4-}}$

วิธีคิด

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}$$

$$= \frac{1.8 \times 10^{-6}}{(8.9 \times 10^{-20}) + (8.9 \times 10^{-14}) + (2.8 \times 10^{-7}) + (2.8 \times 10^{-5}) + (0.057) + (0.043) + (1.8 \times 10^{-6})}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5}$$

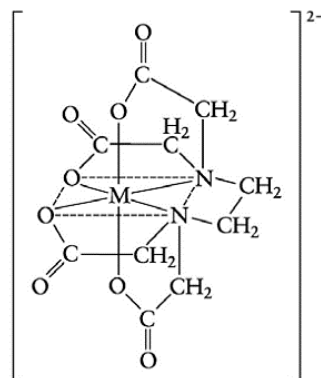
1) ค่าคงที่การเกิดไอออนเชิงซ้อนของ EDTA

ไอออนเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนโลหะกับ EDTA เกิดเป็นสารคีเลตที่มีความเสถียรสูง ค่าคงที่การเกิดไอออนเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะกับ EDTA มีค่าสูง



เมื่อ K_f = ค่าคงที่การเกิดไอออนเชิงซ้อน หรือเขียนอีกอย่างเป็น K_{MY}

เนื่องจากลักษณะการเกิดพันธะทางเคมีของลิแกนด์ที่มีทิศทางทำให้ไอออนโลหะอยู่ตรงกลางล้อมรอบด้วยลิแกนด์ ซึ่งทำให้ไอออนโลหะแยกตัวออกจากโมเลกุลของตัวทำละลายได้ ลักษณะการเกิดไอออนเชิงซ้อนของโลหะชนิดไดวาเลนต์ (ประจุ +2) บางชนิดกับสารละลาย EDTA แสดงดังภาพที่ 5.30 ซึ่งเป็นการเกิดพันธะระหว่างหมู่คาร์บอกซิลิก 4 หมู่ และหมู่แอมีน 2 หมู่ กับไอออนโลหะ M^{n+} เกิดเป็นสารคีเลต $MY^{(n-4)+}$



ภาพที่ 5.30 สูตรโครงสร้างของไอออนเชิงซ้อน M-EDTA (เมื่อ M เป็นไอออนโลหะชนิดไดวาเลนต์)

ตารางที่ 5.25 ค่าคงที่การเกิดไอออนเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะกับ EDTA (Skoog et al., 2014)

แคตไอออน	K_{MY}	$\log K_{MY}$	แคตไอออน	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Li^+	8.9×10^2	2.95	Lu^{3+}	5.5×10^{19}	19.74
Na^+	7.2×10^1	1.86	Co^{3+}	2.5×10^{41}	41.4
K^+	6.31	0.8	Zr^{4+}	2.0×10^{29}	29.3
Be^{2+}	5.0×10^9	9.7	Hf^{4+}	3.2×10^{29}	29.5
Mg^{2+}	4.9×10^8	8.69	VO^{2+}	5.0×10^{18}	18.7
Ca^{2+}	5.0×10^{10}	10.70	Ag^+	1.6×10^7	7.20
Sr^{2+}	5.2×10^8	8.72	Tl^+	2.6×10^6	6.41
Ba^{2+}	7.6×10^7	7.88	Pd^{2+}	4.0×10^{25}	25.6
Y^{3+}	1.2×10^{18}	18.08	Zn^{2+}	3.2×10^{16}	16.5
La^{3+}	2.3×10^{15}	15.36	Cd^{2+}	3.2×10^{16}	16.5
Mn^{2+}	7.8×10^{13}	13.89	Hg^{2+}	3.2×10^{21}	21.5
Fe^{2+}	2.0×10^{14}	14.30	Sn^{2+}	2.0×10^{18}	18.3
Co^{2+}	2.8×10^{16}	16.45	Pb^{2+}	1.0×10^{18}	18.0
Ni^{2+}	2.5×10^{18}	18.4	Al^{3+}	2.5×10^{16}	16.4
Cu^{2+}	6.0×10^{18}	18.78	Ga^{3+}	5.0×10^{21}	21.7
Ti^{3+}	2.0×10^{31}	21.3	In^{3+}	7.9×10^{24}	24.9
V^{3+}	7.9×10^{25}	25.9	Ce^{3+}	8.5×10^{15}	15.93
Cr^{3+}	2.5×10^{23}	23.4	Bi^{3+}	6.3×10^{27}	27.8
Mn^{3+}	1.6×10^{25}	25.2	Th^{4+}	1.6×10^{23}	23.2
Fe^{3+}	1.3×10^{25}	25.1	Tl^{3+}	2.0×10^{35}	35.3

2) ค่าคงที่การเกิดไอออนเชิงซ้อนอย่างมีเงื่อนไข

ค่าคงที่การเกิดไอออนเชิงซ้อนอย่างมีเงื่อนไข (conditional formation constant; K') เป็นค่า K_f ของการเกิดไอออนเชิงซ้อนที่ pH ค่าใดค่าหนึ่งโดยเฉพาะ เนื่องจากการไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อนของ EDTA จะต้องควบคุม pH ของสารละลายให้คงที่ การคำนวณเทอมต่างๆ ในสมการค่า K_f จะสะดวกขึ้น ยกเว้นเทอม $[Y^{4-}]$ ซึ่งจะสัมพันธ์กับรูปแบบอื่นๆ ของ H_4Y โดยจะแทน $[Y^{4-}]$ ให้อยู่ในเทอมของ α_4 ซึ่งจะสามารถหาค่าเฉพาะได้ที่ pH ต่างๆ ได้จาก

$$\alpha_4 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{[H^+]^4 + K_{a1}[H^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \quad \dots(5.17)$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} \quad \dots(5.18)$$

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 C_T \quad \dots(5.19)$$

จากปฏิกิริยา $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+}$ จะได้

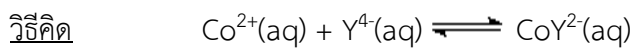
$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad \dots(5.20)$$

$$\text{ดังนั้น} \quad K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]\alpha_4 C_T} \quad \dots(5.21)$$

$$K'_{MY} = K_{MY}\alpha_4 = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]C_T} \quad \dots(5.22)$$

เรียก K'_{MY} ว่าค่าคงที่การเกิดไอออนเชิงซ้อนอย่างมีเงื่อนไข ซึ่งขึ้นอยู่กับ α_4 หรือขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย

ตัวอย่าง 5.15 จงคำนวณความเข้มข้นที่สมดุลของไอออน Co^{2+} ในสารละลาย CoY^{2-} 0.0100 mol/L ที่สารละลาย pH 3.0 และ pH 10.0



$$K_{CoY^{2-}} = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][Y^{4-}]} = 2.8 \times 10^{16}$$

$$[CoY^{2-}]_{\text{ที่สมดุล}} = [CoY^{2-}] - [Co^{2+}]_{\text{ที่แตกตัว}}$$

$$[CoY^{2-}]_{\text{ที่สมดุล}} = 0.0150 - [Co^{2+}]_{\text{ที่แตกตัว}}$$

สมมติให้ $[Co^{2+}]_{\text{ที่แตกตัว}} < 0.0150$ mol/L มากๆ (เทอม $[Co^{2+}]_{\text{ที่แตกตัว}}$ จึงตัดทิ้งได้)

$$[CoY^{2-}]_{\text{ที่สมดุล}} = 0.0150 \text{ mol/L}$$

เนื่องจากในสารละลายไอออนเชิงซ้อนจะมีทั้ง Co^{2+} และ EDTA ในรูปต่างๆ

$$[Co^{2+}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y] + [H_4Y] + C_T$$

จากสมการ $K'_{CoY^{2-}} = \alpha_4 K_{CoY^{2-}} = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}]C_T}$

$$K'_{CoY^{2-}} = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}]C_T} = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}]^2} = \alpha_4 K_{CoY^{2-}}$$

ที่ pH 3.0 ค่า $\alpha_4 = 2.1 \times 10^{-11}$

$$\frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}]^2} = (2.1 \times 10^{-11})(2.8 \times 10^{16})$$

$$[Co^{2+}] = \sqrt{\frac{0.0100}{(2.1 \times 10^{-11})(2.8 \times 10^{16})}}$$

$$= 4.12 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

ที่ pH 10.0 ค่า $\alpha_4 = 0.30$

$$[Co^{2+}] = \sqrt{\frac{0.0100}{(0.30)(2.8 \times 10^{16})}}$$

$$= 3.45 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

ตัวอย่าง 5.16 จงคำนวณความเข้มข้นที่สมดุลของไอออน Co^{2+} ในสารละลายผสมระหว่างสารละลาย Co^{2+} 0.0500 mol/L ปริมาตร 25.00 mL กับสารละลาย EDTA 0.050 mol/L ปริมาตร 50.00 mL ที่ pH 10.0

วิธีคิด

$$\text{mmol CoY}^{2-}(\text{ที่เกิดขึ้น}) = \text{mmol Co}^{2+}(\text{ที่เติม})$$

$$[\text{CoY}^{2-}]_{(\text{ที่เกิดขึ้น})} = \frac{(0.0500 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL})}{75.00 \text{ mL}} = 0.0167 \text{ mol/L}$$

$$\text{mmol Y}^{4-}(\text{ที่เหลือ}) = \text{mmol Y}^{4-} - \text{mmol Co}^{2+}(\text{ที่เติม})$$

$$[\text{Y}^{4-}]_{(\text{ที่เหลือ})} = \left(\frac{2.50 \text{ mmol}}{75.00 \text{ mL}} \right) - \left(\frac{1.25 \text{ mmol}}{75.00 \text{ mL}} \right) = 0.0167 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CoY}^{2-}]_{\text{ที่สมดุล}} = 0.0167 - [\text{Ni}^{2+}]_{\text{ที่แตกตัว}}$$

สมมติให้ $[\text{Co}^{2+}]_{\text{ที่แตกตัว}} < 0.0167 \text{ mol/L}$ มาก ๆ (เทอม $[\text{Co}^{2+}]_{\text{ที่แตกตัว}}$ จึงตัดทิ้งได้)

$$\text{ดังนั้น} \quad [\text{CoY}^{2-}]_{\text{ที่สมดุล}} = 0.0167 \text{ mol/L}$$

ที่จุดนี้ ความเข้มข้นของ EDTA ที่ไม่ได้เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน คือ ความเข้มข้นของ EDTA ที่เหลือ

$$\text{ดังนั้น} \quad C_T = [\text{EDTA}] = 0.0167 \text{ mol/L}$$

$$K'_{\text{CoY}} = \frac{[\text{CoY}^{2-}]}{[\text{Co}^{2+}]C_T} = \alpha_4 K_{\text{CoY}^{2-}}$$

$$\frac{0.0167 \text{ mol/L}}{[\text{Co}^{2+}] \times 0.0167 \text{ mol/L}} = \alpha_4 K_{\text{CoY}^{2-}}$$

ที่ pH = 10.0 ค่า $\alpha_4 = 0.30$ และค่า $K_{\text{CoY}^{2-}} = 2.8 \times 10^{16}$

$$[\text{Co}^{2+}] = \frac{0.0167 \text{ mol/L}}{(0.30)(2.8 \times 10^{16})(0.0167 \text{ mol/L})} \\ = 1.19 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$$

5.4.3 กราฟการไทเทรตด้วยสารละลาย EDTA

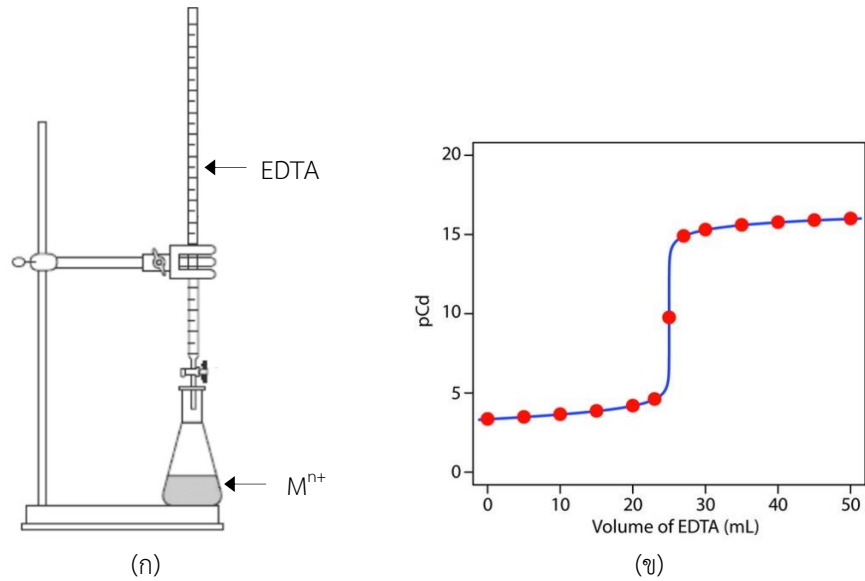
กราฟการไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อนมีวิธีการสร้างแบบเดียวกับการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดตะกอน โดยให้ปริมาตรสารละลาย EDTA เป็นแกน x และให้ p-ฟังก์ชันของไอออนโลหะ [M] เป็นแกน y ดังภาพที่ 5.31

เนื่องจาก p-ฟังก์ชัน หมายถึง $-\log$ ดังนั้น

$$\text{p-ฟังก์ชันของ [M]} \quad \text{หมายถึง} \quad -\log[M] = \text{pM}$$

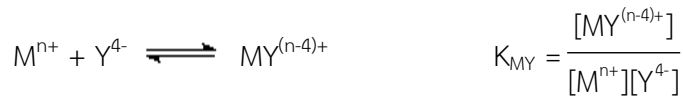
ลักษณะของกราฟการไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อนที่เกี่ยวข้องกับสารละลาย EDTA ขึ้นอยู่กับปัจจัย ดังนี้

- 1) ความเข้มข้นของสารละลาย
- 2) ค่า K_f (ภาพที่ 5.32)
- 3) ค่า pH
- 4) ความเข้มข้นของสารที่ทำให้เกิดไอออนเชิงซ้อนชนิดอื่น

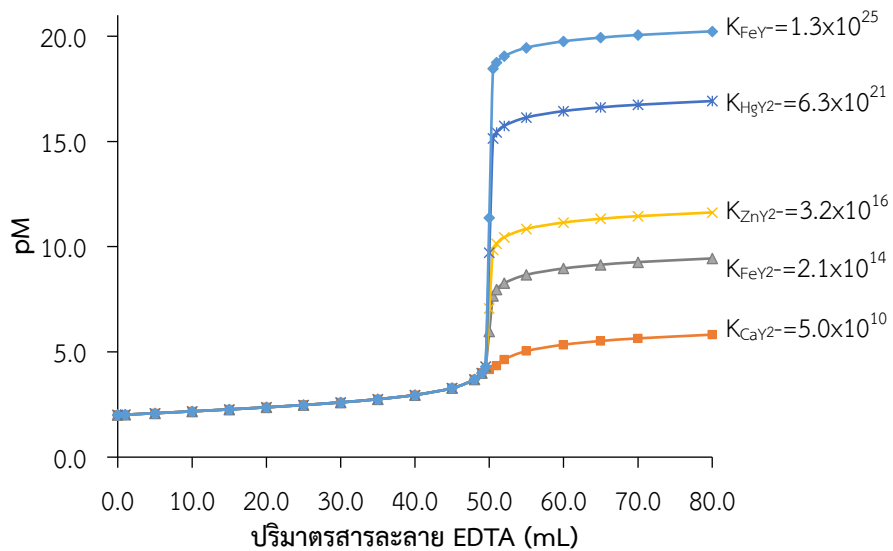


ภาพที่ 5.31 การไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อนของสารละลาย EDTA (ก) การติดตั้ง และ (ข) กราฟการไทเทรต

เมื่อไอออนโลหะ M^{n+} รวมตัวกับ EDTA ดังปฏิกิริยา



ถ้าค่า K_{MY} มีค่ามาก แสดงว่าปฏิกิริยาระหว่างไอออนโลหะกับสารละลาย EDTA จะเกิดขึ้นสมบูรณ์ เช่น ปฏิกิริยาระหว่างไอออนโลหะต่างๆ เข้มข้น 0.010 mol/L ปริมาตร 50.00 mL กับสารละลาย EDTA 0.010 mol/L ปริมาตรต่าง ๆ กัน จะได้กราฟการไทเทรตมีลักษณะดังภาพที่ 5.32 ซึ่งไอออนเชิงซ้อนที่มีค่า K_{MY} สูงจะได้กราฟที่มีความชันมากและมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pM กว้าง ซึ่งจะทำให้สังเกตจุดยุติได้ง่าย



ภาพที่ 5.32 กราฟการไทเทรตไอออนโลหะ M^{n+} เข้มข้น 0.010 mol/L ปริมาตร 50.00 mL กับสารละลาย EDTA 0.010 mol/L ที่ pH=6.0

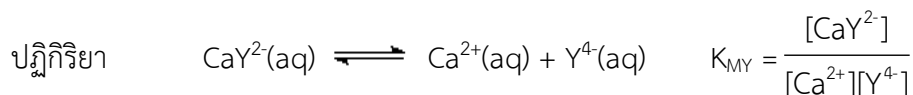
การคำนวณค่า pM ของการไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อนเหมือนกับวิธีวิเคราะห์โดยการไทเทรตประเภทอื่น ๆ ที่มีช่วงการคำนวณ 4 ช่วงด้วยกันคือ จุดเริ่มต้น ช่วงก่อนจุดสมมูล จุดสมมูล และช่วงหลังจุดสมมูล แนวคิดการคำนวณสรุปได้ในตารางที่ 5.26

ตารางที่ 5.26 แนวคิดการคำนวณ pM ของการไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อน

ช่วงที่	ชื่อเรียกช่วง	คำอธิบาย
$M^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightleftharpoons MY^{2-}(aq)$ $K_{MY} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}][Y^{4-}]}, \quad K'_{MY^{2-}} = K_{MY^{2-}} \alpha_4$		
1	จุดเริ่มต้น (initial point)	ช่วงที่ยังไม่มีการเติมตัวไทเทรตลงไป $[M^{2+}] =$ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ M^{2+} $pM = -\log[M^{2+}]$
2	ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล (pre-equivalent point)	ช่วงเมื่อเริ่มเติมตัวไทเทรตลงไปแต่ยังไม่ถึงจุดสมมูล (mmol ของตัวไทเทรตที่เติมน้อยกว่า mmol ของตัวไทเทรตที่จุดสมมูล) ช่วงนี้ค่า pM คำนวณจาก $[M^{2+}]$ ที่เหลือ $mmol M^{2+} = mmol M^{2+}(\text{เริ่มต้น}) - mmol Y^{4-}(\text{ที่เติม})$ $pM = -\log[M^{2+}]$
3	จุดสมมูล (equivalent point)	ช่วงที่จำนวนโมลตัวไทเทรตทำปฏิกิริยาพอดีกับตัวถูกไทเทรต $mmol Y^{4-} = mmol M^{2+}$ $mmol MY^{2-}(\text{ที่เกิดขึ้น}) = mmol Y^{4-}(\text{ที่เติม})$ $[MY^{2-}]_{\text{ที่เกิดขึ้น}} = [Y^{4-}]_{\text{ที่เติม}}$ คำนวณ $[M^{2+}]$ จาก $K'_{MY^{2-}} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}][Y^{4-}]}$ โดยที่ $[M^{2+}] = [Y^{4-}]$ $[M^{2+}] = \sqrt{\frac{[MY^{2-}]}{K'_{MY^{2-}}}}$ $pM = -\log[M^{2+}]$
4	ช่วงหลังจุดสมมูล (post-equivalent point)	ช่วงเมื่อเติมตัวไทเทรตลงไปเกินจุดสมมูล (mmol ตัวไทเทรตที่เติมมากกว่า mmol ตัวไทเทรตที่จุดสมมูล) $mmol Y^{4-} > mmol M^{2+}$ $mmol Y^{4-}(\text{ที่เหลือ}) = mmol Y^{4-}(\text{ที่เติม}) - mmol Y^{4-}(\text{ที่จุดสมมูล})$ $[MY^{2-}]_{\text{ที่เกิดขึ้น}} = mmol Y^{4-}(\text{ที่สมมูล}) / ปริมาตรรวม$ $C_T = mmol Y^{4-}(\text{ที่เหลือ}) / ปริมาตรรวม$ คำนวณ $[M^{2+}]$ จาก $K'_{MY^{2-}} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}] C_T}$ $pM = -\log[M^{2+}]$

ตัวอย่าง 5.17 จงแสดงการสร้างกราฟการไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อนระหว่างไอออน Ca^{2+} กับ สารละลาย EDTA ในการไทเทรตสารละลาย Ca^{2+} 5.00×10^{-3} mol/L ปริมาตร 50.00 mL ด้วย สารละลาย EDTA เข้มข้น 0.0100 mol/L (กำหนดค่า $K_{MY} = 5.0 \times 10^{10}$ และ $\text{pH} = 10.0$)

วิธีคิด การสร้างกราฟการไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อนต้องคำนวณ pCa ของสารละลายเมื่อเติม สารละลาย EDTA ลงไปที่มีปริมาตรแตกต่างกัน



$$\begin{aligned} \text{คำนวณ} \quad K'_{\text{CaY}^{2-}} &= K_{\text{CaY}^{2-}} \alpha_4 \\ &= (5.0 \times 10^{10})(3.0 \times 10^{-1}) = 1.5 \times 10^{10} \end{aligned}$$

ขั้นแรกต้องคำนวณปริมาตรของตัวไทเทรตที่จุดสมมูลก่อน จากปฏิกิริยาอัตราส่วนจำนวนโมลเป็น 1:1

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นที่จุดสมมูล} \quad \text{mmol EDTA} &= \text{mmol Ca}^{2+} \\ M_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} &= M_{\text{Ca}^{2+}} V_{\text{Ca}^{2+}} \\ (0.0100 \text{ mol/L}) V_{\text{EDTA}} &= (5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L})(50.00 \text{ mL}) \\ V_{\text{EDTA}} &= \frac{(5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L})(50.00 \text{ mL})}{0.0100 \text{ mol/L}} \\ &= 25.0 \text{ mL} \end{aligned}$$

ดังนั้น ปริมาตรของตัวไทเทรต EDTA ที่จุดสมมูลเท่ากับ 25.0 mL ถ้าปริมาตรของตัวไทเทรต ที่เติมลงไปน้อยกว่า 25.0 mL วิธีคำนวณค่า pM เป็นแบบก่อนจุดสมมูล แต่ถ้าปริมาตรของตัว ไทเทรต EDTA ที่เติมลงไปมากกว่า 25.0 mL วิธีคำนวณค่า pM เป็นแบบหลังจุดสมมูล ดังนั้น เราจึง กำหนดปริมาตรตัวไทเทรตเพื่อเป็นแนวทางการสร้างกราฟเป็นดังนี้ 0 mL, 1.00 mL, 12.50 mL 20.00 mL, 24.50 mL, 25.00 mL, 25.50 mL, 30.00 mL, 50.00 mL ตามลำดับ

ก) เมื่อยังไม่เติมสารละลาย EDTA (จุดเริ่มต้น) ในสารละลายมีแต่ Ca^{2+} เท่านั้น

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\ &= -\log(5.00 \times 10^{-3}) \\ \text{pCa} &= 2.301 \end{aligned}$$

ข) เติมสารละลาย EDTA 0.0100 mol/L ปริมาตร 1.00 mL (ช่วงก่อนจุดสมมูล)

$$\begin{aligned} \text{mmol Ca}^{2+} &= 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 50.00 \text{ mL} = 0.250 \text{ mmol} \\ \text{mmol Y}^{4-} &= 0.0100 \text{ mol/L} \times 1.00 \text{ mL} = 0.0100 \text{ mmol} \end{aligned}$$

ในช่วงนี้ $[\text{Ca}^{2+}]$ ทั้งหมดในระบบ จะพิจารณาจาก $[\text{Ca}^{2+}]$ ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากับ EDTA และ $[\text{Ca}^{2+}]$ ที่แตกตัวจากไอออนเชิงซ้อน CaY^{2-} (ซึ่งเท่ากับ C_T)

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} + C_T$$

แต่ C_T มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}}$ ดังนั้น จึงตัด C_T ที่ทิ้งได้ ไม่นำมาคำนวณ จะได้

$$\begin{aligned} \text{mmol Ca}^{2+} &= \text{mmol Ca}^{2+}_{\text{(ที่เหลือ)}} \\ \text{mmol Ca}^{2+} &= \text{mmol Ca}^{2+}_{\text{(เริ่มต้น)}} - \text{mmol Ca}^{2+}_{\text{(ที่เกิดขึ้น)}} \end{aligned}$$

โดย $\text{mmol Ca}^{2+}_{\text{(ที่เกิดขึ้น)}} = \text{mmol EDTA}_{\text{(ที่เติม)}}$

ดังนั้น $\text{mmol Ca}^{2+} = \text{mmol Ca}^{2+}_{\text{(เริ่มต้น)}} - \text{mmol EDTA}_{\text{(ที่เติม)}}$

$$= 0.250 \text{ mmol} - 0.0100 \text{ mmol} = 0.240 \text{ mmol}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0.240 \text{ mmol}}{51.00 \text{ mL}} = 4.71 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pCa} = -\log(4.71 \times 10^{-3}) = 2.327$$

ค) เติมสารละลาย EDTA 0.0100 mol/L ปริมาตร 12.50 mL, 20.00 mL และ 24.50 mL (ช่วงก่อนจุดสมมูล) วิธีคำนวณเหมือน ข

$$\text{ปริมาตร } 12.50 \text{ mL} \text{ จะได้ } \text{pCa} = 2.699$$

$$\text{ปริมาตร } 20.00 \text{ mL} \text{ จะได้ } \text{pCa} = 3.146$$

$$\text{ปริมาตร } 24.50 \text{ mL} \text{ จะได้ } \text{pCa} = 4.173$$

ง) เติมสารละลาย EDTA 0.0100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL (จุดสมมูล)

$$\text{mmol Ca}^{2+} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 50.00 \text{ mL} = 0.250 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Y}^{4-} = 0.0100 \text{ mol/L} \times 25.00 \text{ mL} = 0.250 \text{ mmol}$$

ในจุดนี้ $\text{mmol Y}^{4-} = \text{mmol Ca}^{2+}$



ดังนั้นในสารละลายจะมี CaY^{2-} เกิดขึ้นเท่ากับ EDTA ที่เติมลงไป

$$\text{mmol CaY}^{2-}(\text{ที่เกิดขึ้น}) = \text{mmol Y}^{4-}(\text{ที่เติม})$$

$$\text{เมื่อ } [\text{Ca}^{2+}]_{(\text{ทั้งหมด})} = C_T$$

$$\text{ดังนั้น } [\text{CaY}^{2-}]_{(\text{ที่เกิดขึ้น})} = [\text{Y}^{4-}]_{(\text{ที่เติม})} - C_T$$

แต่ C_T มีค่าน้อยมาก ดังนั้น จึงตัด C_T ที่ทิ้งได้ ไม่นำมาคำนวณ จะได้

$$[\text{CaY}^{2-}]_{(\text{ที่เกิดขึ้น})} = [\text{Y}^{4-}]_{(\text{ที่เติม})}$$

$$[\text{CaY}^{2-}]_{(\text{ที่เกิดขึ้น})} = \frac{(0.0100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL})}{75.00 \text{ mL}} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{จาก } K'_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 1.5 \times 10^{10}$$

ที่จุดสมมูล $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$ ดังนั้น

$$\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]^2} = 1.5 \times 10^{10}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{1.5 \times 10^{10}}} = \sqrt{\frac{3.33 \times 10^{-3}}{1.5 \times 10^{10}}} = 4.36 \times 10^{-7}$$

$$\text{pCa} = 6.33$$

จ) เติมสารละลาย EDTA 0.0100 mol/L ปริมาตร 25.50 mL (ช่วงหลังจุดสมมูล)

$$\text{mmol Ca}^{2+} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 50.00 \text{ mL} = 0.250 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Y}^{4-} = 0.0100 \text{ mol/L} \times 25.50 \text{ mL} = 0.255 \text{ mmol}$$

เนื่องจาก $\text{mmol Y}^{4-} > \text{mmol Ca}^{2+}$ ดังนั้น สารละลายจะมี Y^{4-} เหลือ และ mmol CaY^{2-} ที่เกิดขึ้น เท่ากับ mmol Y^{4-} ที่จุดสมมูล

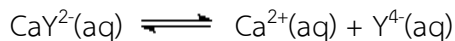
$$\text{ดังนั้น } \text{mmol Y}^{4-}(\text{ที่จุดสมมูล}) = (0.0100 \text{ mol/L})(25.00 \text{ mL}) = 0.250 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Y}^{4-}(\text{ที่เหลือ}) = \text{mmol Y}^{4-}(\text{ที่เติม}) - \text{mmol Y}^{4-}(\text{ที่จุดสมมูล})$$

$$= 0.255 - 0.250 = 0.005 \text{ mmol}$$

$$[Y^{4-}]_{\text{(ที่เหลือ)}} = \frac{0.005 \text{ mmol}}{75.50 \text{ mL}} = 6.62 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

สารละลายของไอออนเชิงซ้อน CaY^{2-} ที่เกิดขึ้นสามารถแตกตัวได้บ้าง ดังสมการ



$$\text{ดังนั้น } [CaY^{2-}] = [Y^{4-}]_{\text{(ที่จุดสมมูล)}} - [Ca^{2+}]_{\text{(ที่แตกตัว)}}$$

$$C_T = [Y^{4-}]_{\text{(ที่เหลือ)}} + [Ca^{2+}]_{\text{(ที่แตกตัว)}}$$

เนื่องจาก $[Ca^{2+}]_{\text{(ที่แตกตัว)}}$ มีค่าน้อยมาก ๆ เมื่อเทียบกับ $[CaY^{2-}]$ และ $[Y^{4-}]$ ดังนั้นจึงตัด $[Ca^{2+}]_{\text{(ที่แตกตัว)}}$ ที่ได้ ดังนั้น

$$[CaY^{2-}] = \frac{0.250 \text{ mmol}}{75.50 \text{ mL}} = 3.31 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$C_T = 6.62 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

เมื่อแทนค่า $[CaY^{2-}]$ และ C_T ลงในสมการค่าคงที่การเกิดไอออนเชิงซ้อนอย่างมีเงื่อนไข จะได้

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] C_T} = 1.5 \times 10^{10}$$

$$\frac{3.31 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{[Ca^{2+}] (6.62 \times 10^{-5} \text{ mol/L})} = 1.5 \times 10^{10}$$

$$[Ca^{2+}] = 3.33 \times 10^{-9}$$

$$pCa = 8.477$$

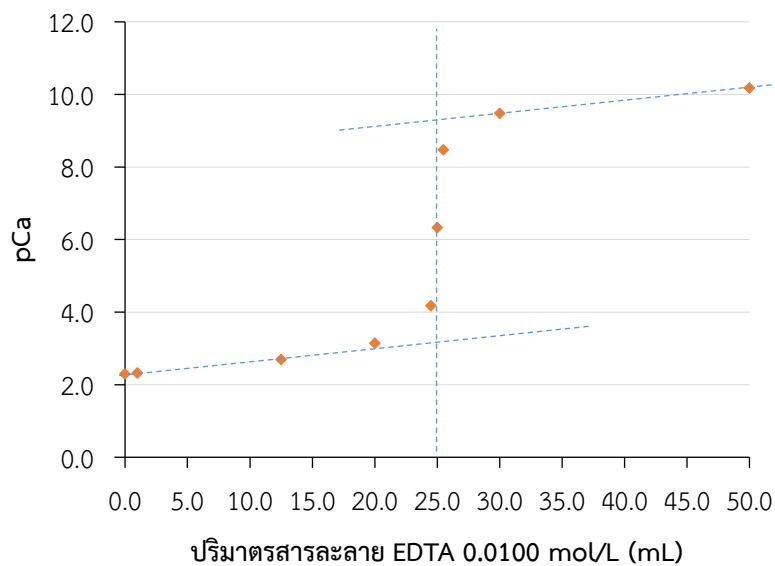
ฉ) เติมสารละลาย EDTA 0.0100 mol/L ปริมาตร 30.00 mL และ 50.00 mL (ช่วงหลังจุดสมมูล) วิธีคำนวณเหมือน จ

$$\text{ปริมาตร 30.00 mL จะได้ } pCa = 9.477$$

$$\text{ปริมาตร 50.00 mL จะได้ } pCa = 10.18$$

จากตัวอย่าง 5.17 ค่า pCa ดังนี้

ปริมาตร EDTA ที่เติม (mL)	pCa
0	2.301
1.00	2.327
12.50	2.699
20.00	3.146
24.50	4.173
25.00	6.327
25.50	8.477
30.00	9.477
50.00	10.18

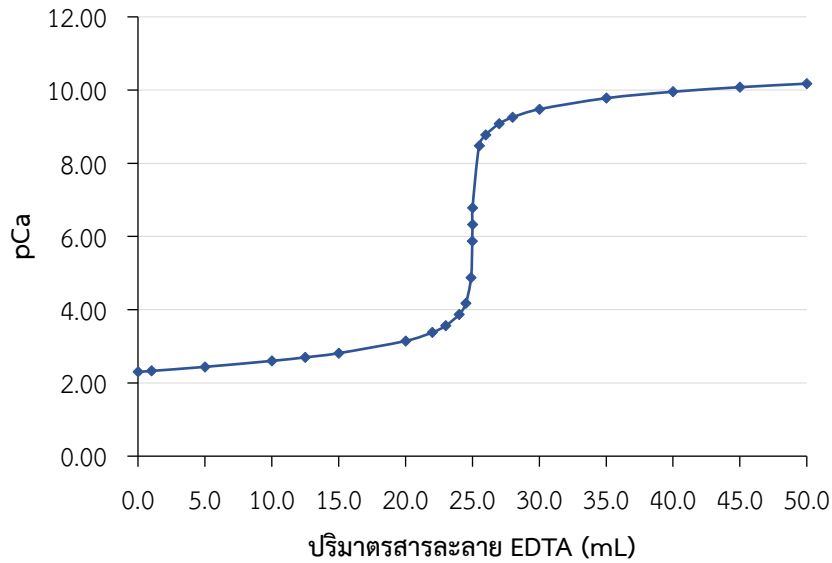


ตารางที่ 5.27 การสร้างกราฟการไทเทรตสารละลาย Ca^{2+} สารละลาย EDTA

จากแนวทางการคำนวณในตัวอย่าง 5.17 เมื่อทำการเติมสารละลาย EDTA ลงไปในปริมาตรต่าง ๆ จะได้ pCa ดังตารางที่ 5.28

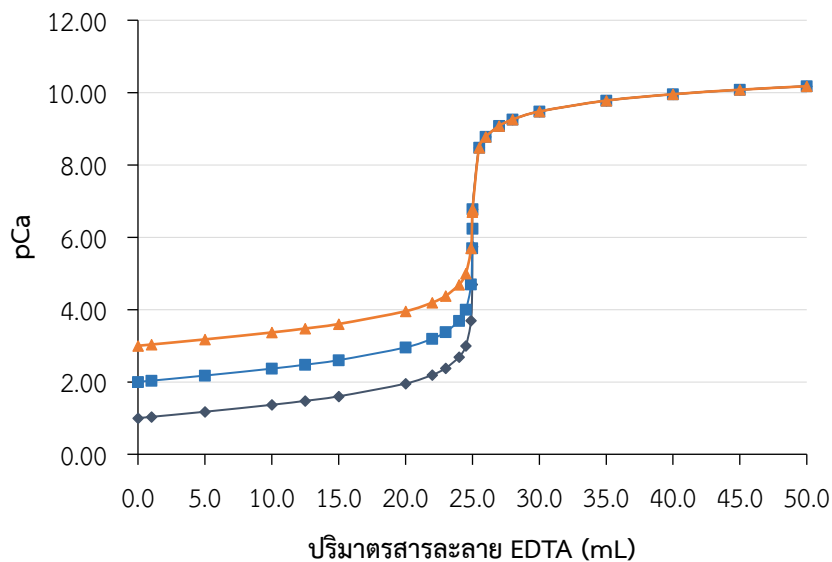
ตารางที่ 5.28 ค่า pCa ของการไทเทรตสารละลาย Ca^{2+} 5.00×10^{-3} mol/L ด้วยสารละลาย EDTA 0.0100 mol/L ที่ pH 10.0

ปริมาตร EDTA (mL)	pCa	ปริมาตร EDTA (mL)	pCa
0.00	2.301	25.01	6.778
1.00	2.327	25.50	8.477
5.00	2.439	26.00	8.778
10.00	2.602	28.00	9.255
12.50	2.699	30.00	9.477
15.00	2.813	35.00	9.778
20.00	3.146	40.00	9.954
24.00	3.869	45.00	10.08
24.50	4.173	50.00	10.18
24.90	4.874		
24.99	5.875		
25.00	6.327		



ภาพที่ 5.33 กราฟการไทเทรตสารละลาย Ca^{2+} 5.00×10^{-3} mol/L ด้วยสารละลาย EDTA 0.0100 mol/L ที่ pH 10.0

เมื่อเปรียบเทียบกราฟการไทเทรตของสารละลายที่มีความเข้มข้นต่างกัน แสดงดังภาพที่ 5.34 จะพบว่าคู่สารละลาย EDTA กับไอออนโลหะที่มีความเข้มข้นมากกว่าจะมีช่วงจุดสมมูลกว้างกว่า โดยค่า pCa ที่ pH 10.0 พบว่าที่จุดสมมูลของความเข้มข้น 0.100 mol/L, 0.0100 mol/L และ 0.00100 mol/L เท่ากับ 5.739, 6.239 และ 6.739 ตามลำดับ



ภาพที่ 5.34 กราฟการไทเทรตสารละลาย Ca^{2+} ด้วยสารละลาย EDTA ที่ pH 10.0

5.4.4 การประยุกต์การไทเทรตโดยใช้ EDTA

การวิเคราะห์โดยวิธีไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อน โดยใช้สารละลาย EDTA เป็นลิแกนด์ เพื่อทำให้เกิดไอออนเชิงซ้อน ดังตารางที่ 5.29

ตารางที่ 5.29 วิธีการไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อนโดยใช้สารละลาย EDTA

ประเภท	คำอธิบาย	ตัวอย่าง
การไทเทรตโดยตรง	เป็นวิธีการไทเทรตไอออนโลหะกับสารละลาย EDTA โดยตรง ซึ่งไอออนโลหะต้องทำปฏิกิริยากับ EDTA ได้อย่างรวดเร็ว และต้องมีอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงได้เมื่อถึงจุดยุติ โดยวิธีการนี้ต้องมีการควบคุม pH และเติมสารตัวช่วยเพื่อป้องกันการตกตะกอนเป็นโลหะไฮดรอกไซด์	วิธีการของการไทเทรตโดยตรงสามารถวิเคราะห์ได้กับโลหะหลายชนิด เช่น Al^{3+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Ce^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ga^{2+} เป็นต้น
การไทเทรตย้อนกลับ	เป็นวิธีการไทเทรตไอออนโลหะบางชนิดที่ทำปฏิกิริยากับ EDTA ได้ช้า โดยใช้สารละลายมาตรฐาน EDTA ที่มากเกินไป และทราบปริมาตรที่แน่นอนเติมลงในสารละลายตัวอย่างแล้วไทเทรต EDTA ที่มากเกินไปด้วยสารละลาย Zn^{2+} หรือ Mg^{2+} โดยใช้เอริโอโครมแบล็ก-ทีเป็นอินดิเคเตอร์ วิธีการนี้จะใช้ได้เมื่อไอออนเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะที่สนใจกับ EDTA มีความเสถียรกว่าไอออนเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะ Mg หรือ Zn กับ EDTA	วิธีการไทเทรตย้อนกลับสามารถวิเคราะห์โลหะดังต่อไปนี้ Ni^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} และ Hg^{2+}

เนื่องจาก EDTA สามารถเกิดไอออนเชิงซ้อนกับไอออนโลหะได้หลายชนิด ดังนั้นถ้ามีสารละลายผสมของโลหะอยู่หลายชนิด แล้วต้องการวิเคราะห์ชนิดตัวใดชนิดหนึ่ง จะมีวิธีการที่ทำให้สามารถเลือกไทเทรตเฉพาะไอออนโลหะที่สนใจได้ ดังต่อไปนี้

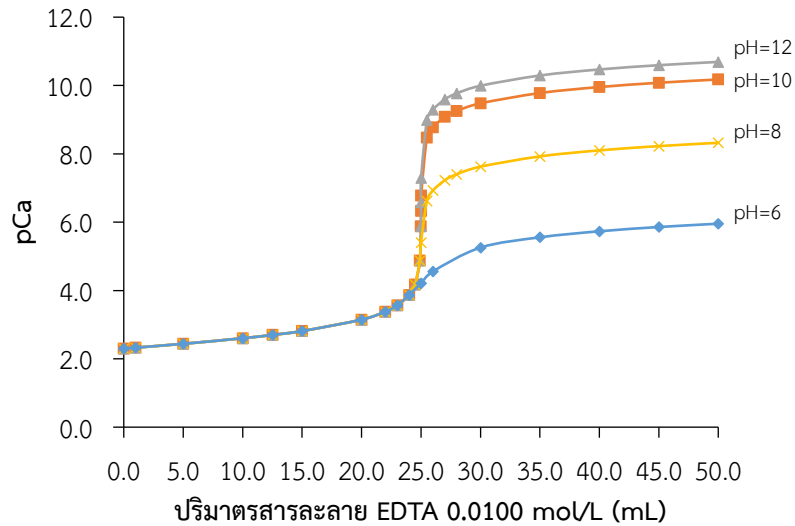
1) การควบคุม pH ของสารละลาย

ถ้ามีโลหะหลายชนิดผสมกันอยู่และแต่ละชนิดสามารถเกิดไอออนเชิงซ้อนกับ EDTA ที่เสถียรได้ที่ pH ต่างกัน จะสามารถวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะที่สนใจได้โดยการควบคุม pH ของสารละลาย เช่น Ca^{2+} , Zn^{2+} และ Fe^{3+} จะเกิดไอออนเชิงซ้อนกับ EDTA ที่มีความเสถียรสูงที่ pH มากกว่า 10 แต่ถ้ามีไอออน 3 ชนิดนี้ผสมกันจะไม่สามารถวิเคราะห์ไอออนแต่ละชนิดได้ที่ pH > 10 แต่พบว่าที่ pH 4-6 ไอออนเชิงซ้อน CaY^{2-} จะมีความเสถียรลดลง และที่ pH 2-3 ไอออนเชิงซ้อน ZnY^{2-} จะมีความเสถียรลดลงไปอีก ดังนั้นในสภาพที่เป็นกรดสูงจะสามารถวิเคราะห์ Fe^{3+} ได้

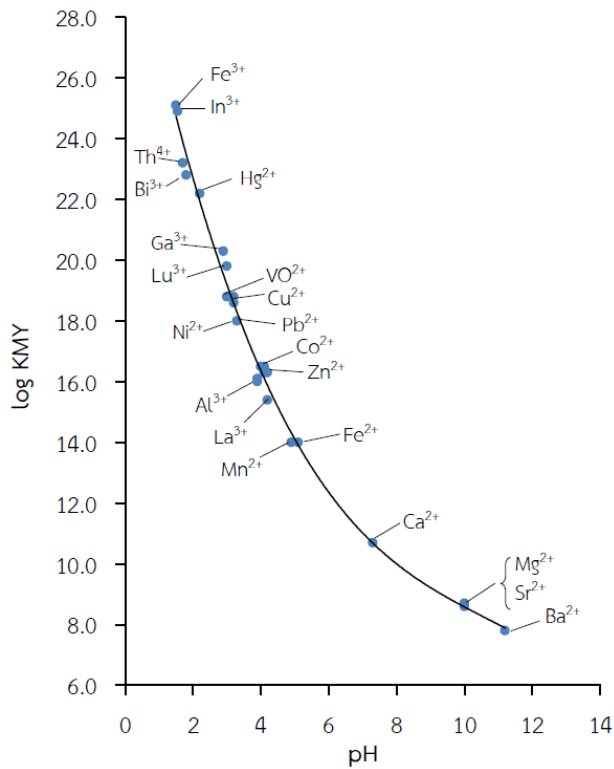
การไทเทรตสารละลายที่มี pH ต่าง ๆ กันจะได้กราฟการไทเทรตแตกต่างกัน เช่น การไทเทรตสารละลาย Ca^{2+} ด้วยสารละลาย EDTA ในสารละลายที่มี pH มากกว่า 8 จะได้กราฟการไทเทรตมีลักษณะชันมากและช่วงการเปลี่ยนแปลง pM กว้าง ดังภาพที่ 5.35

สำหรับ pH ที่ต่ำที่สุดที่เหมาะสมในการไทเทรตไอออนโลหะชนิดต่าง ๆ ด้วยสารละลาย EDTA แสดงดังภาพที่ 5.35 จากรูปอาจแบ่งไอออนโลหะเป็น 3 ประเภท คือ

- 1) ไอออนโลหะที่มีค่า $\log K_{MY}$ สูงกว่า 20 เป็นพวกโลหะชนิดไตรเวเลนซ์ (ประจุ +3) และเตตระเวเลนซ์ (ประจุ +4) ไทเทรตได้ในสารละลายที่มีความเป็นกรดที่มี pH ต่ำกว่า 4
- 2) ไอออนโลหะที่มีค่า $\log K_{MY}$ อยู่ในช่วง 15 ถึง 18 เป็นพวกโลหะแทรนซิชันชนิดไตรเวเลนซ์ (ประจุ +2) ของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท และ Al^{3+} ไทเทรตได้ในสารละลายที่เป็นกรดอ่อน ๆ หรือเป็นกลาง ช่วง pH 4 ถึง 7
- 3) ไอออนโลหะที่มีค่า $\log K_{MY}$ อยู่ในช่วง 8 ถึง 11 เช่น พวกโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท ไทเทรตได้ในสารละลายที่เป็นเบส



ภาพที่ 5.35 ผลของ pH ที่มีต่อกราฟการไทเทรตสารละลาย Ca^{2+} 0.0100 mol/L



ภาพที่ 5.36 ค่า pH ต่ำสุดสำหรับการไทเทรตไอออนโลหะกับ EDTA

2) การใช้สารกำบัง

สารกำบัง (masking agent) คือ สารที่เติมลงไปในการละลายเพื่อทำให้สารที่รบกวนถูกแยกออกมาหรือป้องกันไม่ให้เกิดการรบกวนการไทเทรต ได้ดังนี้

2.1) ทำให้เกิดตะกอน เช่น การวิเคราะห์ Mg^{2+} ในสารละลายที่มีโลหะหมู่ 2A ปนอยู่ด้วย แก้ไขโดยการเติม $(NH_4)_2CO_3$ ลงไป เพื่อตกตะกอนไฮดรอกไซด์ของโลหะหมู่ 2A ที่รบกวนออกไปในรูปเกลือคาร์บอเนต

2.2) ทำให้เกิดไอออนเชิงซ้อนที่เสถียร เช่น การวิเคราะห์ Mg^{2+} ในสารละลายที่มี Ni^{2+} ปนอยู่ด้วย แก้ไขโดยการเติม KCN ลงไป Ni^{2+} จะเกิดไอออนเชิงซ้อนกับ KCN เป็น $Ni(CN)_4^{2-}$ ที่มีเสถียรภาพสูงกว่า Ni-EDTA มาก ดังนั้น Ni^{2+} จึงไม่รบกวนการไทเทรต Mg^{2+} ด้วย EDTA

2.3) ทำการรีดิวซ์ไอออนโลหะให้เป็นโลหะ โดยสารกำบังชนิดนี้มีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์เพื่อลดเลขออกซิเดชันของไอออนของโลหะให้เป็นโลหะ เช่น การวิเคราะห์ Zn^{2+} ที่มี Ni^{2+} และ Cu^{2+} ปนอยู่ แก้ไขโดยการเติม $S_2O_3^{2-}$ ซึ่งจะรีดิวซ์ Ni^{2+} และ Cu^{2+} ให้เป็นโลหะ Ni และ Cu ตามลำดับ จึงสามารถแยกออกจากสารละลายได้โดยไม่รบกวนการวิเคราะห์ Zn^{2+}

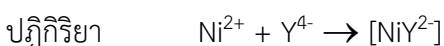
ตารางที่ 5.30 สารกำบังที่ใช้ในการไทเทรตด้วย EDTA

สารกำบัง	สารที่สนใจ	สถานการณ์ทดลอง
ไซยาไนด์ (CN ⁻)	Pb^{2+} Ca^{2+} ln^{3+}	ในสารละลายที่มี Cu^{2+} หรือ Co^{2+} เป็นตัวรบกวน ที่ pH 10 ที่มีไอออนโลหะหนักชนิดใดเวเลนซ์เป็นตัวรบกวน ในสารละลายที่มี Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ปนอยู่
ไตรเอทานอลามีน (triethanolamine, $N(CH_2CH_2OH)_3$)	Ni^{2+} Mg^{2+} Zn^{2+} หรือ Cd^{2+} Pb^{2+} หรือ Mn^{2+}	ในสารละลายที่มี Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} ปนอยู่ ซึ่งจะเกิดไอออนเชิงซ้อนไตรเอทานอลามีน ในสารละลายที่มี pH 10 และมี Al^{3+} ปนอยู่ ในสารละลายแอมโมเนีย ที่มี Al^{3+} ปนอยู่ ในสารละลายที่มี pH 10 และมี Sn^{3+} , Al^{3+} ปนอยู่
ฟลูออไรด์ (F ⁻)	Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} Cu^{2+} Ga^{3+}	ที่มี Al^{3+} ปน ซึ่งจะเกิดไอออนเป็น AlF_6^{3-} ที่ pH 6 ที่มี Al^{3+} , Ti^{3+} เป็นตัวรบกวน ในกรดแอสติกเข้มข้นที่ pH 2.8 เมื่อมี Al^{3+} ปนอยู่
ไดเมอแคบโทโพรพานอล ($C_3H_8OS_2$)	Mg^{2+} Th^{3+}	ในสารละลายที่มี Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ปนอยู่ ที่ pH 3 ในสารละลายที่มี Bi^{3+} และ Pb^{2+} ปนอยู่
กรดแอสคอร์บิก	Bi^{3+} , Th^{3+}	ที่ pH 2 ที่มี Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} เป็นตัวรบกวน
แอมโมเนีย (NH_3)	Cd^{2+}	ที่ pH 10 ที่มี Zn^{2+} เป็นตัวรบกวน
2-เมอแคบโทเอทิลามีน (2-mercaptoethylamine)	Pd^{2+}	ที่ pH 5-6 ที่มี Cu^{2+} , Hg^{2+} , Tl^{3+} , Sn^{4+} เป็นตัวรบกวน
โพแทสเซียมเฮกไซไซยาโนเฟอร์เรต ($K_4[Fe(CN)_6]$)		สารละลายที่มี Ca^{2+} และ Mg^{2+} ผสมกัน ที่ pH 10

การคำนวณเกี่ยวกับการไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อน เพื่อหาปริมาณสารที่สนใจโดยอาศัยหลักปริมาณสัมพันธ์ เช่นเดียวกับการไทเทรตประเภทอื่น ๆ

ตัวอย่าง 5.18 นำสารละลายตัวอย่างที่มี Ni^{2+} ในสภาพกรดไฮโดรคลอริกเจือจางปริมาตร 25.00 mL เติมสารละลาย Na_2EDTA เข้มข้น 0.05285 mol/L ปริมาตร 25.00 mL จากนั้นปรับ pH ให้สารละลายเป็นกลางด้วยสารละลาย NaOH 0.100 mol/L เติมแอสซีเทตบัฟเฟอร์ pH 5.5 และอินดิเตอร์ไซลีนอลอเรนจ์ สารละลายเปลี่ยนเป็นสีเหลือง จากนั้นไทเทรตด้วยสารละลาย Zn^{2+} เข้มข้น 0.02299 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตรสารละลาย Zn^{2+} เท่ากับ 17.61 mL จงคำนวณความเข้มข้นของ Ni^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง

วิธีคิด เนื่องจากการไทเทรตย้อนกลับ



$$\text{mmol EDTA}_{(\text{ที่เติม})} = 0.05285 \text{ mol/L} \times 25.00 \text{ mL} = 1.321 \text{ mmol}$$

$$\begin{aligned} \text{mmol EDTA}_{(\text{ที่เหลือ})} &= 0.02299 \text{ mol/L} \times 17.61 \text{ mL} \\ &= 0.4049 \text{ mmol} \end{aligned}$$

เนื่องจาก EDTA ทำปฏิกิริยากับ Zn^{2+} ด้วย อัตราส่วนจำนวนโมล 1:1 ดังนั้น mmol ของ EDTA ที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 0.4049 mmol

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad \text{mmol EDTA}_{(\text{ที่ใช้})} &= \text{mmol EDTA}_{(\text{ที่เติม})} - \text{mmol EDTA}_{(\text{ที่เหลือ})} \\ &= 1.321 \text{ mmol} - 0.4049 \text{ mmol} \\ &= 0.916 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{0.916 \text{ mmol}}{25.00 \text{ mL}} = 0.366 \text{ mol/L}$$

ตัวอย่าง 5.19 เมื่อนำ CaCO_3 (100.09 g/mol) 0.1001 g มาละลายในน้ำปริมาตร 100.0 mL ปิดเตา สารละลายที่เตรียมปริมาตร 10.00 mL ไทเทรตด้วยสารละลาย EDTA พบว่าใช้ปริมาตรสารละลาย EDTA ไปเท่ากับ 11.08 mL และเมื่อนำน้ำบาดาลปริมาตร 50.00 mL ไทเทรตกับสารละลาย EDTA ดังกล่าว พบว่าใช้ปริมาตรสารละลาย EDTA ไปเท่ากับ 12.04 mL จงคำนวณความกระด้างรวมของน้ำบาดาลในหน่วย mg/L (as CaCO_3)

วิธีคิด คำนวณความเข้มข้นแน่นอนของ EDTA ตามปริมาณสัมพันธ์ระหว่าง EDTA กับ Ca^{2+} มีอัตราส่วนจำนวนโมลเป็น 1:1 ดังนั้น

$$\text{mmol EDTA} = \text{mmol Ca}^{2+}$$

$$M_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} = \frac{1.001 \times 10^3 \text{ mg}}{100.09 \text{ g/mol}}$$

$$\begin{aligned} M_{\text{EDTA}} &= \frac{1.001 \times 10^3 \text{ mg}}{(100.09 \text{ g/mol})(11.08 \text{ mL})} \\ &= 0.09026 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นแน่นอนของ EDTA เท่ากับ 0.09026 mol/L

คำนวณหาความกระด้างรวม (as CaCO_3)

$$\begin{aligned} \text{mmol Ca}^{2+} &= \text{mmol EDTA} \\ \frac{\text{mg CaCO}_3}{100.09 \text{ g/mol}} &= (0.09026 \text{ mol/L})(12.04 \text{ mL}) \\ \text{mg CaCO}_3 &= 108.8 \text{ mg} \\ \text{mg CaCO}_3 &= 108.8 \text{ mg} \times \frac{1000 \text{ mL}}{50.00 \text{ mL}} \\ &= 2.178 \times 10^3 \text{ mg/L as CaCO}_3 \end{aligned}$$

ดังนั้น ความกระด้างรวมของน้ำบาดาลเท่ากับ $2.178 \times 10^3 \text{ mg/L (as CaCO}_3)$

ตัวอย่าง 5.20 เมื่อนำสารตัวอย่างที่มีซัลไฟด์ (S^{2-}) ปริมาตร 25.00 mL มาเติมสารละลาย Cu^{2+} 0.0150 mol/L ปริมาตร 25.00 mL เมื่อตะกอน CuS ตกตะกอนอย่างสมบูรณ์ กรองตะกอน แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น และเมื่อสารละลายและน้ำล้างตะกอนทั้งหมดมาเติมแอมโมเนียเล็กน้อย (ปริมาตรรวมเท่ากับ 50.00 mL) แล้วไทเทรตกับสารละลาย EDTA 0.0133 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตร EDTA เท่ากับ 12.11 mL จงคำนวณความเข้มข้นโมลาร์ของซัลไฟด์ในสารตัวอย่าง

วิธีคิด คำนวณจำนวนโมลของ Cu^{2+} ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากับ S^{2-}

$$\begin{aligned} \text{mmol Cu}^{2+}_{\text{ที่เหลือ}} &= \text{mmol EDTA} \\ &= 0.0133 \text{ mol/L} \times 12.11 \text{ mL} = 0.161 \text{ mmol} \end{aligned}$$

จำนวน mmol ของ Cu^{2+} ที่ใช้ทำปฏิกิริยากับ S^{2-} คำนวณได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{mmol Cu}^{2+}_{\text{ที่ใช้ทำปฏิกิริยา}} &= \text{mmol Cu}^{2+}_{\text{เริ่มต้น}} - \text{mmol Cu}^{2+}_{\text{ที่เหลือ}} \\ &= 0.375 - 0.161 = 0.214 \text{ mmol} \end{aligned}$$

เนื่องจาก อัตราส่วนจำนวนโมลระหว่าง Cu^{2+} และ S^{2-} เป็น 1:1 ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{mmol S}^{2-} &= 0.214 \text{ mmol} \\ [\text{S}^{2-}] &= \frac{0.214 \text{ mmol}}{50.00 \text{ mL}} = 4.28 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

แต่ปริมาตรสารตัวอย่างที่นำมาไทเทรตเท่ากับ 25.00 mL และเจือจางเป็น 50.00 mL แสดงว่าแฟกเตอร์เจือจาง (dilution factor) เท่ากับ 2 ดังนั้น ความเข้มข้นของ S^{2-} เท่ากับ $4.28 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 2 = 8.56 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

ตัวอย่าง 5.21 ตัวอย่างโลหะผสมหนัก 0.7176 g นำมาละลายด้วยกรดไนตริกแล้วเจือจางในขวดกำหนดปริมาตร 250 mL วิเคราะห์ปริมาณ Ni, Fe, และ Cr ดังนี้

การทดลองที่ 1 วิเคราะห์ปริมาณ Ni โดยปิเปตสารละลายตัวอย่างปริมาตร 50.00 mL เติมสารละลายไพโรฟอสเฟต (pyrophosphate) เพื่อป้องกันการเกิดไอออนเชิงซ้อนของ Fe และ Cr กับ EDTA แล้วไทเทรตด้วยสารละลาย EDTA พบว่าที่จุดยุติของเมอเรกไซด์ ปริมาตรสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.05831 mol/L ที่ใช้เท่ากับ 26.14 mL

การทดลองที่ 2 วิเคราะห์ปริมาณ Fe โดยปิเปตสารละลายตัวอย่างปริมาตร 50.00 mL เติมสารละลายเฮกซะเมทิลีนเททระแอมีน (hexamethylenetetramine) เพื่อป้องกันการเกิดไอออนเชิงซ้อนของ Cr กับ EDTA แล้วไทเทรตด้วยสารละลาย EDTA พบว่าที่จุดยุติของเมอเรกไซด์ ปริมาตรสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.05831 mol/L ที่ใช้เท่ากับ 35.43 mL

การทดลองที่ 3 วิเคราะห์ปริมาณ Cr โดยปิเปตสารละลายตัวอย่างปริมาตร 50.00 mL เติมสารละลาย EDTA 0.05831 mol/L ปริมาตร 50.00 mL แล้วทำการไทเทรตย้อนกลับด้วยสารละลาย Cu^{2+} 0.06316 mol/L พบว่าที่จุดยุติของเมอเรกไซด์ ปริมาตรสารละลาย Cu^{2+} ที่ใช้เท่ากับ 6.21 mL

จากการทดลองจงคำนวณ %(w/w) Ni, Fe และ Cr ในตัวอย่างโลหะผสม

วิธีคิด ปริมาณสัมพันธ์ระหว่าง EDTA กับไอออนโลหะทั้ง 3 ชนิด เป็น 1:1 ดังนั้น

การทดลองที่ 1 วิเคราะห์ปริมาณ Ni (เนื่องจาก Fe และ Cr ถูกป้องกันไม่ให้เกิดไอออนเชิงซ้อน)

$$\text{mmol Ni} = \text{mmol EDTA}$$

$$\text{mmol Ni} = M_{\text{EDTA}}V_{\text{EDTA}}$$

$$\begin{aligned}\text{mmol Ni} &= 0.05831 \text{ mol/L} \times 26.14 \text{ mL} \\ &= \mathbf{1.524 \text{ mmol}}\end{aligned}$$

คำนวณ mg Ni ในสารละลาย 50.00 mL ที่นำมาจากสารละลายตัวอย่าง 250 mL ดังนั้น อัตราส่วนการเจือจาง (dilution factor) = 5

$$\begin{aligned}\text{mg Ni} &= 1.524 \text{ mmol} \times 58.89 \text{ g/mol} \times 5 \\ &= 447.2 \text{ mg}\end{aligned}$$

$$\text{คำนวณ \% (w/w)} \quad \% \text{Ni} = \frac{447.2 \text{ mg}}{717.6 \text{ mg}} \times 100 = 62.32\%$$

การทดลองที่ 2 วิเคราะห์ปริมาณ Fe (แต่ผลที่ได้จะเป็นผลรวมของปริมาณ Fe และ Ni) ส่วน Cr ถูกป้องกันไม่ให้เกิดไอออนเชิงซ้อน คือ $\text{mmol Fe}_{(\text{ที่ได้})} = \text{mmol Ni} + \text{mmol Fe}$

$$\text{mmol Fe} = \text{mmol EDTA}$$

$$\text{mmol Fe} = M_{\text{EDTA}}V_{\text{EDTA}}$$

$$\begin{aligned}\text{mmol Fe} &= 0.05831 \text{ mol/L} \times 35.43 \text{ mL} \\ &= 2.066 \text{ mmol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{ดังนั้น} \quad \text{mmol Fe} &= (\text{mmol Ni} + \text{mmol Fe}) - \text{mmol Ni} \\ &= 2.066 - 1.524 \\ &= \mathbf{0.542 \text{ mmol}}\end{aligned}$$

คำนวณ mg Fe ในสารละลาย 50.00 mL ที่นำมาจากสารละลายตัวอย่าง 250 mL ดังนั้น อัตราส่วนการเจือจาง (dilution factor) = 5

$$\begin{aligned}\text{mg Fe} &= 0.542 \text{ mmol} \times 55.85 \text{ g/mol} \times 5 \\ &= 151.3 \text{ mg}\end{aligned}$$

$$\text{คำนวณ \% (w/w)} \quad \% \text{Fe} = \frac{151.3 \text{ mg}}{717.6 \text{ mg}} \times 100 = 21.1\%$$

การทดลองที่ 3 วิเคราะห์ปริมาณ Cr (แต่ผลที่ได้จะเป็นผลรวมของปริมาณ Fe, Ni, Cr, EDTA) ในการทดลองนี้ ทำให้เกิดไอออนเชิงซ้อนของโลหะทั้ง 3 ชนิดกับสารละลาย EDTA 0.05831 mol/L ปริมาตร 50.00 mL อย่างสมบูรณ์แล้วไทเทรตปริมาณ EDTA ที่เหลือจากปฏิกิริยากับไอออนโลหะทั้ง 3 ด้วยสารละลาย Cu^{2+} 0.06316 mol/L

$$\text{mmol EDTA}_{(\text{ที่เติม})} = 0.05831 \text{ mol/L} \times 50.00 \text{ mL} = 2.916 \text{ mmol}$$

จากผลการไทเทรตย้อนกลับ

$$\begin{aligned}\text{mmol EDTA}_{(\text{ที่เหลือ})} &= 0.06316 \text{ mol/L} \times 6.21 \text{ mL} \\ &= 0.392 \text{ mmol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{ดังนั้น} \quad \text{mmol EDTA}_{(\text{ที่ใช้})} &= \text{mmol EDTA}_{(\text{ที่เติม})} - \text{mmol EDTA}_{(\text{ที่เหลือ})} \\ &= 2.916 - 0.392 = 2.524 \text{ mmol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{mmol Cr} &= \text{mmol EDTA}_{(\text{ที่ใช้})} - \text{mmol Ni} - \text{mmol Fe} \\ &= 2.524 - 1.524 - 0.542 \\ &= \mathbf{0.458 \text{ mmol}}\end{aligned}$$

คำนวณ mg Fe ในสารละลาย 50.00 mL ที่นำมาจากสารละลายตัวอย่าง 250.00 mL
ดังนั้น อัตราส่วนการเจือจาง (dilution factor) = 5

$$\begin{aligned}\text{mg Cr} &= 0.458 \text{ mmol} \times 51.996 \text{ g/mol} \times 5 \\ &= 119.1 \text{ mg}\end{aligned}$$

$$\text{คำนวณ \% (w/w) \%Cr} = \frac{119.1 \text{ mg}}{717.6 \text{ mg}} \times 100 = 16.6\%$$

สรุปท้ายบทเรียน

การไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อน เป็นวิธีวิเคราะห์หาปริมาณของไอออนโลหะโดยอาศัยการเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนที่เสถียรกับลิแกนด์ โดยความเสถียรของไอออนเชิงซ้อนขึ้นอยู่กับค่าคงที่สมดุลรวมของการเกิดไอออนเชิงซ้อนของไอออนโลหะ โดย EDTA เป็นลิแกนด์ชนิดเฮกซะเดนเตตที่นิยมใช้ในการไทเทรตซึ่งสามารถเกิดไอออนเชิงซ้อนกับไอออนโลหะในอัตราส่วนจำนวนโมล 1:1 ได้หลายชนิด อนุมูลต่าง ๆ ของ EDTA ของแต่ละองค์ประกอบจะขึ้นกับค่า pH ของสารละลาย กราฟการไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อนมีลักษณะเช่นเดียวกับการไทเทรตกรด-เบส โดยที่การไทเทรตที่มีสภาพเป็นเบส (pH มาก) ความชันของเส้นกราฟจะมากกว่าและมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pH กว้างกว่าสถานะสารละลายที่มี pH ต่ำ จึงทำให้สังเกตจุดยุติได้ง่ายกว่า สำหรับอินดิเคเตอร์ที่นิยมใช้สำหรับการไทเทรตด้วยสารละลาย EDTA มีหลายชนิด ได้แก่ เออร์โอโครมแบล็ก-ที เมอเรกไซด์ แคลแมจด์ เป็นต้น วิธีไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อนประยุกต์ในการวิเคราะห์แคตไอออน เช่น ไอออน Ca^{2+} และ Mg^{2+} ที่เป็นดัชนีบอกความกระด้างรวมของน้ำ

กิจกรรม

ขั้นตอน	วิธีการ
แนะนำโจทย์ปัญหา (P)	แจกใบกิจกรรม 5.4 แจกกระดาษกราฟ
ไตร่ตรองทางแก้ไขเฉพาะตน (E)	แต่ละคนบอกวิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา (10 นาที)
ระดมสมองโดยกลุ่ม (T)	ให้รวมกลุ่ม มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่มระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการร่วมแสดงความคิดเห็น (10 นาที)
สื่อสารทางออก (C)	ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย (10 นาที)
ถอดรหัสปรับใช้ (D)	ผู้สอนสรุป อภิปรายสรุปความถูกต้องและความผิดพลาด โดยเพิ่มเติมประเด็นที่เกี่ยวข้องให้สมบูรณ์

แบบฝึกหัดท้ายบทเรียน

- ในการไทเทรตสารละลายมาตรฐาน EDTA เข้มข้น 0.100 mol/L กับสารละลาย Zn^{2+} 0.100 mol/L ปริมาตร 50.00 mL ที่มี pH เท่ากับ 8 จงคำนวณค่า pZn ที่จุดสมมูล
กำหนด $K_{ZnY^{2-}} = 3.2 \times 10^{16}$
 $\alpha_4(\text{pH } 8) = 4.2 \times 10^{-3}$
ปฏิกิริยา $ZnY^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons Zn^{2+}(\text{aq}) + Y^{4-}(\text{aq})$
- นำสารละลายตัวอย่างที่มี Cu^{2+} และ Fe^{3+} มาทดลองดังนี้ การทดลองที่หนึ่ง นำสารละลายตัวอย่าง ปริมาตร 25.00 mL มาไทเทรตกับสารละลาย EDTA 0.05083 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตร EDTA ไปเท่ากับ 16.06 mL ส่วนการทดลองที่สอง นำสารละลายตัวอย่างปริมาตร 25.00 mL ทำปฏิกิริยากับ NaF เพื่อให้ Fe^{3+} เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนที่เสถียรกับ F^- จากนั้นนำไปไทเทรตกับสารละลาย EDTA 0.05083 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตร EDTA ไปเท่ากับ 5.43 mL จงคำนวณความเข้มข้นของ Cu^{2+} และ Fe^{3+} ในสารละลายตัวอย่างในหน่วย mg/L
- นำสารละลายตัวอย่างที่มี Ca^{2+} และ Mg^{2+} ปริมาตร 50.00 mL มาปรับ pH เท่ากับ 10 แล้วนำไปไทเทรตกับสารละลาย EDTA 0.04865 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตร EDTA ไปเท่ากับ 44.27 mL และนำสารละลายตัวอย่างเดียวกันปริมาตร 50.00 mL มาเติม NaOH จนเป็นเบสเพื่อทำให้ Mg^{2+} เกิดเป็นตะกอน $Mg(OH)_2$ จากนั้นไทเทรตกับสารละลาย EDTA 0.04865 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตร EDTA ไปเท่ากับ 34.26 mL จงคำนวณปริมาณ Ca^{2+} และ Mg^{2+} ในสารละลายตัวอย่างในหน่วย mg/L

เอกสารอ้างอิง

- ชูติมา ศรีวิบูลย์. (2556). *เคมีวิเคราะห์ 1*. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ. 2563. *เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ*. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Christian, G.D., Dasgupta, P.K., & Schug, K.A. (2014). *Analytical Chemistry* (7th ed.). John Wiley & Sons.
- Complexometric Titration*. (2009, February 23). Titrations.info.
<http://www.titrations.info/complexometric-titration>
- Ham, B.M., & Ma-Ham, A. (2016). *Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician's Toolkit*. John Wiley & Sons.
- Harvey, D. (2019). *Analytical Chemistry 2.1*. <https://chem.libretexts.org>
- Kozak, J. & Townshend, A. (2019). Titrimetry; Overview. *Encyclopedia of Analytical Science*, 3rd ed., p. 111-120.
- Petrucci, R.H., Herring, F.G., Madura, J.D., & Bissonnette, C. (2016). *General Chemistry: Principles and Modern Applications* (11th ed.). Pearson.
- Sinex, S.A. (2007, August 1). *EDTA - A Molecule with a Complex Story*.
<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/edta/edtah.htm>
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., & Crouch, S.R. (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (9th ed.). Brooks/Cole Publishing.